

*На правах рукописи*



**ПУПКОВА Юлия Олеговна**

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ И  
ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ  
КИСЛОТАМИ**

Специальность: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород –2021

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии Химического факультета Института естественных и точных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет)»

Научный руководитель: **Шарутина Ольга Константиновна**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии химического факультета Института естественных и точных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет)».

Официальные оппоненты: **Яхваров Дмитрий Григорьевич**, доктор химических наук, профессор РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. Обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр РАН», лаборатория металлоорганических и координационных соединений, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией.

**Салин Алексей Валерьевич**, кандидат химических наук, Казанский Федеральный университет, доцент кафедры элементоорганических и высокомолекулярных соединений Химического института им. А.М. Бутлерова.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (г. Владивосток).

Защита диссертации состоится «30» июня 2021 г. в 14<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета Д 999.130.02 по химическим наукам при ФГАУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23., корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/> и в фундаментальной библиотеке ФГАУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

А.В. Гуцин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Интерес к органическим соединениям сурьмы(V) в последние годы неуклонно возрастает в связи с расширением областей их практического использования. Наиболее распространенными сурьмаорганическими соединениями являются карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы, с большинством из которых удобно работать, поскольку они устойчивы на воздухе, не гидролизуются, хорошо растворяются в распространенных органических растворителях, методики их синтеза доступны и эффективны. Известно, что сурьмаорганические производные не-предельных карбоновых кислот могут быть использованы в синтезе высокомолекулярных соединений в качестве компонентов иницирующей системы и сомономеров. Показано, что карбоксилаты тетра- и триарилсурьмы проявляют себя как селективные катализаторы в синтезе различных классов органических соединений, в частности для создания связей O–C, N–C, P–C. Кроме того, дикарбоксилаты триарилсурьмы проявляют фотокаталитическую активность и могут быть использованы в решении проблемы загрязнения окружающей среды органическими соединениями. Также они перспективны для применения в медицине и фармакологии благодаря антилейшманиозной и противоопухолевой активности, установленной на различных клеточных линиях.

В данной работе впервые обсуждаются особенности взаимодействия пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами. Данные реакции представляют интерес, поскольку могут приводить к образованию продуктов различного строения в зависимости от подвижности атомов водорода в функциональных группах, что позволит расширить спектр практически значимых свойств сурьмаорганических соединений.

**Цель работы** – исследование реакций пента- и триарилсурьмы с полифункциональными карбоновыми кислотами и установление строения синтезированных соединений.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- изучение реакций триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами;
- исследование взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми и гидроксibenзойными кислотами;
- изучение реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами;
- идентификация полученных соединений (температура плавления, ИК-, ЯМР-спектр) и установление структуры методом рентгеноструктурного анализа (РСА);
- оценка фотокаталитической активности некоторых соединений по отношению к разложению красителя метиленового синего.

**Научная новизна работы и практическая ценность** заключается в следующем:

- впервые изучены реакции трифенил-, три-*пара*-толил, три-*мета*-толил-, *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с дигидроксibenзойными кислотами в присутствии пероксида водорода и обнаружено, что строение продуктов реакций окислительного присоединения зависит как от природы арильного радикала при атоме сурьмы, так и от строения кислоты;

- впервые исследованы реакции пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной и 3,5-динитросалициловой кислотами и показано, что в зависимости от ряда факторов могут быть получены моно-и биядерные производные сурьмы;
- обнаружено, что строение продукта реакции пентафенилсурьмы и 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами зависит от расположения гидроксильных групп в бензольном кольце относительно друг друга;
- установлено, что взаимодействие пентафенилсурьмы с рядом дикарбоновых кислот в ароматических растворителях приводит к образованию карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) вне зависимости от мольного соотношения реагентов;
- найдено, что в результате реакций пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и 1,2-карборанилдикарбоновой кислотами происходит декарбоксилирование одной из карбоксильных групп с образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы;
- впервые синтезированы два соединения, содержащих четыре фрагмента  $\text{Ph}_4\text{Sb}$ , по реакциям сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом и пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой;
- показано, что в продуктах реакций пентафенилсурьмы с карбоновыми кислотами, содержащими пиридиновый или пиримидиновый цикл, имеется дополнительная координация атома сурьмы с атомом азота гетероцикла, в результате чего координационное число атома сурьмы повышается до 6;
- найдено, что продукты реакций окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами и реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами проявляют фотокаталитическую активность по отношению к разложению красителя метиленового синего; большинство исследуемых соединений пригодны для повторного использования в течение нескольких циклов фотодеструкции;
- синтезированы 36 неизвестных ранее сурьмаорганических соединения, структура которых установлена методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и РСА.

#### **На защиту выносятся следующие положения**

- реакции дигидроксибензойных кислот с триарилсурьмой в присутствии пероксида водорода;
- особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с дикарбоновыми, гидроксibenзойными и гетероциклическими кислотами;
- строение сурьмаорганических производных полифункциональных карбоновых кислот;
- фотокаталитическая активность сурьмаорганических соединений по отношению к разложению метиленового синего.

#### **Личный вклад автора**

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы (синтез соединений, ИК-спектры, УФ-спектроскопия, фотокатализ) выполнены лично автором. Постановка задач, интерпретация полученных данных, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Экспериментальная часть – РСА проведен д.х.н. В.В. Шарутиным (Челябинск), ЯМР-исследования выполнены к.х.н. Ельцовым О.С. (Екатеринбург), DFT-расчеты выполнены д.х.н. Пискуновым А.В. (Нижний Новгород).

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены на 8 российских и международных конференций:

- X Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург 26–30 сентября 2016;
- XIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 25–28 апреля 2017 г, г. Томск (диплом I степени);
- 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2018», 10–13 апреля 2018 г, г. Минск, Беларусь;
- IX Национальная кристаллохимическая конференция, 3–8 июня 2018 г, г. Суздаль;
- Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», 6–9 ноября 2018 г, г. Казань;
- XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019 г, г. Санкт-Петербург;
- Международная научная конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», 18–22 ноября 2019 г, г. Москва;
- Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», 11–13 ноября 2020 г, г. Казань.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликованы 19 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, из них 17 – в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и 9 – в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 193 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста и включает 4 таблицы и 43 рисунка.

### **Соответствие паспорту специальности**

Выполненное исследование и полученные результаты соответствуют пунктам:

1. Синтез, выделение и очистка новых соединений.
  2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений.
  6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».
- паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

**Работа выполнена** при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90061).

**Благодарности** автор выражает глубочайшую признательность научному руководителю д.х.н., профессору **О.К. Шарутиной** за помощь при планировании исследований, подготовке публикаций и темы диссертации, **В.В. Шарутину** за проведение рентгеноструктурных исследований, **Е.И Данилиной** за консультации при подготовке публикаций на английском языке, **А.В. Булановой** за по-

мощь в выполнении фотокаталитических исследований, О.С. Ельцову за выполнение ЯМР-исследований, А.В. Пискунову за проведение квантово-химических расчетов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** сформулированы актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи, научная и практическая значимость, выбор объектов и методов исследования, основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** представляет собой литературный обзор, в котором проанализированы публикации, связанные с описанием реакций три- и пентаарилсурьмы (галогенидов и дигалогенидов тетра- и триарилсурьмы) с полифункциональными соединениями и особенностями строения образующихся продуктов. Вторая часть литературного обзора посвящена применению арильных соединений сурьмы(V), которое определяет их практическую значимость.

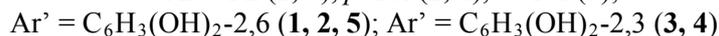
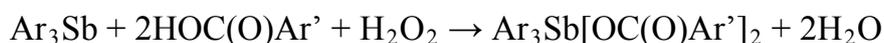
В **экспериментальной части** приведены методики синтеза, данные ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа синтезированных соединений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Реакции окислительного присоединения триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами

Как следует из литературного обзора, реакции окислительного присоединения триарилных соединений сурьмы изучены достаточно хорошо, но существуют отдельные реагенты, поведение которых в таких реакциях практически не исследовано. К ним относятся органические соединения с функциональными группами, содержащими атомы водорода с различной подвижностью.

Нами изучены реакции трифенил-, три-(*мета*-толил)- и три-(*пара*-толил)сурьмы с 2,3- и 2,6-дигидроксibenзойными кислотами в диэтиловом эфире в присутствии пероксида водорода и установлено, что они протекают с участием только карбоксильной группы вне зависимости от мольного соотношения реагентов (1:1:1 или 1:2:1). Продуктами реакций являются дикарбоксилаты триарилсурьмы, температуры плавления и выходы которых приведены в таблице 1.



Теоретически реакция триарилсурьмы с 2,3-дигидроксibenзойной кислотой может протекать с образованием производного пирокатехина. Однако, согласно расчетам методом DFT (теория функционала плотности), энергия образования *бис*(2,3-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы (**3**), например, составляет  $-70.2$  ккал/моль, в то время как аналогичное значение для производного пирокатехина равно  $-51.1$  ккал/моль. Можно предположить, что образование соединения **3** термодинамически более выгодно по причине сохранения в его молекуле

системы водородных связей C=O...O–H, как и в структуре 2,3-дигидроксибензойной кислоты, которые разрушились бы при участии в реакции гидроксильных групп.

Таблица 1 – Температуры плавления и выходы соединений 1–5

| № соединения | Температура плавления, °С | Выход, % |
|--------------|---------------------------|----------|
| <b>1</b>     | 201                       | 77       |
| <b>2</b>     | 178                       | 71       |
| <b>3</b>     | 174                       | 69       |
| <b>4</b>     | 143                       | 63       |
| <b>5</b>     | 181                       | 81       |

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в соединениях 1–5 имеют мало искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рис. 1), о чем свидетельствует выход атома сурьмы из экваториальной плоскости, не превышающий 0.022 Å и суммы углов в экваториальной плоскости, которые близки к 360°. Систематических закономерностей в изменении геометрических параметров молекул с различными заместителями при атоме сурьмы не выявлено.

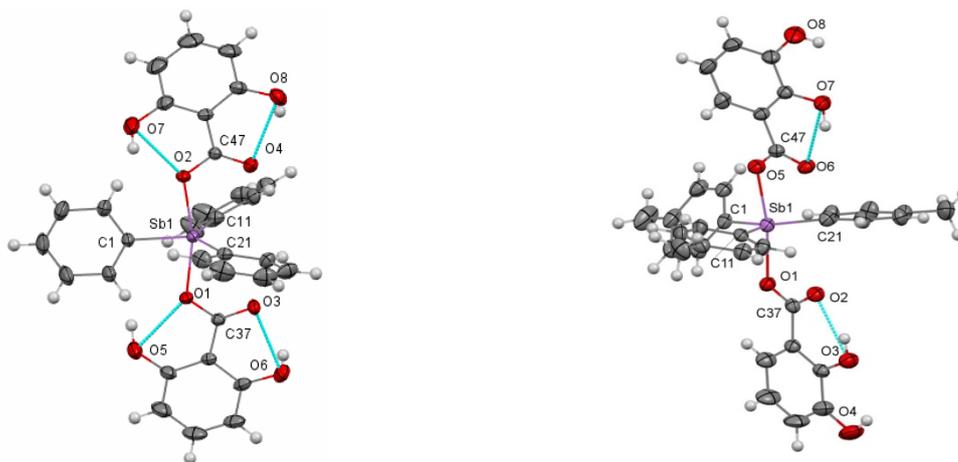
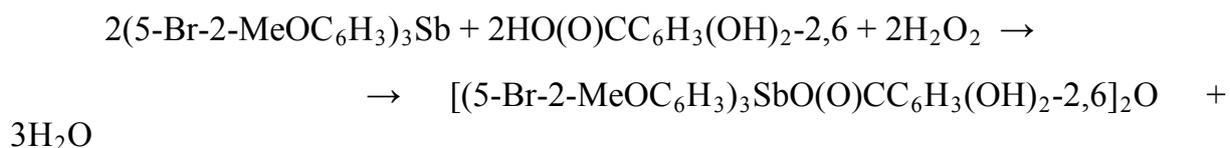


Рисунок 1 – Молекулярные структуры соединений 1 и 4

При взаимодействии *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с 2,6-дигидроксибензойной кислотой было получено биядерное сурьмаорганическое соединение –  $\mu_2$ -оксо-бис[(2,6-дигидроксибензоато)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьма] (6) с мостиковым атомом кислорода (рис. 2), вместо ожидаемого дикарбоксилата триарилсурьмы.



**6: 68 %, 192 °С (с разл.)**

Возможная причина образования продукта иного строения – стерические затруднения, создаваемые заместителями в арильных радикалах.

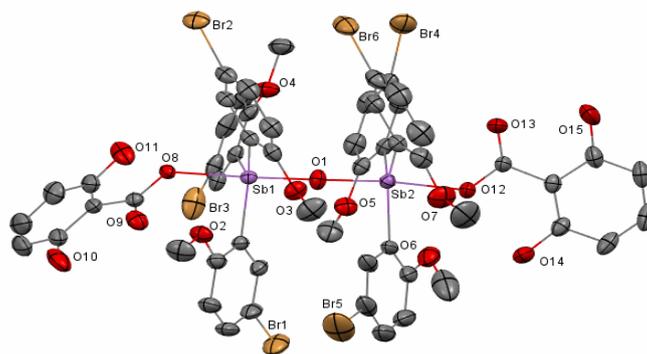
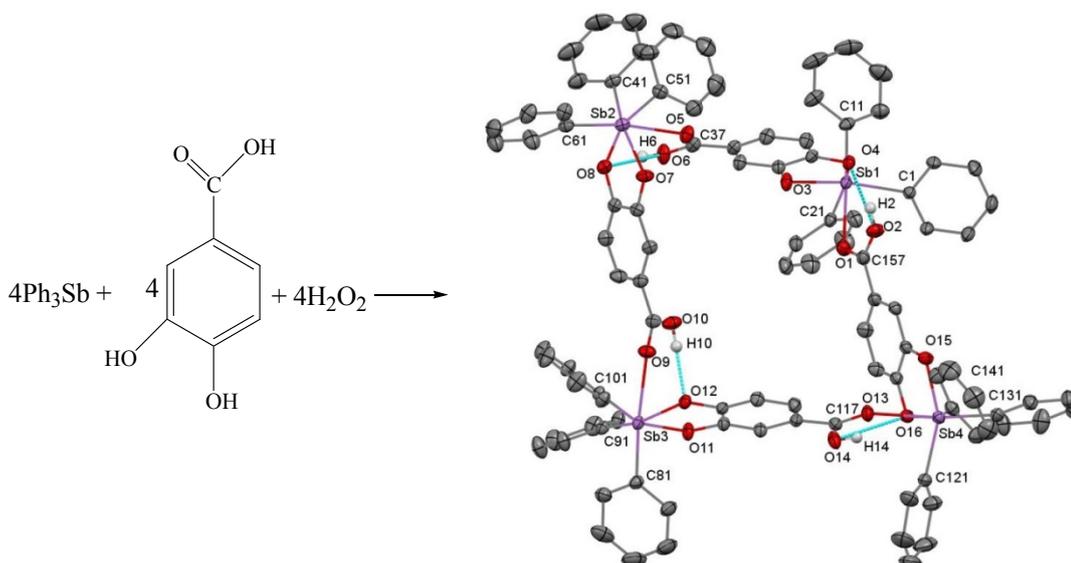


Рисунок 2 – Молекулярная структура соединения **6**

Атомы сурьмы в соединении **6** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных позициях. Угол  $\text{Sb}(1)\text{O}(1)\text{Sb}(2)$  составляет  $178.1(2)^\circ$ , Длины связей  $\text{Sb}(1,2)\text{--O}(1)$  ( $1.925(4)$  и  $1.936(4)$  Å) значительно короче связей  $\text{Sb}(1,2)\text{--O}(8,12)$ , которые составляют  $2.263(4)$  и  $2.214(4)$  Å

3,4-Дигидроксibenзойная кислота в реакции с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода независимо от мольного соотношения (1:1:1 или 1:2:1) в растворе диэтилового эфира реагирует как дигидроксibenзол с образованием тетраядерного макроцикла *тетракис*( $\mu_2$ -4-карбоксихирокатехolato- $\text{O},\text{O}'$ )-*тетракис*-[трифенилсурьмы(V)] (**7**).



**7: 71 %, 145 °C (с разл.)**

Наличие карбоксильной группы в кислоте предполагало образование, в первую очередь, *бис*(3,4-дигидроксibenзоата) трифенилсурьмы, как и в предыдущих реакциях. С другой стороны, реакция трифенилсурьмы с 3,4-дигидроксibenзойной кислотой теоретически может протекать с образованием

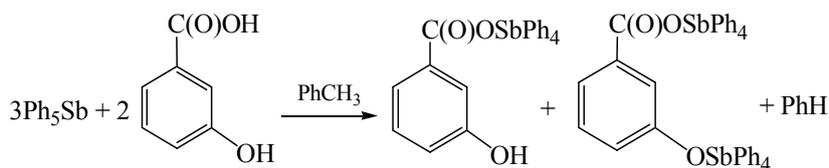
мономерного (3-карбоксихирокатехолато- $O,O'$ )трифенилсурьмы(V). Для теоретического обоснования строения полученного продукта были проведены расчеты энергий образования соответствующих соединений. Согласно DFT-расчетам, энергии образования мономерного пирокатехолата и дикарбоксилата трифенилсурьмы очень близки ( $-58.6$  и  $-56.8$  ккал/моль соответственно). Однако образование макроцикла **7** является наиболее энергетически выгодным ( $-71.8$  ккал/моль), поскольку при тетрамеризации мономерного пирокатехолата образуется сразу две связи – водородная и координационная  $Sb \cdots O=C$ , что обеспечивает существенное понижение энергии ( $\Delta E=13$  ккал/моль).

По данным РСА, в макроцикле **7** лиганд координирует на атом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода ( $Sb-O$   $2.023(2)$ – $2.117(2)$  Å), образуя хелатный цикл, а на соседний атом сурьмы атомом кислорода карбонильной группы ( $Sb \cdots O=C$   $2.489(3)$ – $2.536(3)$  Å). Атомы  $Sb(1-4)$  имеют искаженную октаэдрическую координацию с окружением  $[O_3C_3]$ .

### Реакции дефенилирования пентафенилсурьмы гидроксикислотами

Реакции пентафенилсурьмы с соединениями, содержащими различные функциональные группы, могут служить своеобразным показателем подвижности атомов водорода в этих группах.

Нами установлено, что строение продукта реакции пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой зависит от условий её проведения: взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной кислотой (2:1 мольн., толуол,  $100$  °С, 1 ч.) протекает с образованием двух продуктов: 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы, которые кристаллизуются совместно (**8**) (70 %,  $148$  °С (с разложением)).



При проведении реакции при комнатной температуре в диоксане (1:1 мольн.) замещается атом водорода только в карбоксильной группе с образованием 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы  $Ph_4SbOC(O)C_6H_4OH-3$  (сольват с диоксаном) (**9**). При продолжительном нагревании реакционной смеси (2:1 мол.) удалось выделить 3-тетрафенилстибоксibenзоат тетрафенилсурьмы  $Ph_4SbOC(O)C_6H_4OSbPh_4-3$  (**10**). Получение аддукта **8** свидетельствует о ступенчатом характере замещения атомов водорода в 3-гидроксibenзойной кислоте.

По данным РСА, в кристалле **8**  $Ph_4SbOC(O)C_6H_4OH-3 \cdot Ph_4SbOC(O)C_6H_4OSbPh_4-3 \cdot PhCH_3$  (рис. 3). Атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию, искаженную в различной степени. Геометрические параметры соответствующих молекул в **8**, **9**, **10** различаются между собой незначительно.

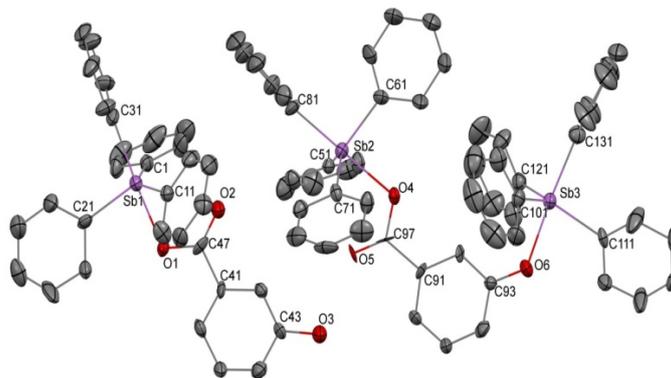


Рисунок 3 – Молекулярная структура соединения **8**

3,5-Динитросалициловая кислота взаимодействует с пентафенилсурьмой с участием гидроксильной и карбоксильной группы с образованием ионного комплекса – 3,5-динитросалицилато-О,О'-тетрафенилстиботат тетрафенилстибония (**11**), в анионе которого присутствует шестичленный металлоцикл (рис. 4).

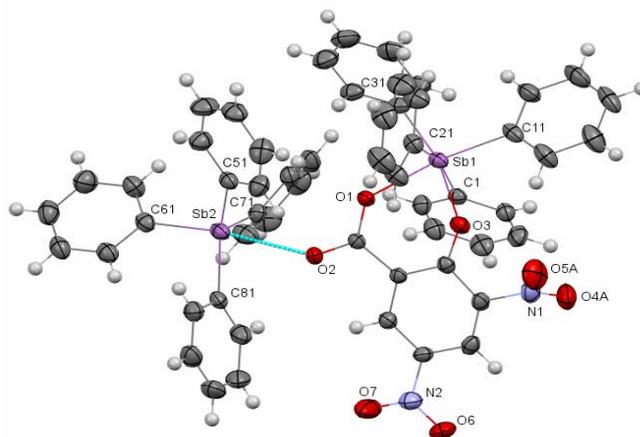
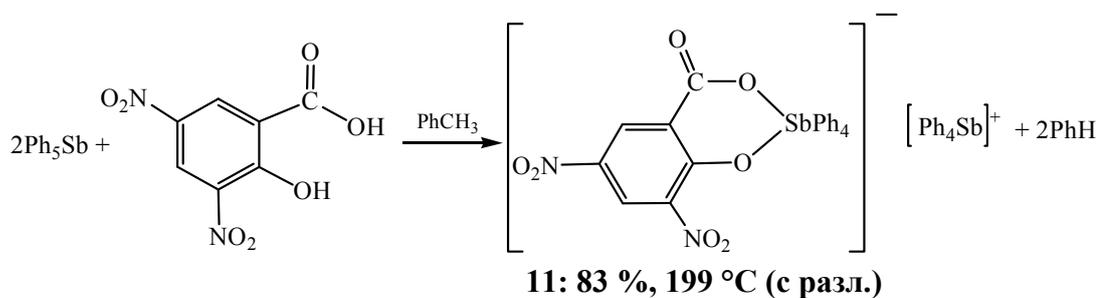
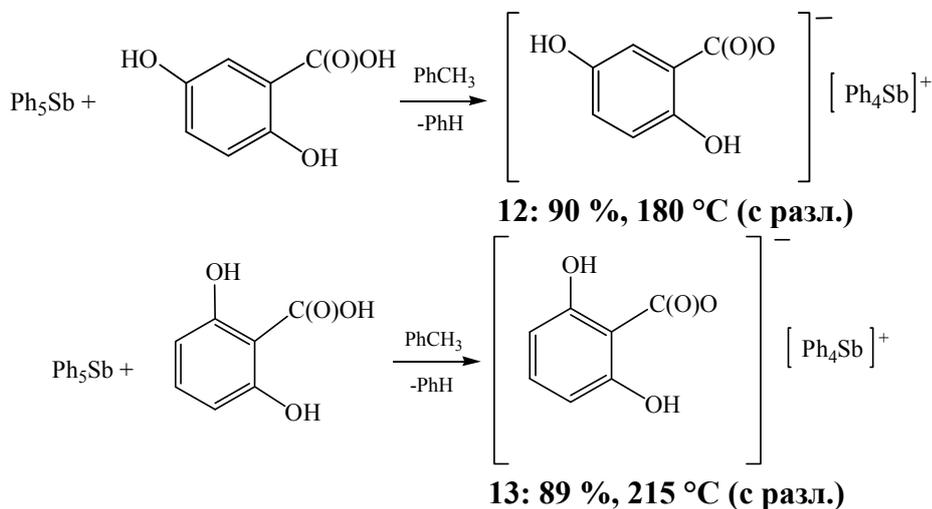


Рисунок 4 – Молекулярная структура соединения **11**

В молекуле **11** атом Sb(1) имеет искаженную октаэдрическую координацию, в то время как координация атома Sb(2) может быть рассмотрена как искаженная тетраэдрическая. В экваториальной плоскости Sb(1) находятся два атома кислорода и два атома углерода фенильных лигандов, другие два атома углерода фенильных лигандов расположены в аксиальных позициях. Интересно отметить, что лиганд координирует на атом сурьмы практически симметрично, несмотря

на различную природу функциональных групп (расстояния Sb(1)–O(1,2), равны 2.240(4), 2.200(4) Å). Искажение тетраэдра [Ph<sub>4</sub>Sb]<sup>+</sup> обусловлено наличием контакта Sb(2)···O=C (2.691(5) Å).

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-дигидроксибензойной кислотами протекает только по карбоксильной группе, гидроксильные группы остаются инертными. Продуктами реакции являются 2,5- и 2,6-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы (**12** и **13** соответственно).



Соединение **13** также было синтезировано нами по реакции перераспределения радикалов взаимодействием *бис*(2,6-дигидроксибензоата) трифенилсурьмы с пентафенилсурьмой при мольном соотношении 1:1 в бензоле при комнатной температуре с выходом 85 %:

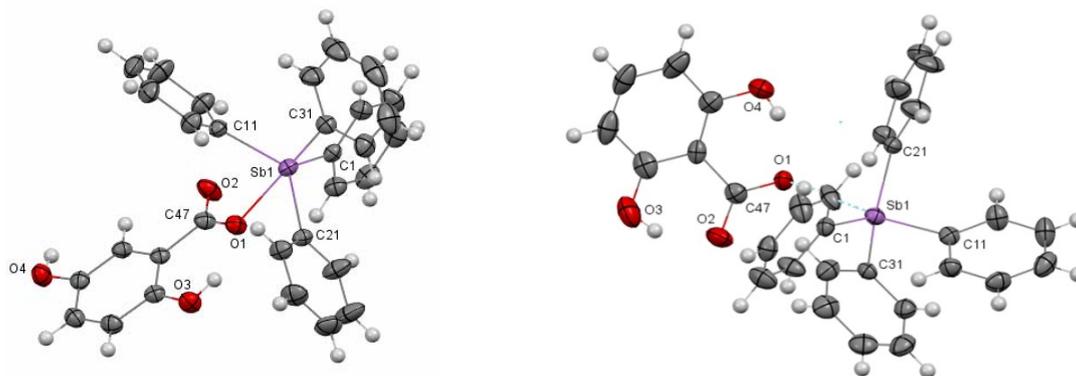
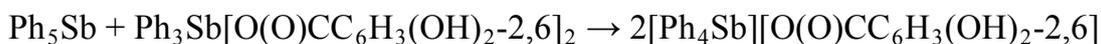
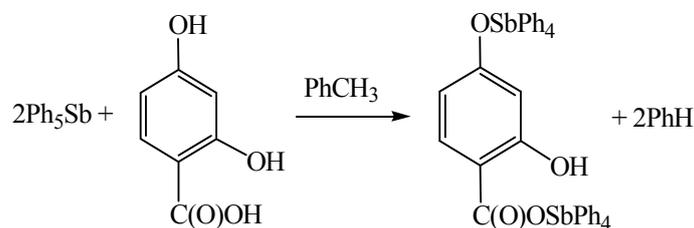


Рисунок 5 – Молекулярные структуры соединений **12** и **13**

Согласно данным РСА, кристаллы **12** и **13** сформированы из катионов [Ph<sub>4</sub>Sb]<sup>+</sup> и карбоксилат-анионов, образующих тесные ионные пары (рис. 5). Тетраэдрическая координация атомов сурьмы сильно искажена по причине их контакта с атомом кислорода и может быть рассмотрена как промежуточная между тригонально-бипирамидальной и тетраэдрической. Расстояния Sb(1)···O(1) составляют 2.455(4) (**12**), 2.601(3) Å (**13**).

2,4-Дигидроксибензойная кислота в реакции с пентафенилсурьмой в толуоле проявляет себя как бифункциональное соединение: в реакции участвует карбоксильная группа и гидроксильная группа в *para*-положении с образованием 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы **15**:



**15:93 %**, 231 °C (с разл.)

Следует отметить, что строение продукта не зависело от мольного соотношения реагентов, и даже при избытке пентафенилсурьмы (3:1 мольн.) не происходило замещения атома водорода на фрагмент  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  в гидроксильной группе, находящейся в *ortho*-положении. Вероятно, это обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и карбонильным атомом кислорода, а так же стерическими затруднениями. Также не удалось выделить 2,4-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы, даже при избытке кислоты, т.е. заместить атом водорода на фрагмент  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  только в карбоксильной группе, что связано, очевидно, с высокой подвижностью атома водорода в *para*-гидроксильной группе.

По данным РСА, в **15** атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рисунок 6). В экваториальных положениях находятся три фенильных лиганда, в аксиальных – четвертый фенильный и мостиковый карбоксилатный лиганд, связанный через гидроксильный (на Sb(1)) или карбоксильный (на Sb(2)) атомы кислорода (расстояния Sb(1,2)–O(1,2) составляют 2.245(3) и 2.254(3) Å).

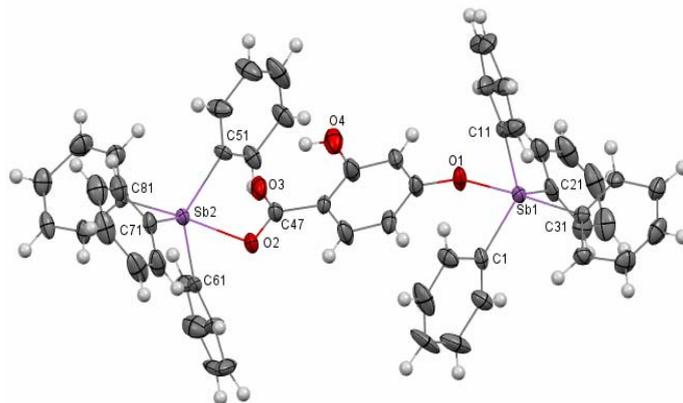
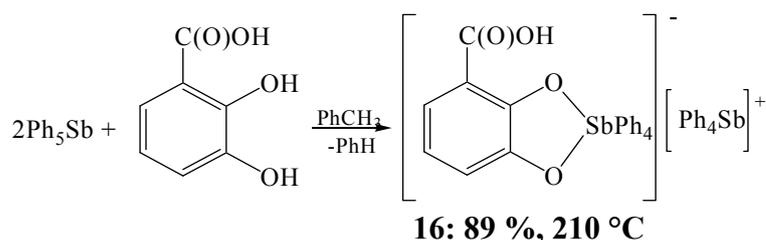


Рисунок 6 – Молекулярная структура соединения **15**

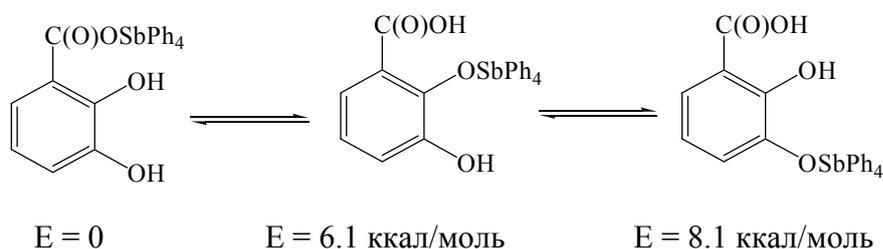
2,3-Дигидроксибензойная кислота в реакции с пентафенилсурьмой проявляет свойства дигидроксибензола, карбоксильная группа не принимает участия в реакции даже при избытке пентафенилсурьмы и длительном кипячении в толуоле. В результате реакции образуется ионный комплекс – 2-

карбоксихирокатехолатотетрафенилстиботат тетрафенилстибония (**16**), в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл.



Теоретически продуктами взаимодействия пентафенилсурьмы с 2,3-дигидроксибензойной кислотой могут быть 2,3-дигидроксибензоат тетрафенилсурьмы, пирокатехолат и бис(2,3-дигидроксибензоат) трифенилсурьмы. Согласно расчетам энергии образования соответствующих соединений составляют  $-34.8$  ккал/моль,  $-42.4$  ккал/моль и  $-61.5$  ккал/моль. Однако, согласно DFT-расчетам, получение продукта **16** является термодинамически выгодным ( $\Delta E = -61$  ккал/моль) и контролируется кинетически, поскольку дефенилирование первой фенильной группы от пентафенилсурьмы происходит гораздо легче, чем второй, отрыв которой требует более жестких условий. Поэтому дикарбоксилат трифенилсурьмы не был выделен. Высокая энергия образования 2,3-дигидроксибензоата тетрафенилсурьмы не позволила выделить его из реакционной смеси даже при избытке кислоты и мягких условиях реакции.

Предполагается, что реакция начинается с замещения атома водорода именно в карбоксильной группе: данный продукт является наиболее энергетически выгодным среди трех возможных, но разница в энергии образования небольшая, что легко преодолевается в условиях нагревания в толуоле. Затем изомеры могут снова взаимодействовать с пентафенилсурьмой и продукт реакции перегруппировывается в наименее стерически загруженную форму (соединение **16**), выделенную нами. Повышению устойчивости структуры **16** способствует координация атома сурьмы в катионе  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  карбонильным кислородом.



Согласно данным РСА, координационный полиэдр атома сурьмы Sb(1) может быть рассмотрен как искаженный октаэдр (рис. 7). Экваториальная плоскость сформирована из двух атомов кислорода и двух атомов углерода фенильных лигандов. Другие два атома углерода фенильных лигандов расположены в аксиальных позициях.

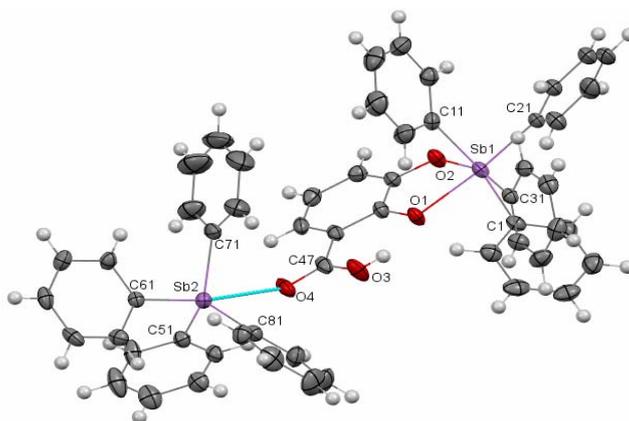


Рисунок 7 – Молекулярная структура соединения **16**

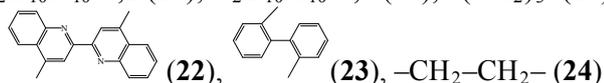
Расстояния Sb(1)–O(1), Sb(1)–O(2) равны 2.219(3), 2.128(3) Å. Атом сурьмы Sb(2) имеет сильно искаженную тетраэдрическую координацию. Длины связей Sb(2)–C лежат в интервале 2.093(4)–2.123(4) Å. Искажение тетраэдрической координации атома сурьмы Sb(2) обусловлено координацией на карбонильный атом кислорода: расстояние Sb(2)···O(4) равно 2.691(4) Å.

### Реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами

Установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами с различным строением органического радикала в растворе толуола или бензола при мольном соотношении реагентов 2:1 атомы водорода замещались на фрагмент Ph<sub>4</sub>Sb в двух карбоксильных группах с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) (**17–24**) вне зависимости от мольного соотношения компонентов.



R=  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  (**17**); C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-1,2 (**18**); C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-1,7 (**19**),  $-(\text{CH}_2)_3-$  (**20**), *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (**21**),



По аналогичной реакции нами был получен оксалат *бис*(тетрафенилсурьмы) (сольват с диоксаном) (**25**). Температуры плавления и выходы соединений **17–25** приведены в таблице 2.

Карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы) представляют собой бесцветные кристаллы, растворимые в толуоле, бензоле, хлороформе, изопропиловом и этиловом спирте, устойчивые на воздухе и в большинстве случаев плавящиеся с разложением. Соединение **21** было выделено в форме сольвата с бензолом.

Главной особенностью строения синтезированных соединений является различная асимметрия координации карбоксилатных лигандов (рис. 8, 9).

Таблица 2 – Температуры плавления и выходы соединений **17–25**

| № соединения | Температура плавления, °С | Выход, % |
|--------------|---------------------------|----------|
| <b>17</b>    | 178                       | 90       |
| <b>18</b>    | 157 (с разл.)             | 87       |
| <b>19</b>    | 219 (с разл.)             | 88       |
| <b>20</b>    | 166 (с разл.)             | 78       |
| <b>21</b>    | 201 (с разл.)             | 75       |
| <b>22</b>    | 173                       | 71       |
| <b>23</b>    | 242                       | 70       |
| <b>24</b>    | 197                       | 92       |
| <b>25</b>    | 236 (с разл.)             | 78       |

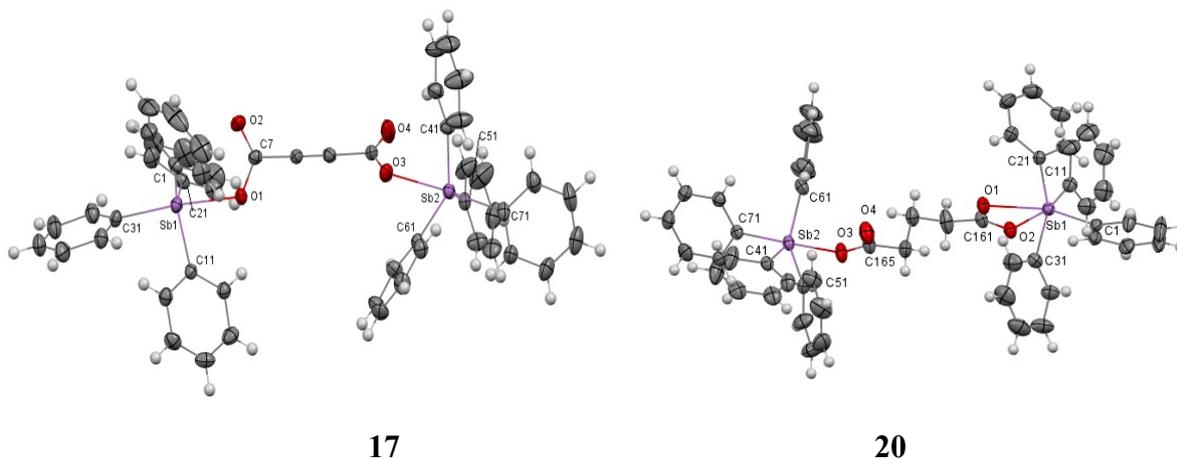


Рисунок 8 – Молекулярные структуры соединений **17** и **20**

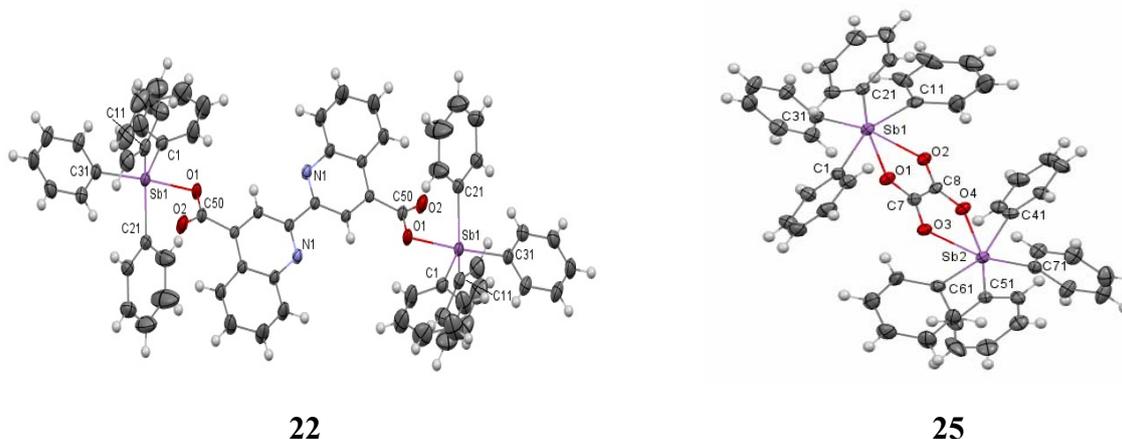
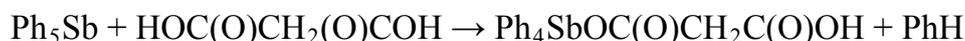


Рисунок 9 – Молекулярные структуры соединений **22** и **25**

Так, в соединениях **17–19**, **21–23** обе карбоксильных группы проявляют монодентатный характер связывания. Атомы сурьмы в **17–19**, **21–23** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Особенностью строения соединения **20** является наблюдаемые различия в координации карбоксильных групп: атом Sb(2) имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, в то время как координация атома Sb(1) может быть рассмотрена как октаэдрическая. Атомы сурьмы в **24** и **25** имеют искаженную октаэдрическую координацию за счет бидентатного связывания карбоксилатного лиганда. Моле-

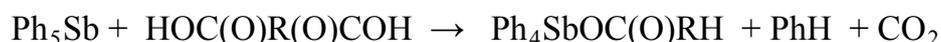
кулы **21** и **22** центросимметричны, атомы сурьмы являются структурно эквивалентными.

Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы Ph<sub>4</sub>SbOC(O)CH<sub>2</sub>C(O)OH (**26**) с высоким выходом был получен нами при комнатной температуре и замене толуола на диоксан в качестве растворителя:



**26: 92 %, 137 °C**

При проведении реакций с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами (мольное соотношение 1:1) нами обнаружено, что они сопровождаются декарбоксилированием одной из карбоксильных групп. В результате реакции были получены пропионат тетрафенилсурьмы, синтезированный ранее взаимодействием пентафенилсурьмы с пропиоловой кислотой, и карборанилкарбоксилат тетрафенилсурьмы **29**.



R = C≡C, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-1,2 (**29**)

Согласно данным РСА, тригонально-бипирамидальная координация атома сурьмы Sb(1) в **26** и **29** сильно искажена (рис. 10), как и в большинстве карбоксилатов тетраарилсурьмы. Расстояние Sb(1)–O(1) в **26** равно 2.515(1) Å, в **29** – 2.469(1) Å.

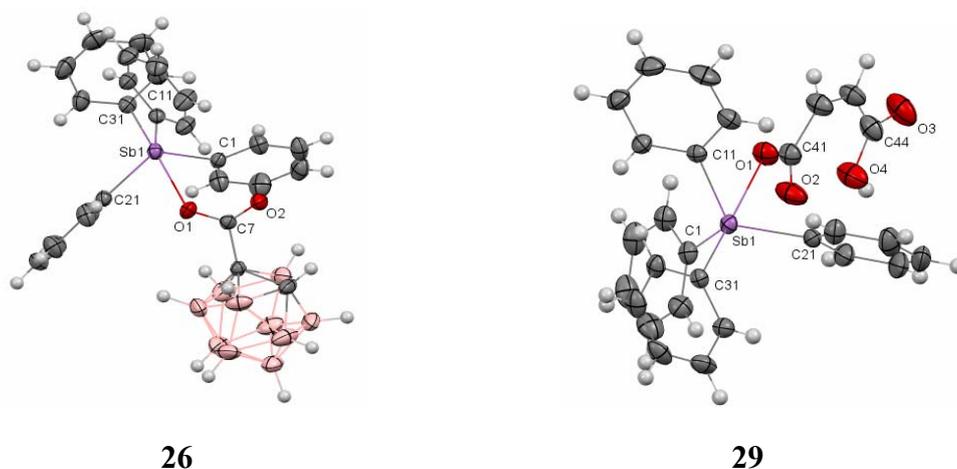
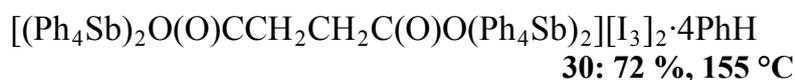
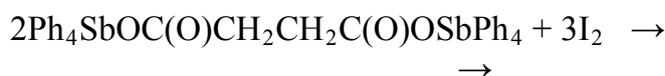


Рисунок 10 – Молекулярные структуры соединений **26** и **29**

Взаимодействием сукцината бис(тетрафенилсурьмы) с йодом нами был получен сольват трииодида [(μ<sub>4</sub>-сукцино)гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом (**30**).



В **30** сукцинат-анион координирует четыре катиона  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]$ , в качестве противоионов выступают триодид-анионы. Варьируя мольное соотношение (2:1, 1:3), мы обнаружили, что продуктом реакции всегда является одно и то же соединение, а непрореагировавшие йод или сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы) оставались в избытке и выделялись из реакционной смеси.

Согласно данным РСА, молекула **30** центросимметрична, центр симметрии лежит на связи C(8)–C(8a) (рис. 11). Каждая карбоксильная группа координирует на два атома сурьмы Sb(1,2) двух катионов  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ . Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Расстояния Sb(1)–O(1) и Sb(2)–O(2) равны соответственно 2.347(4) и 2.525(4) Å, внутримолекулярное расстояние Sb(1)⋯O(2) составляет 3.301(4) Å.

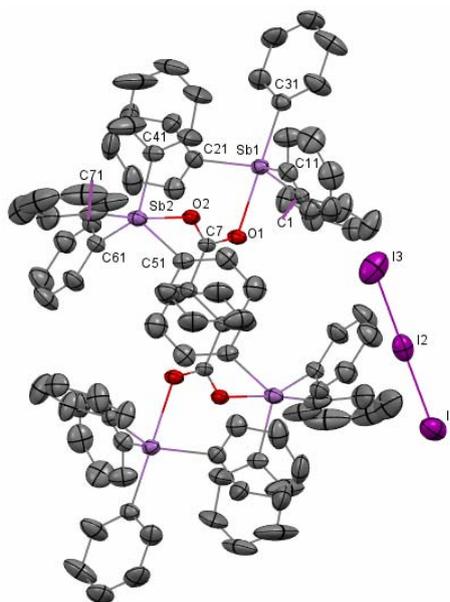
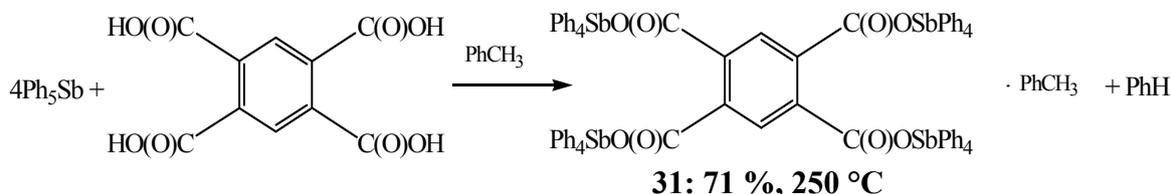


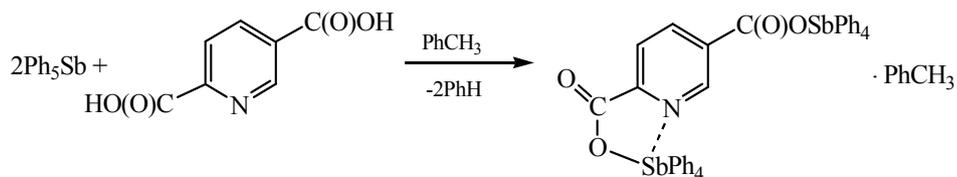
Рисунок 11 – Молекулярная структура соединения **30**

Нами была исследована реакция пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) кислотой и установлено, что взаимодействие протекает с участием четырех карбоксильных групп вне зависимости от мольного соотношения реагентов; продуктом реакции является тетраядерное соединение – 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат *тетракис*(тетрафенилсурьмы) (**31**), выделенное из реакционной смеси в виде сольвата с толуолом.



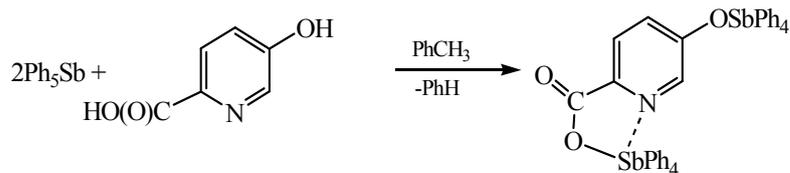
Согласно данным РСА, атомы сурьмы в молекуле **31** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных групп в аксиальных положениях (рис. 12).





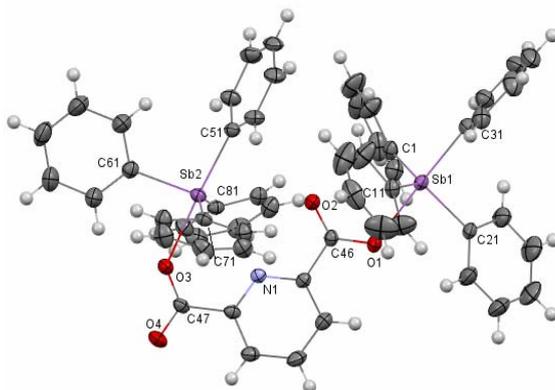
**33: 78 %, 188 °C (с разл.)**

Реакция пентафенилсурьмы с 5-гидрокси-пиридин-2-карбоновой кислотой приводит к биядерному соединению – 5-тетрафенилстибоксо-пиридин-2-карбоксилату тетрафенилсурьмы (**34**).

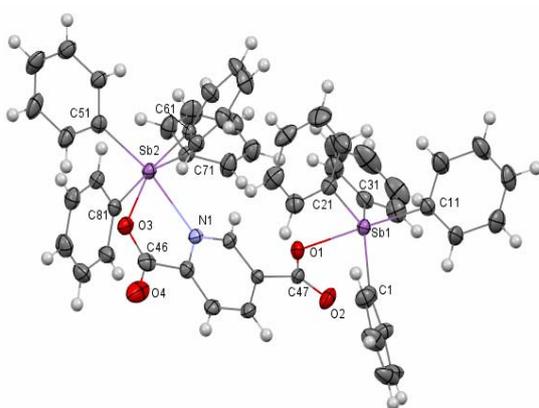


**34: 72 %, 189 °C**

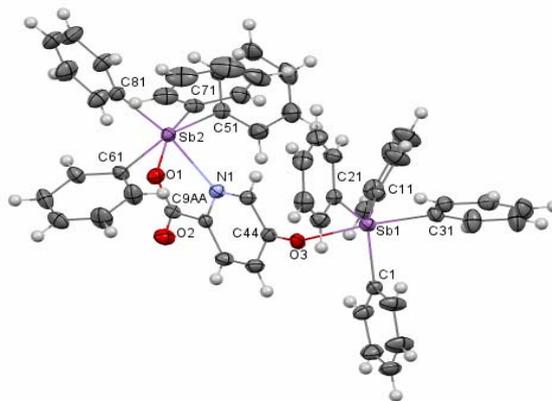
По данным РСА, карбоксилатные лиганды в молекулах **32–34** являются мостиковыми, связывающими два фрагмента  $\text{Ph}_4\text{Sb}$  (рис. 13).



**32**



**33**

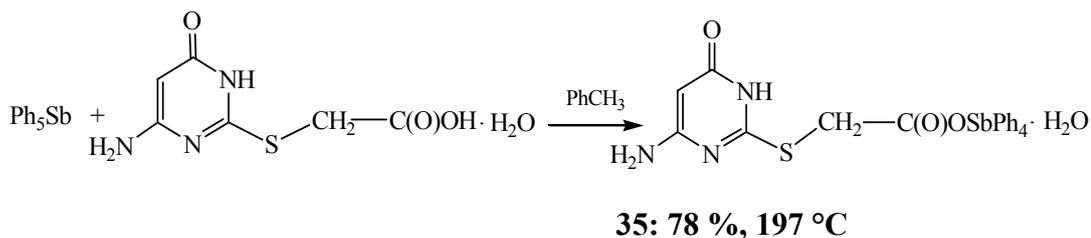


**34**

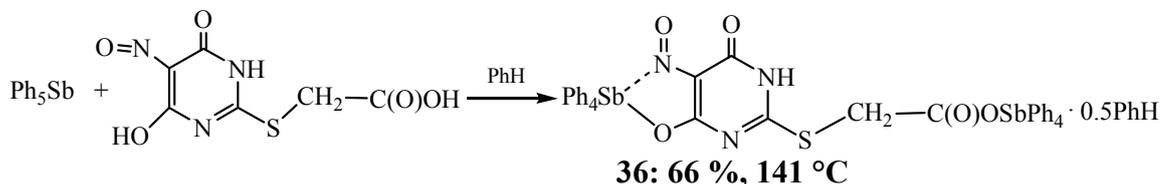
Рисунок 13 – Молекулярные структуры соединений **32–34**

В **32** оба атома сурьмы Sb(1) и Sb(2) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, типичное для карбоксилатных лигандов дополнительное внутримолекулярное взаимодействие  $Sb \cdots O=C$  слабо проявляется только с одним из атомов сурьмы (расстояние  $Sb(1) \cdots O(2)$  3.270(4) Å). При этом атом Sb(2) имеет внутримолекулярный контакт с атомом азота пиридинового кольца (расстояние  $Sb(2) \cdots N$  2.961(3) Å). Такое различие координации атомов сурьмы обеспечивается конформацией карбоксильных групп, которые развернуты относительно гетероцикла на 180°. Особенностью молекул **33** и **34** является структурная неэквивалентность атомов сурьмы, один из которых Sb(1) пента-, а другой Sb(2) гексакоординирован. Повышение координационного числа Sb(2) связано с образованием дополнительного взаимодействия  $Sb(2) \cdots N(1)$ , где N – атом азота пиридинового цикла, приводящее к формированию пятичленного металлацикла.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]уксусной кислотой в толуоле при нагревании протекает с замещением атома водорода на фрагмент  $Ph_4Sb$  только в карбоксильной группе, другие подвижные атомы водорода в молекуле остаются инертными. Продуктом реакции является гидрат 2-[(6-аминопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы (**35**).



2-[(6-Гидрокси-5-нитрозопиримидин-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]уксусная кислота реагирует с пентафенилсурьмой как бифункциональный лиганд: в реакции принимают участие карбоксильная группа и гидроксильная группа, связанная с пиримидиновым кольцом. Продуктом реакции является 2-[(5-нитрозопиримидин-6-*O*-тетрафенилстибоксо-4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетат тетрафенилсурьмы (сольват с бензолом) (**36**).



Согласно данным РСА, атом сурьмы Sb(1) в **35** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, атомы сурьмы в **36** структурно неэквивалентны: Sb(2) пентакоординирован, Sb(1) – гексакоординирован, что обусловлено дополнительным взаимодействием с атомом азота нитрозогруппы (рис. 14). Длины связей  $Sb-O$  составляют 2.253(2) Å (**35**) и 2.313(4), 2.249(4) Å (**36**),  $Sb(1)-N(1)$  2.400(5) Å (**36**).

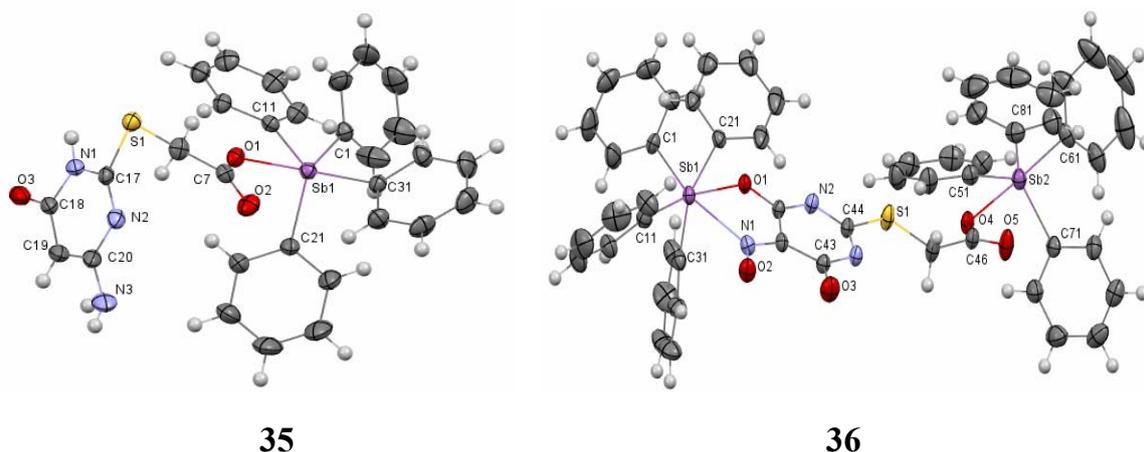


Рисунок 14 – Молекулярные структуры соединений **35** и **36**

### Фотокаталитическая активность сурьмаорганических соединений

Актуальность исследования фотокаталитической активности различных соединений и материалов заключается в необходимости решения проблемы загрязнения окружающей среды, вызванной труднорастворимыми органическими соединениями.

В продолжение исследований фотокаталитических свойств арильных производных сурьмы(V) была оценена активность соединений **1–5**, **7** и **32–36** при фотодеструкции красителя метиленового синего (МС) (методика: 50 мл водного раствора МС с концентрацией 5 мг/л, 25 мг исследуемого вещества, 25 °С, УФ-облучение, 1 час). Концентрацию раствора МС контролировали методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности пика поглощения при  $\lambda = 665$  нм.

Чтобы оценить возможность повторного использования исследуемых соединений в качестве фотокатализаторов, был изучен процесс циркулирующего (повторяющегося) фотокатализа МС в их присутствии. После 1 и 2 цикла исследуемые соединения осаждали центрифугированием, фильтровали и использовали осадок для проведения следующего цикла по аналогичной методике.

На рисунке 15 приведены примеры графиков зависимости концентрации МС от времени для трех циклов использования в присутствии некоторых соединений.

Разложение МС за один час составило 25 % (**1**), 43 % (**2**), 32 % (**3**), 43 % (**4**), 62 % (**5**, 1 цикл), 38 % (**7**). Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что соединения **1–4** и **7** проявляют фотокаталитическую активность и сохраняют её на протяжении трех циклов, при этом разложение МС оказалось эффективнее в присутствии соединений **2** и **4**. Соединение **5** является более эффективным фотокатализатором по сравнению с остальными, однако не регенируется уже после первого цикла и, соответственно, не пригодно для повторного использования.

Разложение МС в присутствии соединений **32–36** за один час составило 82 %, 65 %, 81 %, 88 %, 90 % соответственно (рис. 15). Полученные данные свидетельствуют о высокой активности соединений **32–34** и их способности к регенерации, что позволяет использовать их в течение нескольких циклов. Соединения **35**, **36** проявляют аналогичные свойства, однако после первого цикла их эф-

фektivность заметно снижается. Возможно, это связано с изменением их строения под действием УФ-излучения. Отметим, что в ИК-спектрах соединений **35** и **36** после цикла фотокатализа наблюдается исчезновение полосы поглощения карбонильной группы. Выявлено, что эффективность соединений **32–35** как катализаторов намного выше, чем **1–5** и **7**.

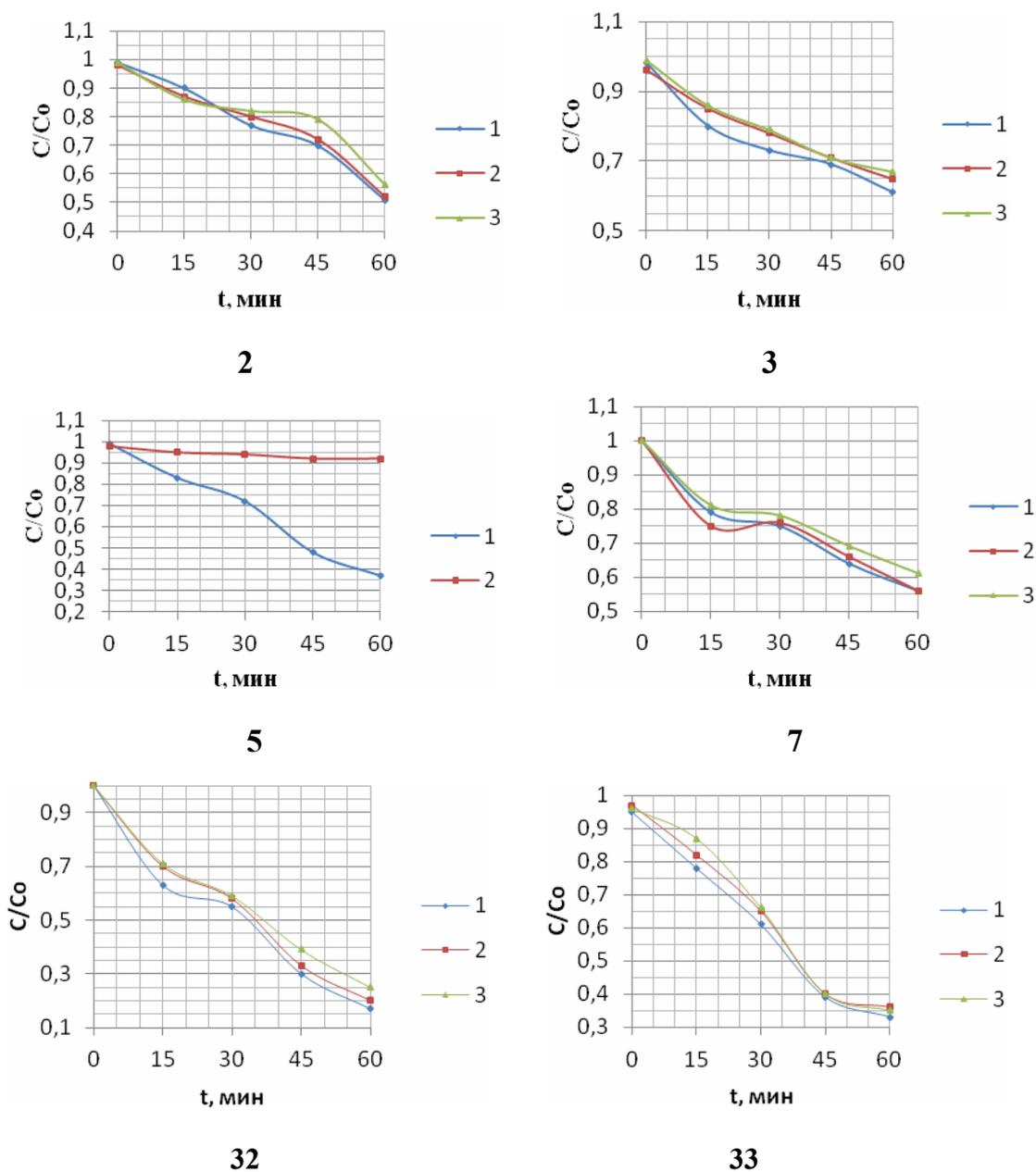


Рисунок 15 – Изменение приведенной концентрации ( $C/C_0$ ) растворов МС при УФ-облучении (200–800 нм) в присутствии соединений **2, 3, 5, 7, 32, 33** ( $C$  – текущая концентрация, мг/л,  $C_0$  – начальная концентрация 5 мг/л,  $t$  – время, мин, 1,2,3 – номера циклов)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного диссертационного исследования сформулированы следующие **выводы**:

- 1) Установлено, что 2,6- и 2,3-дигидроксибензойные кислоты взаимодействуют с триарилсурьмой в присутствии окислителя с образованием дикарбоксилатов триарилсурьмы или биядерных карбоксилаты триарилсурьмы с мостиковым атомом кислорода, в зависимости от строения арильной группы при атоме сурьмы. 3,4-Дигидроксибензойная кислота реагирует с трифенилсурьмой как замещенный пирокатехин, являющийся хелатирующим лигандом, продукт реакции тетрамеризуется за счет межмолекулярных связей  $Sb \cdots O=C$ .
- 2) Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой может протекать с образованием 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы и/или 3-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы в зависимости от условий проведения реакций. 3,5-Динитросалициловая кислота реагирует с пентафенилсурьмой только как бифункциональное соединение, давая ионный комплекс с тетрафенилстибониевым катионом и анионом, в состав которого входит пятичленный металлоцикл.
- 3) Выявлено, что главным фактором, определяющим строение продукта реакции пентафенилсурьмы с дигидроксибензойными кислотами, является расположение гидроксильных групп в бензольном кольце: с 2,5- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами образуются дигидроксибензоаты тетрафенилсурьмы; с 2,4-дигидроксибензойной кислотой – биядерный продукт, в котором лиганд является мостиковым. 2,3-Дигидроксибензойная кислота проявляет свойства дигидроксибензола с инертной карбоксильной группой, продукт реакции представляет собой ионный комплекс, в анионе которого присутствует пятичленный металлоцикл.
- 4) Показано, что строение продуктов взаимодействия пентафенилсурьмы и дикарбоновых кислот зависит от природы кислоты и мольного соотношения реагентов: как правило, реакции протекают с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы), с янтарной кислотой варьирование мольного соотношения реагентов позволяет получить как сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы), так и кислый сукцинат тетрафенилсурьмы, ацетилендикарбоновая и карборанилдикарбоновая кислоты при соотношении реагентов 1:1 декарбоксилируются одной из карбоксильных групп, давая карбоксилаты тетрафенилсурьмы. В реакции 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с пентафенилсурьмой вне зависимости от мольного соотношения участвуют четыре карбоксильные группы с образованием 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилата *тетракис*(тетрафенилсурьмы).
- 5) Найдено, что взаимодействие сукцината *бис*(тетрафенилсурьмы) с йодом в бензоле сопровождается образованием тетраядерного соединения – сольвата трииодида [ $(\mu_4$ -сукцината)-гексадекафенилтетрасурьмы] с бензолом, в котором сукцинат-анион координирует четыре тетрафенилстибониевых катиона.
- 6) Установлено, что реакции пентафенилсурьмы с гетероциклическими карбоновыми кислотами приводят к образованию соединений с различной координацией атомов сурьмы, что обусловлено, главным образом, доступностью гетероатома (атома N) в остатке кислоты для образования связи  $Sb \cdots N$ .

7) Продукты реакций окислительного присоединения, а также продукты реакций пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами проявляют фотокаталитическую активность при разложении красителя метиленового синего, большинство из них пригодны для повторного использования.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(дигидроксibenзоатов) триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова**<sup>1</sup>, А.С. Фоминых // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 1. – С. 136–142.

2. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of a new tetranuclear macrocyclic antimony(v) complex / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, **Y.O. Gubanova**, A.S. Fominykh, O.S. Eltsov // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, № 6. – P. 97–99.

3. Шарутин, В.В. Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с бифункциональными кислотами. Строение глутарата *бис*(тетрафенилсурьмы), сольвата 1,4-циклогександикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с бензолом, сольвата 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с диоксаном и аддукта 3-гидроксibenзоата тетрафенилсурьмы с 3-тетрафенилстибоксibenзоатом тетрафенилсурьмы и толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова**, О.С. Ельцов // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 957–964.

4. **Губанова, Ю.О.** Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с 3-гидроксibenзойной и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотами / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 12. – С. 1927–1932.

5. Sharutin, V.V. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, **Yu.O. Gubanova**, O.S. Eltsov // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 494. – P. 211–215.

6. **Губанова, Ю.О.** Методы синтеза сурьмаорганических производных дикарбоновых и гидроксикислот. Молекулярная структура бицинохонината *бис*(тетрафенилсурьмы) / Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 84–92.

7. Шарутина, О.К. Реакции пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами / О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова**, А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 68–76.

8. Губанова, Ю.О. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]$  / **Ю.О. Губанова**, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 79–87.

9. Шарутин, В.В. Синтез и строение 2-гидрокси-4-тетрафенилстибоксibenзоата тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 56–60.

---

<sup>1</sup> Публикации автора под фамилией Губанова считать публикациями Пупковой в связи с изменением фамилии в 2021 году (основание: свидетельство о заключении брака П-ИВ № 894146 от 27 марта 2021 г.)

10. Шарутин, В.В. Взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой кислотой. Молекулярная структура ацетилендикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 17–22.

11. Sharutin, V.V, Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, **Yu.O. Gubanova**, V.I. Bregadze, S.A. Glazun // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45.

12. Sharutin, V.V. Synthesis and structure of *bis*(tetraphenyl- $\lambda^5$ -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, **Y.O. Gubanova**, V.I. Bregadze, S.A. Glazun, P.V. Andreev // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28, № 6. – P. 621–622.

13. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата оксалата *бис*(тетрафенилсурьмы) с диоксаном / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Артемьева, **Ю.О. Губанова** // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, № 19. – С. 17–20.

14. Шарутин, В.В. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, **Ю.О. Губанова** // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 7. – С. 139–141.

15. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата трииодида [( $\mu_4$ -сукцинато)гексадекафенилтетрафурьмы] с бензолом

[(Ph<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(Ph<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4PhH / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина,

**Ю.О. Губанова**, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, №7. – С. 444–448.

16. **Губанова, Ю.О.** Синтез и строение сольвата 2,6-пиридиндикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы) с толуолом / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 17–23.

17. **Губанова, Ю.О.** Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с полифункциональными гетероциклическими карбоновыми кислотами. Строение продуктов реакций / Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, К.Ю. Петрова // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 9. – С. 1407–1413.

18. **Губанова, Ю.О.** Синтез и строение гидрата 2-[(6-аминопиримидин4(3*H*)-он-2-ил)сульфанил]ацетата тетрафенилсурьмы / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина, Д.Г. Ким, К.Ю. Петрова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 49–56.

19. **Губанова, Ю.О.** Сурьмаорганические производные дикарбоновых кислот. Синтез и строение (обзор) / Ю.О. Губанова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 76–83.