

**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 549.243+547.53.024+548.312.5

**ДИКАРБОКСИЛАТЫ ТРИАРИЛВИСМУТА $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$,
 $\text{Ar} = n\text{-Tol}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$**

© 2019 г. В. В. Шарутин¹, *, О. К. Шарутина¹, А. Н. Ефремов¹¹ Южно-Уральский государственный университет, Россия, 454080 Челябинск, пр-т им. В.И. Ленина, 76

*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.12.2017 г.

После доработки 08.02.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Взаимодействием *три(пара-толил)висмута* с монохлоруксусной и трифенилвисмута с 2-метоксибензойной и коричной кислотами в метил-*трет*-бутиловом эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила получены с высоким выходом дикарбоксилаты триарилвисмута $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, $\text{Ar} = n\text{-Tol}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ (I); $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$ (II), $\text{CH}=\text{CHPh}$ (III). Атомы Bi в I–III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (углы OBiO 171.06(6)° (I), 170.46(12)° (II), 175.39(8)° (III)). Длины связей Sb-O и Sb-C равны 2.283(2), 2.288(2) и 2.185(2)–2.199(2) Å (I); 2.265(7), 2.268(7) и 2.194(7)–2.218(8) Å (II); 2.310(2), 2.310(2) и 2.200(2)–2.210(3) Å (III). В молекулах I–III имеют место внутримолекулярные контакты между атомом Bi и атомами O карбонильных групп: расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ равны 2.990(2), 2.985(3) Å (I); 2.753(8), 2.739(8) Å (II) и 2.688(2) Å (III). Структурная организация в кристаллах I–III обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями: $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.61–2.65 Å (I), 2.47–2.50 Å (II) и 2.56 Å (III).

Ключевые слова: триарилвисмут, дикарбоксилаты, окислительный метод синтеза, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X19020181

Известно, что в дикарбоксилатах триарилвисмута реализуется внутримолекулярное взаимодействие атома висмута с карбонильными атомами кислорода – потенциальными координирующими центрами карбоксилатных лигандов, что позволяет отнести эти производные к комплексам высококоординированного висмута [1–12]. Прочность внутримолекулярных контактов $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$, основой которых являются донорно-акцепторные взаимодействия, во многом определяется природой заместителей в арильных кольцах при атоме металла (вливают на акцепторные способности металла) и в органическом радикале остатка карбоновой кислоты (усиливают или ослабляют донорные свойства карбонильного кислорода).

С целью установления особенностей строения дикарбоксилатов триарилвисмута в настоящей работе по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и карбоновых кислот в присутствии гидропероксида третичного бутила синтезировали *бис*(монохлорацетат) три(*пара*-толил)висмута (I), *бис*(2-метоксибензоат) трифенилвисмута (II), *бис*(циннамат) трифенилвисмута (III) и проанализировали геометрические характеристики молекул полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. Смесь 100 мг (0.207 ммоль) три(*пара*-толил)висмута, 39 мг (0.414 ммоль) монохлоруксусной кислоты и 27 мг (0.207 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 30 мл метил-*трет*-бутилового эфира выдерживали при 20°C 24 ч. После удаления растворителя и перекристаллизации твердого остатка из смеси бензол-гептан (2 : 1) получили 100 мг (72%) бесцветных кристаллов I с $t_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$ (с разл.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2956, 2920, 2866, 2576, 1647, 1612, 1539, 1485, 1448, 1408, 1392, 1373, 1340, 1309, 1276, 1253, 1228, 1207, 1184, 1166, 1116, 1055, 999, 935, 827, 792, 781, 690, 675, 578, 474, 424.

	C	H
Найдено, %:	44.51;	3.82.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BiCl}_2\text{O}_4$		
вычислено, %:	44.85;	3.77.

Соединения II, III синтезировали по аналогичной методике.

$\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}]_2$ (II): бесцветные кристаллы, выход 84%, $t_{\text{пл}} = 146^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	669.33	742.55	734.57
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)	296(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	10.340(5)	9.14(3)	13.286(4)
<i>b</i> , Å	11.708(5)	9.23(3)	21.358(5)
<i>c</i> , Å	12.679(7)	19.89(6)	12.259(3)
α , град	106.80(2)	88.98(11)	90.00
β , град	103.70(2)	89.02(8)	119.920(11)
γ , град	108.76(2)	62.40(15)	90.00
<i>V</i> , Å ³	1296.0(11)	1487(9)	3015.1(14)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.715	1.658	1.618
μ , мм ⁻¹	7.035	5.972	5.885
<i>F</i> (000)	648.0	728.0	1440.0
Размер кристалла, мм	0.48 × 0.37 × 0.22	0.73 × 0.51 × 0.22	0.71 × 0.55 × 0.49
Область сбора данных по 2 θ , град	5.8–82.8	5.62–60.94	6.66–76.1
Интервалы индексов отражений	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –36 ≤ <i>k</i> ≤ 36, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Измерено отражений	102038	50549	47766
Независимых отражений	17354 ($R_{\text{int}} = 0.0519$)	8780 ($R_{\text{int}} = 0.0578$)	8144 ($R_{\text{int}} = 0.0577$)
Переменных уточнения	293	372	187
<i>GOOF</i>	1.016	1.154	1.058
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.0628$	$R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0793$	$R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0624$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0777$, $wR_2 = 0.0712$	$R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.0821$	$R_1 = 0.0533$, $wR_2 = 0.0699$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1.88/–1.99	1.07/–2.41	2.33/–2.88

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3078, 3045, 3005, 2962, 2935, 2835, 1917, 1795, 1749, 1604, 1587, 1558, 1508, 1485, 1469, 1436, 1344, 1284, 1273, 1249, 1178, 1161, 1147, 1093, 1049, 1020, 1010, 983, 948, 858, 806, 790, 744, 734, 704, 692, 678, 663, 644, 597, 551, 530, 439, 418.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3082, 3047, 3024, 1699, 1683, 1639, 1577, 1544, 1494, 1473, 1448, 1438, 1369, 1328, 1286, 1253, 1226, 1199, 1190, 1180, 1157, 1070, 1055, 1029, 1012, 987, 968, 914, 871, 848, 839, 771, 740, 727, 713, 682, 646, 588, 532, 482, 445, 418.

С Н
Найдено, %: 54.34; 4.03.
Для C₃₄H₂₉BiO₆
вычислено, %: 54.99; 3.94.

С Н
Найдено, %: 58.74; 4.07.
Для C₃₆H₂₉BiO₄
вычислено, %: 58.86; 3.99.

Ph₃Bi[OC(O)CH=CHPh]₂ (III): бесцветные кристаллы, выход 98%, $t_{\text{пл}} = 225^\circ\text{C}$ (с разл.).

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

РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [13]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [14] и OLEX2 [15]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

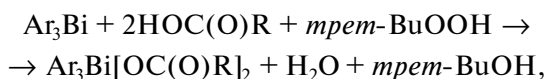
Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–III приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1574075 для I; № 1574076 для II; № 1575061 для III; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что дикарбоксилаты триарилвисмута успешно получают по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и карбоновой кислоты в диэтиловом эфире в присутствии гидропероксидов [2–5, 16–20].

Синтез дикарбоксилатов триарилвисмута провели с использованием гидропероксида третичного бутила в метил-*трет*-бутиловом эфире, который является более дешевым растворителем, чем применявшийся ранее диэтиловый эфир. Продукты выделили из реакционной смеси с выходом не менее 70%.



где Ar = *n*-Tol, R = CH₂Cl (I); Ar = Ph, R = C₆H₄OMe-2 (II), CH=CHPh (III).

По данным РСА, в соединениях I–III атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 1–3). Конформация арильных колец относительно экваториальной плоскости [C₃] в молекулах I и III практически одинакова: двугранные углы между соответствующими плоскостями составляют 86.81° [C(1)–C(6)], 8.34° [C(11)–C(16)], 3.28° [C(21)–C(26)] (I); 75.42° [C(1)–C(2')], 6.35° [C(11)–C(16)], 6.35° [C(11')–C(16')] (III), т.е. одно из арильных колец почти перпендикулярно плоскости [C₃], два других отклоняются от нее незначительно. В молекуле II диапазон углов поворота арильных плоскостей равен 23.29° [C(1)–C(6)], 24.15° [C(11)–C(16)], 62.63° [C(21)–C(26)]. Сум-

Таблица 2. Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах I–III

Связь	$d, \text{ \AA}$	Угол	$\omega, \text{ град}$
I			
Bi(1)–O(1)	2.2832(19)	O(1)Bi(1)O(2)	171.06(6)
Bi(1)–O(2)	2.288(2)	C(11)Bi(1)O(1)	90.79(8)
Bi(1)–C(11)	2.187(2)	C(11)Bi(1)O(2)	89.48(9)
Bi(1)–C(1)	2.199(2)	C(11)Bi(1)C(1)	111.88(9)
Bi(1)–C(21)	2.185(2)	C(1)Bi(1)O(1)	85.66(8)
C(11)–C(32)	1.756(3)	C(1)Bi(1)O(2)	85.95(8)
C(12)–C(34)	1.748(4)	C(21)Bi(1)O(1)	91.79(8)
O(1)–C(31)	1.287(3)	C(21)Bi(1)O(2)	93.82(8)
O(3)–C(31)	1.211(3)	C(21)Bi(1)C(11)	139.32(9)
O(2)–C(33)	1.276(3)	C(21)Bi(1)C(1)	108.79(8)
O(4)–C(33)	1.220(3)	C(31)O(1)Bi(1)	110.29(15)
C(31)–C(32)	1.513(3)	C(33)O(2)Bi(1)	110.30(16)
Bi(1)⋯O(3)	2.990(2)	O(3)C(31)O(1)	124.4(2)
Bi(1)⋯O(4)	2.985(3)	O(4)C(33)O(2)	124.3(2)
II			
Bi(1)–C(1)	2.194(7)	C(1)Bi(1)O(2)	91.8(2)
Bi(1)–O(2)	2.265(7)	C(1)Bi(1)O(3)	78.0(3)
Bi(1)⋯O(4)	2.753(9)	C(1)Bi(1)C(21)	103.6(3)
Bi(1)⋯O(3)	2.740(8)	C(11)Bi(1)C(21)	105.6(3)
Bi(1)–O(1)	2.268(7)	C(1)Bi(1)C(11)	150.8(2)
Bi(1)–C(21)	2.218(8)	O(2)Bi(1)O(1)	170.46(12)
Bi(1)–C(11)	2.215(8)	O(3)Bi(1)O(4)	88.2(3)
O(2)–C(48)	1.276(7)	C(21)Bi(1)O(2)	85.8(2)
O(4)–C(48)	1.242(6)	C(21)Bi(1)O(4)	136.4(2)
O(3)–C(38)	1.239(7)	C(21)Bi(1)O(3)	135.5(2)
O(1)–C(38)	1.278(7)	C(21)Bi(1)O(1)	84.7(2)
O(6)–C(42)	1.344(9)	C(11)Bi(1)O(2)	90.5(2)
O(6)–C(47)	1.410(9)	C(11)Bi(1)O(4)	76.8(3)
C(32)–O(5)	1.338(8)	C(11)Bi(1)O(3)	81.2(3)
O(5)–C(37)	1.418(9)	C(11)Bi(1)O(1)	91.9(2)
III			
Bi(1)–O(1)	2.310(2)	O(1)Bi(1)O(1')	175.39(8)
Bi(1)⋯O(2)	2.688(2)	O(2')Bi(1)O(2)	81.53(8)
Bi(1)–C(1)	2.210(3)	C(1)Bi(1)O(1)	87.69(4)
Bi(1)–C(11)	2.200(2)	C(1)Bi(1)O(2)	139.23(4)
O(1)–C(7)	1.279(3)	C(11)Bi(1)O(1)	89.54(8)
O(2)–C(7')	1.241(3)	C(11)Bi(1)O(2)	79.42(7)
C(7)–C(6)	1.480(3)	C(11)Bi(1)O(2)	78.42(7)
C(6)–C(5)	1.308(4)	C(11)Bi(1)C(1)	104.70(6)
C(5)–C(21)	1.473(3)	C(11)Bi(1)C(11')	150.61(13)

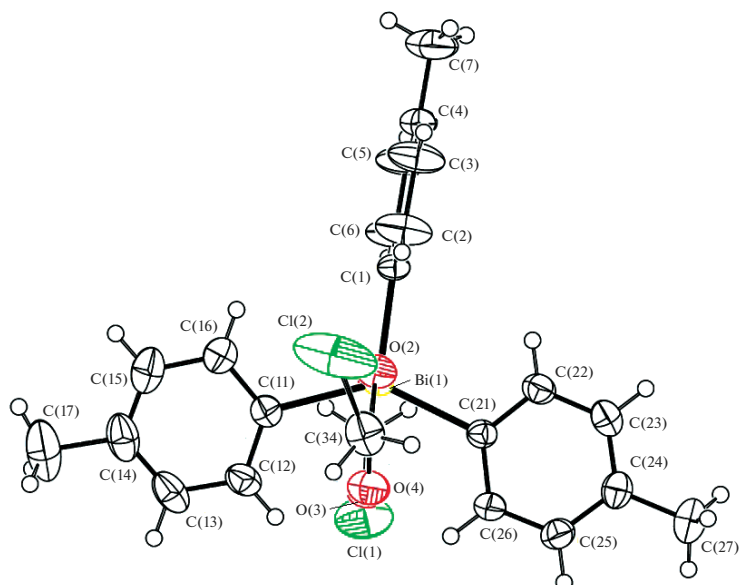


Рис. 1. Общий вид молекулы I.

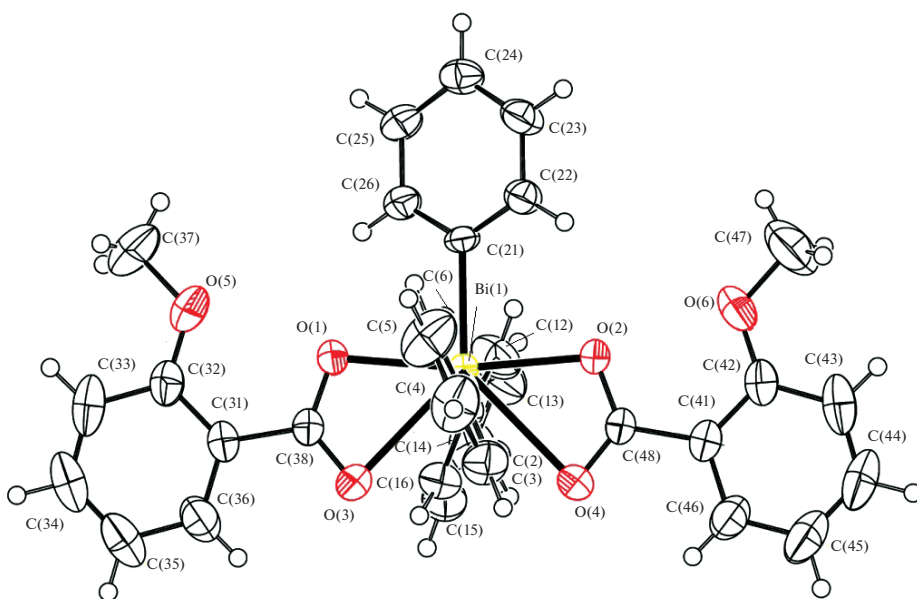


Рис. 2. Общий вид молекулы II.

мы углов $\text{C}\text{Bi}\text{C}$ в экваториальной плоскости в молекулах равны 360° . При этом наблюдается значительное отклонение индивидуальных углов от теоретической величины 120° : $108.79(8)^\circ$, $111.88(9)^\circ$, $139.32(9)^\circ$ (I); $103.6(3)^\circ$, $105.6(3)^\circ$, $150.8(2)^\circ$ (II); $104.70(6)^\circ$, $104.70(6)^\circ$, $150.61(13)^\circ$ (III). Значения аксиальных углов $\text{O}\text{Bi}\text{O}$ ($171.06(6)^\circ$ (I), $170.46(12)^\circ$ (II), $175.39(8)^\circ$ (III)) отличаются от идеальных 180° за счет отклонения связей $\text{Bi}-\text{O}$ к арильному кольцу, плоскость которого составляет с экваториаль-

ной плоскостью максимальный двугранный угол: в молекуле I это цикл $\text{C}(1)-\text{C}(6)$, в молекуле II – $\text{C}(21)-\text{C}(26)$, в молекуле III – $\text{C}(1)-\text{C}(2')$.

Средние значения длин связей $\text{Bi}-\text{C}$ в I–III ($2.190(2)$, $2.209(8)$ и $2.203(2)$ Å соответственно) мало различаются, в отличие от средних значений длин связей $\text{Bi}-\text{O}$ ($2.286(2)$ Å (I), $2.267(7)$ Å (II) и $2.310(2)$ Å (III)).

Внутримолекулярные расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ различаются между собой в большей степени:

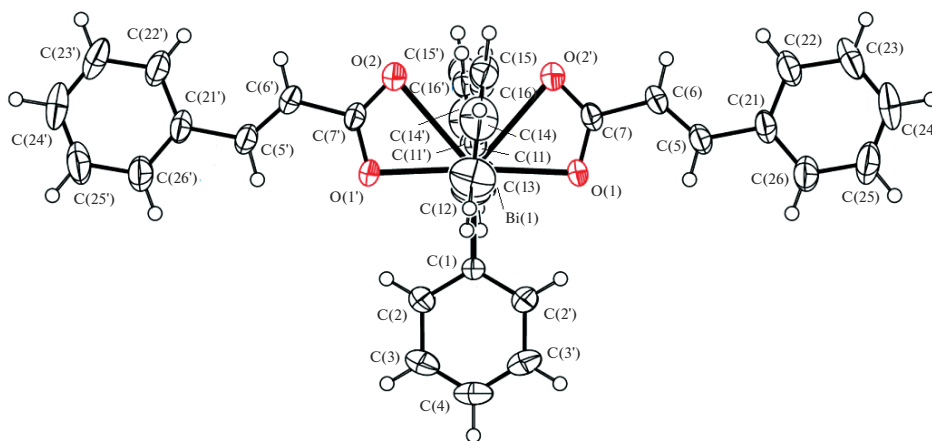


Рис. 3. Общий вид молекулы III.

2.990(2), 2.985(3); 2.753(9), 2.740(8); 2.688(2) Å в I, II, III соответственно. Самое слабое внутримолекулярное взаимодействие имеет место в молекуле I, в которой донорные способности карбонильного кислорода ослаблены из-за смещения электронной плотности, обусловленного наличием электроотрицательного атома хлора ($-I$ -эффект) в органическом радикале кислоты. В молекулах II и III с одинаковыми арильными заместителями при атомах висмута невалентные взаимодействия усиливаются с повышением донорных свойств карбонильного атома кислорода за счет $+M$ -эффекта радикала. Меньшему расстоянию $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ в III соответствует большая длина связи $\text{Bi}-\text{O}$, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при возникновении прочного донорно-акцепторного взаимодействия. В молекулах I, II, III укорочение расстояний $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{C})$ коррелирует с увеличением одного из экваториальных углов SBiC со стороны внутримолекулярных контактов: $139.32(9)^\circ$, $150.8(2)^\circ$, $150.8(2)^\circ$ соответственно.

Структурная организация в кристаллах соединений I–III обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями: $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 2.61–2.65 Å (I), 2.47–2.50 Å (II) и 2.56 Å (III).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2016. (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
2. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1644.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 42. doi 10.7868/S0044457X14010164
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 734. [Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 558. doi 10.1134/S0036023614060199].
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А., Смагина Я.Р. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1049. [Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Ya.R. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1043. doi 10.1134/S0036023617080174].
6. Cui L., Bi C., Fan Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 437. № 1. P. 41. doi 10.1016/J.ICA.2015.07.008
7. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 679. № 2. P. 173. doi 10.1016/S0022-328X(03)00547-3
8. Kumar I., Bhattacharya P., Whitmire K.H. // Organometallics. 2014. V. 33. № 11. P. 2906. doi 10.1021/om500337z
9. Wang G.-C., Xiao J., Lu Y.-N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2005. V. 19. № 1. P. 113. doi 10.1002/aoc.749
10. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2004. V. 18. № 4. P. 187. doi 10.1002/aoc.609
11. Hassan A., Wang S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. № 12. P. 2009. doi 10.1039/A700477J
12. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2013. V. 69. № 6. P. m333. doi 10.1107/S1600536813013317
13. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
14. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

15. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
16. *Verkhoviykh V.A., Kalistratova O.S., Grishina A.I. et al.* // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7. № 3. P. 61.
17. *Suzuki H.* Organobismuth chemistry. Amsterdam—London—New York—Oxford—Paris—Shannon—Tokyo: Elsevier, 2001. 619 p.
18. *Gushchin F.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I. et al.* // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2016. V. 8. № 1. P. 51. doi 10.14529/chem160108
19. *Додонов В.А., Старостина Т.И., Кузнецова Ю.Л. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 1. С. 156.
20. *Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К. и др.* // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 3. С. 397. [*Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 3. P. 493. doi 10.1134/S107036321103008X].