

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 546.87+547.53.024+548.312.5

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИФЕНИЛВИСМУТА  
Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5, C≡CPh)<sup>1</sup>**

© 2021 г. В. В. Шарутин<sup>a</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>a</sup>, Л. В. Кошечева<sup>a</sup><sup>a</sup>Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,  
пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и гидропероксида третичного бутила (1 : 2 : 1 мол.) в эфире синтезированы соединения Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-2 (I), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3,5 (II), C≡CPh (III)), особенности строения которых установлены методом рентгеноструктурного анализа. Атомы висмута в I–III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы OBiO равны 172.95(13)°–175.6(2)°, расстояния Bi–C и Bi–O составляют 2.176(6)–2.251(5) и 2.280(4)–2.310(3) Å соответственно. Наличие внутримолекулярных контактов Bi···O(=C) (2.759(6)–2.982(7) Å) в молекулах I–III обуславливает увеличение одного валентного угла SBiC (до 154.4(3)°, 140.2(2)°, 145.3(4)° соответственно) за счет уменьшения двух других.

*Ключевые слова:* дикарбоксилаты трифенилвисмута, синтез, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0044457X21100160

### ВВЕДЕНИЕ

Весьма обширным классом органических соединений висмута(V) являются дикарбоксилаты триорганилвисмута, которые способны оказывать антилейшманиозное действие [1–5], обладают высокой фотокаталитической [6] и биологической [7] активностью, поэтому синтез и исследование строения неизвестных ранее дикарбоксилатов триарилвисмута являются актуальной задачей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Бис(2-метоксибензоато)трифенилвисмут (I)** получали по методике [8] из трифенилвисмута, 2-метоксибензойной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (20°C, 1 ч, 1 : 2 : 1 мол.). Выделены кристаллы с *t*<sub>пл</sub> = 132°C (выход 54%). ИК-спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 3078, 3005, 2935, 1603, 1558, 1470, 1436, 1344, 1250, 1179, 1148, 1094, 1049, 1020, 984, 859, 791, 745, 735, 704, 679, 663, 449, 439.

	C	H
Найдено, %:	54.90;	4.02.
Для C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> O <sub>6</sub> Bi		
вычислено, %:	54.95;	3.91.

Соединения II и III также синтезировали по методике [8].

**Бис(3,5-динитробензоато)трифенилвисмут (II).** К смеси 202 мг (0.50 ммоль) трифенилвисмута и 212 мг (1.00 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира добавляли 64 мг 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Смесь выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–октан. Получили 390 мг (83%) кристаллов сольвата II · PhH с *t*<sub>пл</sub> = 178°C. ИК-спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 3107, 3095, 2935, 2877, 1632, 1560, 1541, 1469, 1458, 1438, 1386, 1342, 1325, 1286, 1230, 1184, 1183, 1070, 1037, 1010, 985, 321, 910, 810, 802, 786, 742, 731, 723, 686, 650, 638, 534, 451, 443, 418.

	C	H	N
Найдено, %:	48.12;	2.96;	5.86.
Для C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Bi			
вычислено, %:	48.48;	2.87;	5.95.

**Бис(фенилпропиолато)трифенилвисмут (III).** К смеси 202 мг (0.50 ммоль) трифенилвисмута и 146 мг (1.00 ммоль) фенилпропиоловой кислоты в 20 мл диэтилового эфира добавляли 64 мг 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Смесь выдерживали в течение 12 ч при ком-

<sup>1</sup> Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100160.

натной температуре, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–октан. Получили 230 мг (63%) кристаллов III с  $t_{пл} = 139^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3084, 3053, 2268, 2210, 2158, 1963, 1896, 1815, 1589, 1575, 1558, 1541, 1490, 1469, 1436, 1334, 1327, 1220, 1176, 1141, 1097, 1070, 1041, 1010, 985, 937, 918, 837, 808, 771, 758, 732, 678, 648, 623, 611, 532, 503, 447.

	C	H
Найдено, %:	59.10;	3.58.
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Bi}$		
вычислено, %:	59.13;	3.42.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA3028-NT, PCA – на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичную обработку данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по программам [9–11]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Соединение I (CCDC 2048883): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 19.00(3)$ ,  $b = 9.615(14)$ ,  $c = 16.26(2)$  Å,  $\beta = 92.92(6)^\circ$ ,  $V = 2966(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.663$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 5.988$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1456.0$ . Измерено 3426 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.1140$ ), 188 параметров уточнения:  $R_1 = 0.0606$ ,  $wR_2 = 0.1492$ .

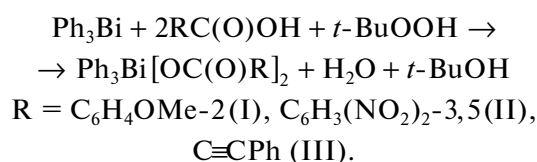
Соединение II (CCDC 2045887): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.456(8)$ ,  $b = 12.713(9)$ ,  $c = 13.357(9)$  Å,  $\alpha = 86.23(3)^\circ$ ,  $\beta = 71.82(3)^\circ$ ,  $\gamma = 69.78(2)^\circ$ ,  $V = 1884(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.659$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 4.749$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 924.0$ . Измерено 6845 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0620$ ), 496 параметров уточнения:  $R_1 = 0.0368$ ,  $wR_2 = 0.0768$ .

Соединение III (CCDC 2043997): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 13.776(11)$ ,  $b = 20.592(19)$ ,  $c = 12.408(13)$  Å,  $\beta = 121.73(4)^\circ$ ,  $V = 2994(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.621$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu = 5.927$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1424.0$ . Измерено 3569 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0501$ ), 187 параметров уточнения:  $R_1 = 0.0433$ ,  $wR_2 = 0.1267$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе одного из эффективных способов получения дикарбоксилатов триарилвисмута лежит реакция триарилвисмута с карбоновой кислотой в присутствии окислителя [12–22].

Мы продолжили изучение аналогичных реакций трифенилвисмута с 2-метоксибензойной, 3,5-динитробензойной и фенилпропиоловой кислотами, содержащими в органическом радикале различные по электроотрицательности заместители. Реакции проводили в диэтиловом эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила. Несмотря на различную природу заместителей в органическом радикале карбоновой кислоты реакции протекали с образованием дикарбоксилатов трифенилвисмута с выходом до 83%:

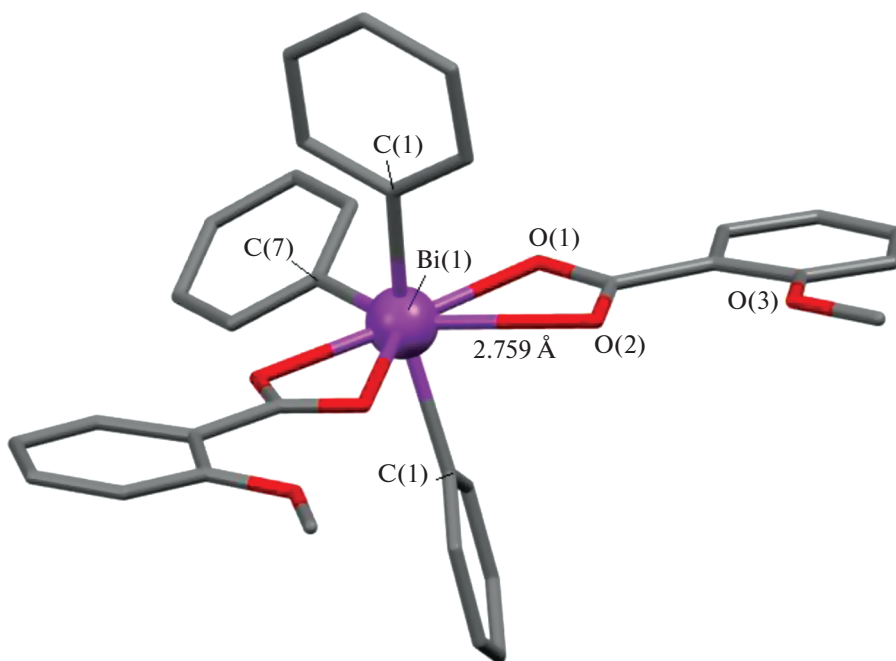


Соединения I–III – бесцветные кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, тетрагидрофуране и нерастворимые в алифатических углеводородах.

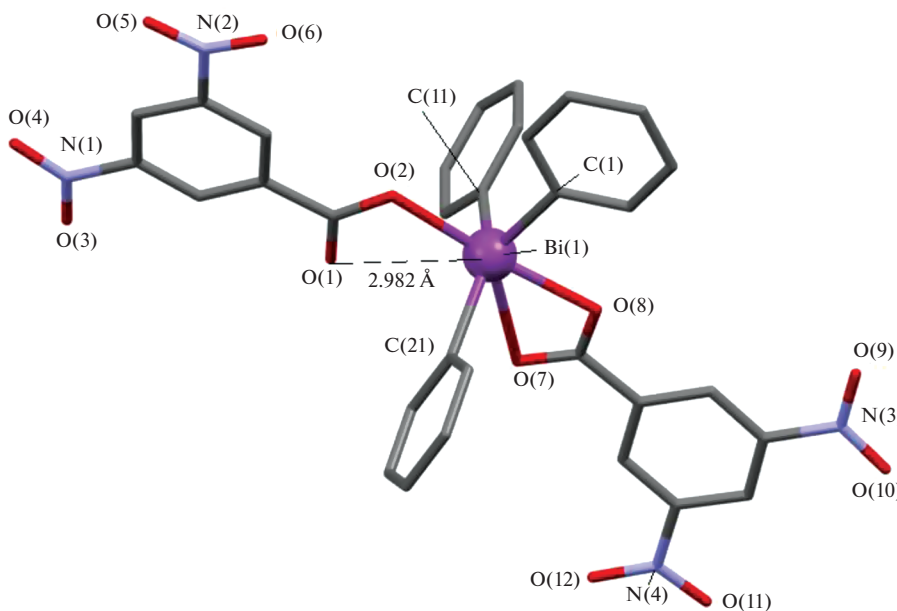
В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 450  $\text{см}^{-1}$  (449, 451, 447  $\text{см}^{-1}$  соответственно), которые характеризуют валентные колебания связи Bi–C [23]. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C=O (1603, 1632, 1589  $\text{см}^{-1}$  в I–III соответственно), сдвигаются в низкочастотную область спектра по сравнению с этими же полосами поглощения соответствующих карбоновых кислот (1693, 1705, 1670  $\text{см}^{-1}$ ). В ИК-спектре соединения II наблюдаются полосы поглощения, которые относятся к асимметричным (1541  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричным (1342  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям NO<sub>2</sub>-групп. В спектре соединения III присутствует узкая полоса поглощения при 2210  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи C≡C.

По данным PCA, в кристаллах I–III атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 1–3). В кристаллах I и III присутствуют элементы симметрии: атомы висмута лежат на оси вращения второго порядка.

Углы OBiO (172.95(2)°–175.6(2)°) отличаются от 180°, суммы валентных углов CBiC в экваториальной плоскости CСС составляют 360°. Длины связей Bi–C в I–III изменяются в интервале 2.197(3)–2.251(5) Å, расстояния Bi–O (2.280(4)–2.310(3) Å) приближаются по своему значению к



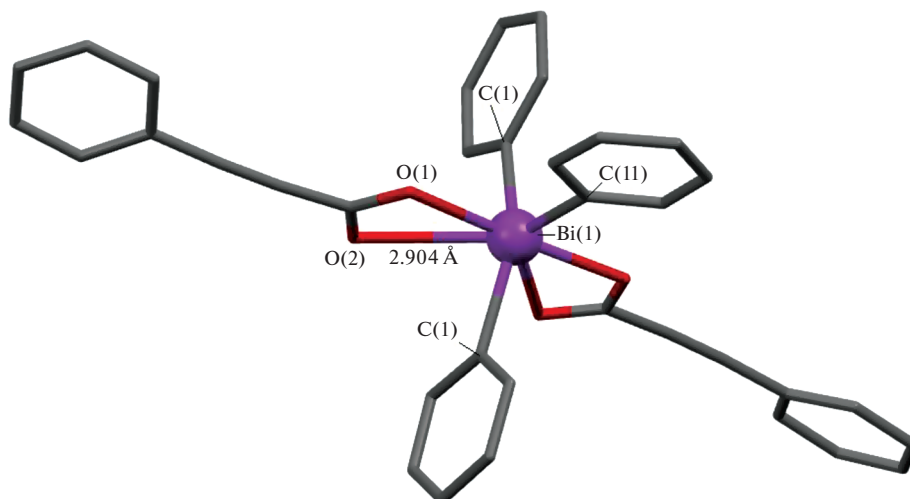
**Рис. 1.** Общий вид молекулы I (Bi–O(1) 2.283, Bi(1)–C(1) 2.206, Bi(1)–C(7) 2.205 Å; O(1)BiO(1<sup>1</sup>) 174.3°, C(1)BiC(1<sup>1</sup>) 154.4°, C(7)BiC(1) 102.8°).



**Рис. 2.** Общий вид молекулы II (молекула сольватного бензола не показана) (Bi–O(2) 2.280, Bi–O(8) 2.310, Bi...O(2) 2.901, Bi(1)–C(1) 2.251, Bi(1)–C(11) 2.176, Bi(1)–C(21) 2.204 Å; O(2)BiO(8) 172.9°, C(11)BiC(21) 140.2°, C(11)BiC(1) 108.1°, C(21)BiC(1) 111.7°).

сумме ковалентных радиусов атомов висмута и кислорода (2.31 Å [24]). В молекулах I–III наблюдаются внутримолекулярные контакты Bi...O(=C), которые изменяются в интервале 2.759(6)–2.982(2) Å, поэтому можно говорить об увеличении координа-

ного числа центрального атома до 7 (5 + 2). Двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп в I и II составляют 6.37° и 6.06°. В кристалле III плоскости карбоксильных групп практически параллельны (соответствующий угол равен



**Рис. 3.** Общий вид молекулы III (Bi–O(1) 2.308, Bi(1)–C(1) 2.208, Bi(1)–C(11) 2.196 Å; O(1)BiO(1<sup>1</sup>) 175.6°, C(1)BiC(1<sup>1</sup>) 145.3°, C(11)BiC(1) 107.3°).

0.04°), а валентные углы OBiO (175.6°) и CBiC (145.3°, 107.35°, 107.35°) отличаются от подобных углов, наблюдаемых в изоструктурном аналоге сурьмы (OSbO 177.66° и CSbC 143.23°, 108.38°, 108.38° [25]). Карбоксилатные лиганды в дикарбоксилатах трифенилвисмута I–III имеют *цис*-ориентацию относительно фрагмента BiC<sub>3</sub>, что характерно для большинства дикарбоксилатов триорганилвисмута [25], и расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Bi⋯O(=C) формируются внутри одного экваториального угла, значение которого возрастает до 154.4(3)°, 140.2(2)° и 145.3(4)° соответственно, при понижении значений двух других экваториальных углов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие различных по природе органических групп в карбоновой кислоте не оказывает влияния на схему протекания реакции окислительно-присоединения с участием трифенилвисмута и кислоты. Геометрические характеристики полученных дикарбоксилатов трифенилвисмута (длины связей Bi–C, Bi–O, внутримолекулярные контакты Bi⋯O и величины валентных углов) близки между собой при одинаковом координационном полиэдре атомов висмута.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Sif-файлы. ИК-спектры.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. <https://doi.org/10.1039/c7dt04171c>
2. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015>
3. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904. <https://doi.org/10.1039/c4dt00957f>
4. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215. <https://doi.org/10.1039/c5dt03335g>
5. Andleeb S., Imtiaz-ud-Din, Rauf K.M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. P. e5061. <https://doi.org/10.1002/aoc.5061>
6. Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.02>
7. Oliveira L.G.D., Silva M.M., de Paula F.C.S. et al. // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314.
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 159. [Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 196.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020189>
9. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison. [WI, USA.]: Bruker AXS Inc., 1998.
10. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: WI, USA, 1998.
11. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
12. Додонов В.А., Гуцин А.В., Брилкина Т.Г. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 73.

13. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., Невмешкина Л.А. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1853. [Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Nevmeshkina L.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1733.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608110107>
14. Verkhovyykh V.A., Kalistratova O.S., Grishina A.I. et al. // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7. № 3. P. 61.
15. Gushchin F.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I. et al. // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. 2016. V. 8. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.14529/chem160108>
16. Гуцин 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.] <https://doi.org/10.1134/S107036321103008X>
17. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1644. [Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1565.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611100202>
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010164>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 734. [Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 558.] <https://doi.org/10.1134/S0036023614060199>
20. Гусаковская А.А., Калистратова О.С., Андреев П.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 203. <https://doi.org/10.7868/S0023476118020066>
21. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. 2020. Т. 12. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.14529/chem200301>
22. Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 4. С. 72. <https://doi.org/10.14529/chem200404>
23. Islam A., Da Silva J.G., Verbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
24. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015. [Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. № 12. P. 1694.]
25. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>