

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Южно-Уральский государственный университет**  
**(национальный исследовательский университет)»**  
**Институт естественных и точных наук**  
**Факультет «Химический»**  
**Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»**

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

**Рецензент, к.т.н, доцент**

\_\_\_\_\_/ О.И. Кропачева /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

**Заведующий кафедрой, д.х.н, проф.**

\_\_\_\_\_/ О.К. Шарутина /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИС(5-БРОМ-2-МЕТОКСИФЕНИЛВИСМУТА) С**  
**КАРБОНОВЫМИ И АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В**  
**ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
**ЮУрГУ – 04.03.01. 2018. 133-570. ВКР**

**Руководитель, д.х.н, проф.**

/О.К. Шарутина /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г

**Автор**

**студент группы ЕТ – 431**

\_\_\_\_\_/ В.А. Ермакова /

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

**Нормоконтролер, к.х.н.**

\_\_\_\_\_/ Н.М. Тарасова /

. «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

**Челябинск 2018**

## РЕФЕРАТ

Ермакова В.А. Взаимодействие *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителей – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2018. – 51 с., 13 ил., 12 табл., библиогр. список – 32 наим., 1 прил.

*Трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут, карбоновые кислоты, аренсульфоновые кислоты, дикарбоксилаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, диаренсульфонаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, пероксид водорода, окислительное присоединение, ИК-спектроскопия, РСА.

Объектом исследования являются дикарбоксилаты и диаренсульфонаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, полученные по реакциям окислительного присоединения.

Цель работы: Изучить реакции окислительного присоединения *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителей и установить строение синтезированных соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить задачи:

- осуществить поиск и анализ информации по теме исследования в отечественных и международных журналах;
- изучить особенности взаимодействия *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в различных условиях: в присутствии пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида, с использованием различных растворителей, с различными мольными соотношениями реагентов;
- выявить условия, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов;
- подобрать условия кристаллизации синтезированных соединений для получения образцов, пригодных для рентгеноструктурных исследований;
- установить строение синтезированных соединений.

Область применения – разработанные методики синтеза дикарбоксилатов и диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, основанные на реакции окислительного присоединения, могут быть использованы в лабораторной практике.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	
1.1 Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами .....	9
1.2 Реакции трифенилвисмута с аренсульфовыми кислотами .....	12
1.3 Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами в присутствии окислителя.....	15
1.4 Реакции трифенилвисмута с аренсульфовыми кислотами в присутствии окислителя.....	20
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	
2.1 Получение бис(карбоксилатов) трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута) по реакции окислительного присоединения.....	24
2.2 Получение бис(аренсульфонатов) трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута) по реакции окислительного присоединения.....	30
2.3 Получение $\mu$ -оксобис[(сульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)] по реакции окислительного присоединения .....	33
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	
3.1 Реакции окислительного присоединения триарилвисмута с карбоновыми кислотами .....	35
3.2 Реакции окислительного присоединения триарилвисмута с аренсульфовыми кислотами .....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	42
ABSTRACT.....	45
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Основные кристаллографические данные для структур.....	46

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Висмуторганические соединения являются эффективными реагентами в тонком органическом синтезе. Фенильные соединения висмута(III, V) селективно окисляют, либо эффективно О-, С-, N-фенилируют различные органические субстраты. Например, диацетат трифенилвисмута С-фенилирует метилакрилат при комнатной температуре с образованием трех продуктов: метилциннамат, дифенил и бензол. Висмуторганические соединения можно использовать в качестве компонентов катализаторов полимеризации олефинов и ингибиторов полимеризации метилметакрилата. С помощью висмуторганических соединений синтезируют многие биологически активные вещества, например, аналоги природных алкалоидов, производные индола, 4-гидроксикумарина и др.

Изучению синтеза новых соединений висмута, их строения и свойств в настоящее время уделяется недостаточно внимания. Особенно важным является синтез неизвестных ранее устойчивых производных висмута, что позволит расширить границы использования висмуторганических соединений в различных областях.

Реакции окислительного присоединения для производных трехвалентного висмута, позволяющие перейти к производным пятивалентного висмута, хорошо изучены. Большое значение в лабораторной практике приобрел окислительный метод синтеза дикарбоксилатов, дигалогенидов и дисульфонов трифенилвисмута из трифенилвисмута, пероксидов и карбоновых, минеральных или сульфоновых кислот. Однако возможность применения этого эффективного и удобного метода для получения других арильных соединений висмута общей формулы  $Ar_3BiX_2$  исследована на единичных примерах.

**Цель работы:** Изучить реакции окислительного присоединения *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителей и установить строение синтезированных соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить задачи:

- осуществить поиск и анализ информации по теме исследования в отечественных и международных журналах;
- изучить особенности взаимодействия *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в различных условиях: в присутствии пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида, с использованием различных растворителей, с различными мольными соотношениями реагентов;
- выявить условия, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов;
- подобрать условия кристаллизации синтезированных соединений для получения образцов, пригодных для рентгеноструктурных исследований;
- установить строение синтезированных соединений.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Проведено систематическое изучение реакций *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода в различных растворителях (диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир,

бензол). Синтезированы дикарбоксилаты и диаренсульфонаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, неизвестные ранее. Достоинствами изученных реакций можно считать одностадийность и простоту выделения целевых продуктов, поэтому они могут с успехом применяться в лабораторной практике.

Строение трех дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута установлено методом рентгеноструктурного анализа.

**Объем и структура работы.** Дипломная работа изложена на 51 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, библиографического списка и приложения. Библиографический список включает 32 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор посвящен рассмотрению методов синтеза дикарбоксилатов и диаренсульфонатов трифенилвисмута и особенностям строения этих классов соединений.

В главе обсуждения результатов приведены собственные исследования реакций *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми и аренсульфоновыми кислотами в различных условиях, анализ данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований полученных соединений.

В экспериментальной части приведены подробные методики синтеза и выделения дикарбоксилатов и диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, а также физико-химические характеристики полученных соединений.

Некоторые результаты проведенных исследований опубликованы в журналах: «Вестник ЮУрГУ», серия «Химия», 2017, Т. 9, № 3, С. 65–70, «Журнал неорганической химии», 2017, Т. 62, № 8, С. 1049–1056, «Вестник ЮУрГУ», серия «Химия», 2018, Т. 10, № 2, С. 41–47.

Материал выпускной квалификационной работы был представлен на международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», 2016, Екатеринбург.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор посвящен анализу публикаций, в которых рассмотрены особенности взаимодействия триарильных соединений висмута с карбоновыми и аренсульфовыми кислотами в различных условиях, и обобщению данных рентгеноструктурных исследований.

## 1.1 Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами

Известно, что взаимодействие трифенилвисмута с карбоновыми кислотами протекает неоднозначно, и состав продуктов зависит как от природы кислоты, так и от условий проведения реакции [1–4].

Установлено, что в *o*- и *m*-ксилоле при температуре 20 °С взаимодействие трифторбензойной кислоты с трифенилвисмутом независимо от мольного соотношения реагентов приводило к отщеплению двух фенильных групп и образованию *бис*(3,4,5-трифторбензоат)фенилвисмута (схема 1.1) [5].

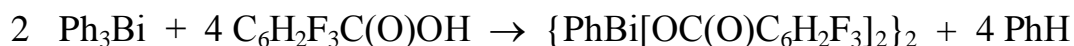


Схема 1.1

В реакции трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой и кислородом воздуха в бензоле, толуоле или *n*-ксилоле наблюдается разрыв всех связей Bi–C с образованием четырехъядерных карбоксилатов висмута, кристаллизующихся в виде сольватов с молекулами арена.

В кристалле *бис*(3,4,5-трифторбензоат) фенилвисмута молекулы объединены в димеры посредством мостиковых карбоксилатных лигандов (рисунок 1.1) [6].

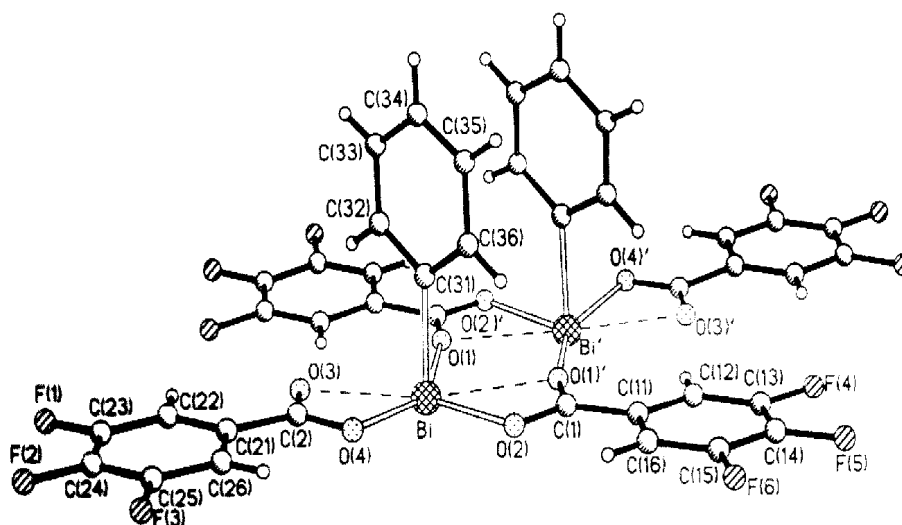


Рисунок 1.1 – Строение *бис*(3,4,5-трифторбензоат) фенилвисмута

Мостиковые карбоксилатные лиганды являются тридентатными, кроме того, в координационной сфере каждого атома висмута находятся по одной хелатной карбоксилатной группе и по одному фенильному лиганду.

Таким образом, внутримолекулярные контакты, возникающие между атомом висмута и карбонильным кислородом, позволяют увеличить координационное число висмута с 3 до 5. Карбоксилатные лиганды дикарбоксилатов фенилвисмута являются тридентатными хелатно-мостиковыми, благодаря чему формируются полимерные цепочки.

Авторами работы [6] найдено, что трифенилвисмут дефенилируется 1-адамтанкарбоновой кислотой (1:3 мольн.) при нагревании (90 °С) в гептане, толуоле или хлороформе с образованием трикарбоксилата висмута (схема 1.2).

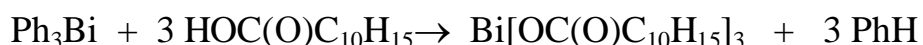


Схема 1.2

Изменение мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2) и условий проведения реакции (20 °С) не уменьшает полноту замещения фенильных групп.

В работе [7] были изучены реакции дефенилирования трифенилвисмута алифатическими галогенсодержащими карбоновыми кислотами в различных растворителях при различных температурах.

Показано, что применение в качестве органического растворителя хлороформа, приводит к отщеплению всех фенильных групп и образованию трикарбоксилата висмута независимо от соотношения исходных реагентов и температуры (схема 1.3).

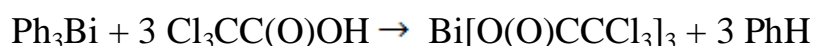


Схема 1.3

Бромуксусная кислота в тех же условиях реагирует с трифенилвисмутом аналогично.

При выборе толуола в качестве растворителя реакция дефенилирования трифенилвисмута трихлоруксусной кислотой при комнатной температуре (мольное соотношение 1:2, 1:1) приводит к образованию преимущественно *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута (схема 1.4).



Схема 1.4

В алифатическом растворителе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой приводит преимущественно к образованию дикарбоксилата фенилвисмута (рисунок 1.2).

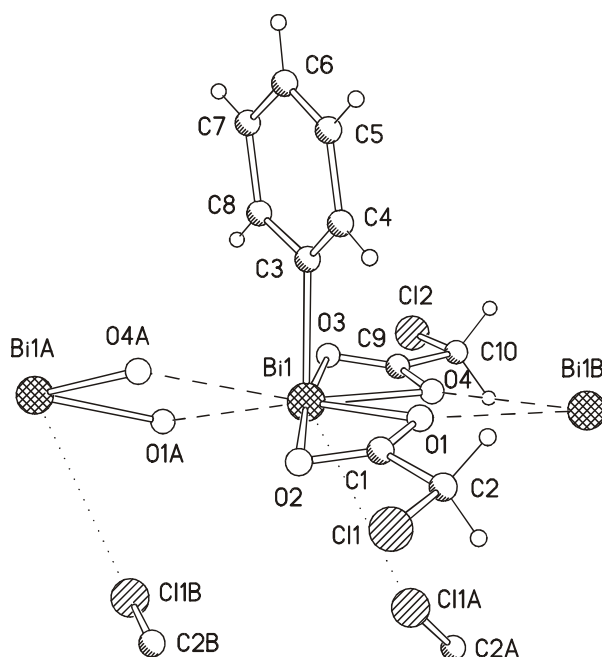


Рисунок 1.2 – Строение *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута

Бесцветные кристаллы *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута имели высокую температуру плавления (318 °С с разл.), что свидетельствовало о его полимерном или олигомерном строении. Неэквивалентность карбонильных групп подтверждали данные ИК-спектра, в котором присутствовали несколько интенсивных полос (1347, 1366, 1381, 1396 см<sup>-1</sup>).

Во всех реакциях дефенилирования трифенилвисмута галогенуксусными кислотами обнаружены следовые количества дикарбоксилата трифенилвисмута с выходом 3 %. Минорный продукт реакции мог образоваться по следующей окислительно-восстановительной реакции (схема 1.5).

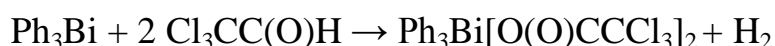


Схема 1.5

Взаимодействие хлоруксусной и бромуксусной кислот с трифенилвисмутом во многом сходно с подобными реакциями трихлоруксусной кислоты. Использование в качестве растворителя гептана и толуола, при нагревании или его отсутствии, при различном мольном соотношении исходных реагентов образуется смесь висмутосодержащих карбоксилатов, в которых мажорным продуктом является дикарбоксилат фенилвисмута (мольное соотношение 1:1, 1:2) или трикарбоксилат висмута (1:3). Минорными продуктами указанных реакций являются дикарбоксилаты трифенилвисмута [8].

Авторы предположили, что синтез дикарбоксилата фенилвисмута и трикарбоксилата висмута во всех указанных выше реакциях связан с необычной устойчивостью их структур, обусловленной возникновением дополнительных



внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристалле, тем более, что ненасыщенная координационная сфера атома Bi(III) способствует этому [9].

Дефенилирование трифенилвисмута фенилантраниловой, нитробензойной, метилбензойными кислотами протекает с замещением не менее двух фенильных групп. В полярном растворителе (хлороформ) имеет место отщепление всех фенильных заместителей от атома висмута и синтез трикарбоксилатов висмута. В ароматических углеводородах образование преобладающего количества карбоксилата висмута состава  $\text{PhBiX}_2$  или  $\text{BiX}_3$  зависит от соотношения исходных реагентов (1:1, 1:2, 1:3 мольн.) и температуры. В алифатических углеводородах основным продуктом является дикарбоксилат фенилвисмута.

Таким образом, полнота дефенилирования трифенилвисмута определяется не только условиями проведения эксперимента (растворитель, температура, мольное соотношение реагентов) и силой кислоты, но и устойчивостью образующегося карбоксилата висмута.

## 1.2 Реакции трифенилвисмута с аренсульфоновыми кислотами

Наиболее часто для получения аренсульфонатов дифенилвисмута и диаренсульфонатов фенилвисмута используют реакции замещения.

Триарилвисмут деарилируется бензолсульфоновой или *n*-толуолсульфоновой кислотами до аренсульфонатов диарилвисмута [10].

Взаимодействие трифенилвисмута с ксилолсульфоновыми кислотами в соотношении (1:1 мол.) протекает с образованием аренсульфоната дифенилвисмута (схема 1.6) [11].

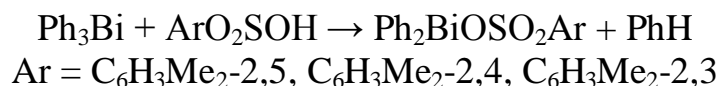


Схема 1.6

Из данных рентгеноструктурного анализа 2,5-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута следует, что его молекулы в кристалле образуют цепочку из фрагментов  $\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5})$ , связанных между собой атомами кислорода сульфогруппы мостикового аренсульфонатного лиганда. Атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными атомами кислорода 2,5-диметилбензолсульфонатного заместителя, причем величина угла  $\text{O}(1)\text{BiO}(3)$  ( $166,2(2)^\circ$ ) и заметно различающиеся между собой длины связей  $\text{Bi}-\text{O}$  свидетельствуют о значительном искажении указанной координации (рисунок 1.3).

Особенности строения тригонально-бипирамидальных комплексов элементов 15-й группы хорошо объясняются теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки [12, 13]. В соответствии с основными положениями этой теории наиболее электроотрицательные заместители занимают аксиальные позиции в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома, а

неподеленная пара электронов предпочтительно занимает экваториальное положение, причем отталкивает соседнюю электронную пару сильнее, чем связывающая электронная пара. В комплексе 2,5-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута аксиальные положения занимают, как предсказывает модель отталкивания электронных пар валентной оболочки, наиболее электроотрицательные заместители, а в экваториальных положениях располагаются фенильные группы и неподеленная пара электронов.

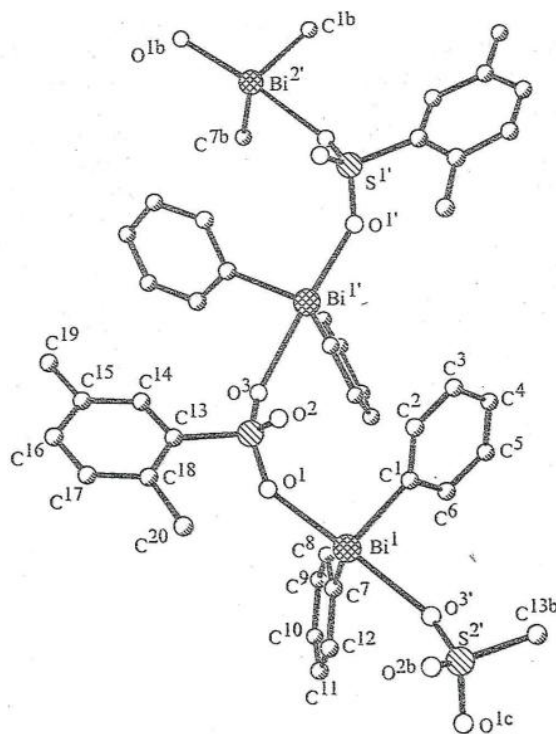


Рисунок 1.3 – Строение молекулы (2,5-диметилбензолсульфоната) дифенилвисмута

Расстояния Bi–O (2,400(5), 2,424(5) Å) несколько отличаются между собой, как и длины связей S–O(3) (1,461(5) Å) и S–O(1) (1,476(5) Å) в цепочке атомов, что видимо, следует объяснить особенностями кристаллической упаковки молекул в кристалле. Расстояние S–O(2) в третьей группе SO (1,431 Å), как и следовало ожидать, существенно короче из-за повышения кратности данной связи.

Соединения  $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{Ar}$  неустойчивы и на воздухе гидролизались с образованием оксида аренсульфоната висмута (схема 1.7) [14].

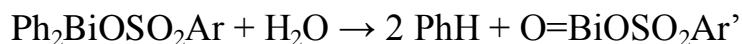


Схема 1.7

Кроме продуктов гидролиза было получено небольшое количество  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ , который, возможно, образуется по реакции диспропорционирования (схема 1.8).

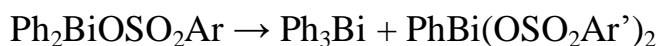


Схема 1.8

Изменение соотношения реагентов в реакции замещения с участием трифенилвисмута и аренсульфоновых кислот (1:2 вместо 1:1 мольн.) приводило к образованию диаренсульфонатов фенилвисмута (схема 1.9) [15].

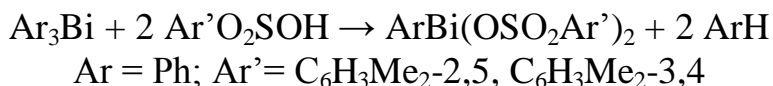


Схема 1.9

По данным рентгеноструктурного анализа, *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната)фенилвисмут является координационным полимером со структурным звеном [PhBi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,5)<sub>2</sub>], в котором лиганды монодентатны (рисунок 1.4).

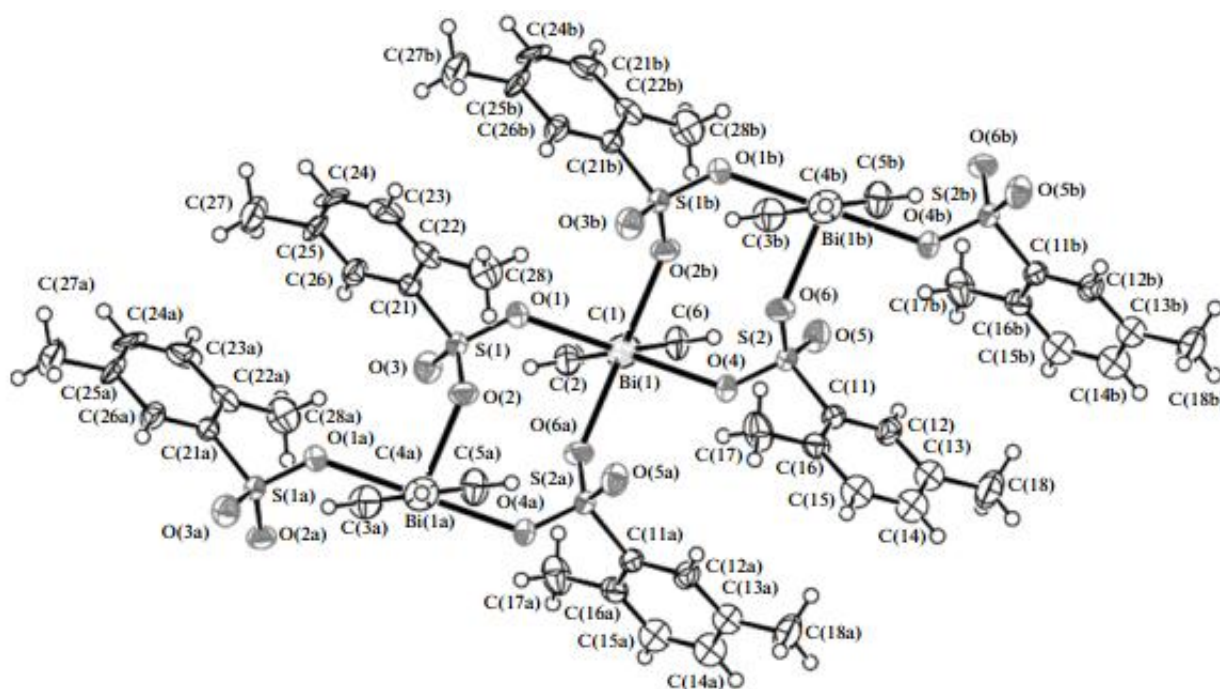


Рисунок 1.4 – Строение молекулы *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) фенилвисмута

Полимерная цепочка представляет собой последовательность восьмичленных циклов [Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>], формирующихся посредством сульфонатных мостиковых лигандов и ориентированных вдоль оси *c*. Восьмичленный цикл обладает конформацией “кресла”, противоположные атомы кислорода O(2) и O(6a) выходят из плоскости остальных (копланарных в пределах 0,01 – 0,02 Å) четырех атомов в разные стороны на 0,82 Å. Фенильные группы при атомах висмута

относительно рассматриваемой плоскости находятся в *транс*-положении. Полимерные цепочки не имеют между собой коротких контактов, соответствующих сильному межмолекулярному взаимодействию.

Атомы висмута с учетом стереохимически активной неподеленной электронной пары имеют искаженную октаэдрическую координацию, которую без “фантом”-лиганда можно рассматривать как квадратно-пирамидальную с атомами кислорода в экваториальных положениях и атомом углерода фенильной группы в аксиальном. Атом висмута выходит из средней экваториальной плоскости [O<sub>4</sub>] на 0,19 Å в направлении, противоположном атому углерода. *Транс*-углы в экваториальной плоскости O(1)BiO(4) и O(2b)BiO(6a) равны 177,7(1)° и 164,1(1)°. Углы C(1)BiO(1), C(1)BiO(4) (89,0(5)°, 88,8(5)°) близки к теоретическому значению, тогда как углы C(1)BiO(2b), C(1)BiO(6a) (81,6(5)°, 82,5(5)°) значительно отклоняются от него. Длина связи Bi–C равна 2,247(5) Å. Валентные связи Bi–O(1,4) (2,394(9), 2,390(9) Å) и координационные связи Bi–O(2b, 6a) (2,396(10), 2,403(10) Å) выравнены. Связи S(1)–O(1,2) (1,477(11), 1,480(10) Å) и S(2)–O(4,6) (1,470(10), 1,479(11) Å) длиннее связей S(1)–O(3) и S(2)–O(5) (1,428(11), 1,433(11) Å).

Выходы аренсульфонатов дифенилвисмута и диаренсульфонатов фенилвисмута, полученных дефенилированием трифенилвисмута, достаточно высоки. Эти соединения имеют высокие температуры разложения и плохую растворимость в большинстве органических растворителей.

### 1.3 Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами в присутствии окислителя

Реакции окислительного присоединения для производных трехвалентного висмута известны [1].

Автор работы [16] исследовал реакции окислительного присоединения на примере взаимодействия трифенилвисмута с такими реагентами, как S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, Pb[OC(O)Me]<sub>4</sub>. Образование дихлорида трифенилвисмута Ph<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub> происходило при взаимодействии трифенилвисмута с S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или SCl<sub>2</sub>. Синтез диацетата трифенилвисмута, при гидролизе которого был выделен металлический висмут, осуществлялся по реакции между Ph<sub>3</sub>Bi с Pb[OC(O)Me]<sub>4</sub>.

Авторами работы [17] получены два органических соединения висмута(V), Ph<sub>3</sub>Bi(I)N<sub>3</sub> и Ph<sub>3</sub>Bi(I)NCO из Ph<sub>3</sub>Bi и IN<sub>3</sub> или INCO. Реакции проводились в растворе ацетонитрила или четыреххлористого углерода при –10 °С. Полученные соединения висмута представляли собой твердые вещества желтого цвета, являющиеся стабильными при комнатной температуре, но разрушающиеся при нагревании.

Исследование реакции трифенилвисмута с IF<sub>5</sub> было проведено авторами работы [18]. Взаимодействие (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi и (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi с IF<sub>5</sub> протекало с расщеплением связей Bi–C и образованием C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>4</sub> или 4-IF<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fi BiF<sub>3</sub>. При

взаимодействии  $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$  с  $\text{IF}_5$  имели место и реакция окисления, и реакция замещения.

Методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  было доказано, что при  $-30\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Bu}_3\text{Bi}$  взаимодействовал с  $\text{IF}_5$  с образованием  $\text{Bu}_3\text{BiF}_2$ . Однако, продукт был неустойчивым даже при  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  и распадался с образованием  $\text{BuF}$ ,  $\text{BiF}_3$  и других неидентифицированных соединений. Реакция  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$  с  $\text{IF}_5$  привела к образованию  $\text{Ph}_2\text{BiF}$ ,  $\text{PhBiF}_2$  и  $\text{BiF}_3$ .

Додонов с сотрудниками впервые получили дикарбоксилаты трифенилвисмута из трифенилвисмута, *трет*-бутилгидропероксида и карбоновой кислоты. Реакции протекали в мольном соотношении реагентов 1:1:2 (схема 1.10).

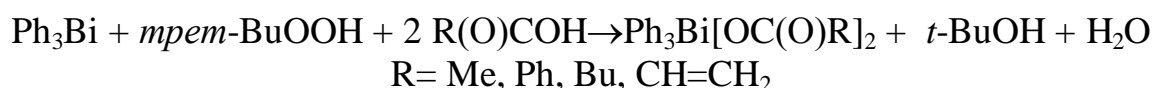


Схема 1.10

При реакции трифенилвисмута с щавелевой кислотой в мольном соотношении 1:1:1 образовался продукт, по предположению авторов, имеющий хелатное строение  $\text{Ph}_3\text{Bi}[-\text{OC(O)C(O)O}-]$ . Все синтезированные соединения являлись кристаллическими веществами, за исключением производного капроновой кислоты, растворимыми в ароматических растворителях. Соединения  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC(O)R}]_2$ , где R – длинная углеводородная цепь, неустойчивы. Так, из  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  и пероксида дилаурила образовывалось нестабильное соединение  $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC(O)C}_{11}\text{H}_{23}]_2$ , при взаимодействии которого с уксусной кислотой имел место синтез диацетата трифенилвисмута [19, 20].

Также возможно использование в качестве окислителя кумилгидропероксида вместо *трет*-бутилгидропероксида, но не *дипрет*-бутилпероксида, который не активен в данной реакции. Была изучена возможность замены *трет*-бутилгидропероксида на дешевый и доступный пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который, однако, имеет ряд недостатков. Это связано с тем, что он малорастворим в органических растворителях, и в результате реакции с ним выделяется дополнительно моль воды, что может быть нежелательно в синтезе гидролизующихся продуктов.

Относительно схемы протекания реакции  $\text{Ph}_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Bi, Sb}$ ) с пероксидом водорода в присутствии карбоновых кислот автор работы [21] полагает, что на первой стадии пероксид водорода подобно *трет*-бутилгидропероксиду окисляет  $\text{Ph}_3\text{M}$  до соответствующих дигидроксидов или оксидов металлов(V), которые ацилируются кислотами до  $\text{Ph}_3\text{M}(\text{OC(O)R})_2$  (схемы 1.11–1.14).

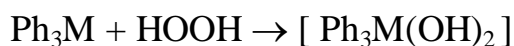


Схема 1.11

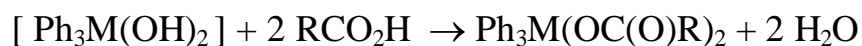


Схема 1.12

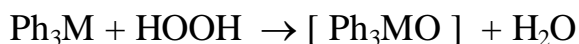


Схема 1.13

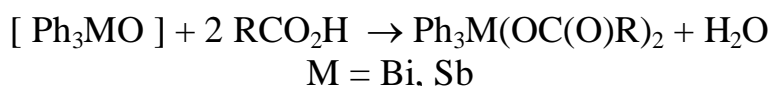


Схема 1.14

Было найдено, что триарилвисмут окисляется пероксидом водорода в присутствии трихлоруксусной или коричной кислоты до соответствующих дикарбоксилатов триарилвисмута (схема 1.15) [22].

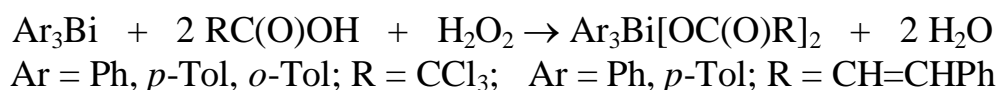


Схема 1.15

Продукты кристаллизуются непосредственно из эфирного раствора. Эфирный раствор пероксида водорода использовали в реакции с твердыми карбоновыми кислотами (щавелевой, бензойной), а также с пропионовой и валериановой. Мольное соотношение реагентов – стехиометрическое. В реакциях с уксусной и муравьиной кислотами применялся более доступный пергидроль (30 %-ный водный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Кислоту брали в 2 – 4-кратном избытке к расчетному для ускорения процесса и предотвращения гидролиза продуктов (схема 1.16).

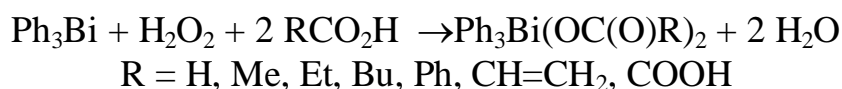


Схема 1.16

Для синтеза Ph<sub>3</sub>Bi(OAc)<sub>2</sub> оптимальным являлось следующее соотношение: Ph<sub>3</sub>Bi : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:AcOH = 1:1:2, эфир, 20 °C, 20 ч. Продукт выпадал из раствора в виде кристаллов с выходом 89 %. Снижение времени реакции до 6,5 и 3 ч приводило к уменьшению выхода кристаллического продукта до 80 % и 59 % соответственно [21].

Реакции окислительного присоединения Ph<sub>3</sub>Bi с RCO<sub>2</sub>H (R = 5-Br-2-OH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-(OH)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3-Me-2-NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), были проведены авторами работы

[23]. Мольное соотношение исходных реагентов  $\text{Ph}_3\text{Bi} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{RCO}_2\text{H} = 1:1:2$ , растворитель – 2-пропанол, температура 20 °С. Были получены дикарбоксилаты трифенилвисмута с общей формулой  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ . Методом РСА установлено, что атомы висмута в молекулах *бис*(5-бром-2-гидроксibenзоата) трифенилвисмута и *бис*(3-метил-2-аминобензоата) трифенилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рисунки 1.5 – 1.6).

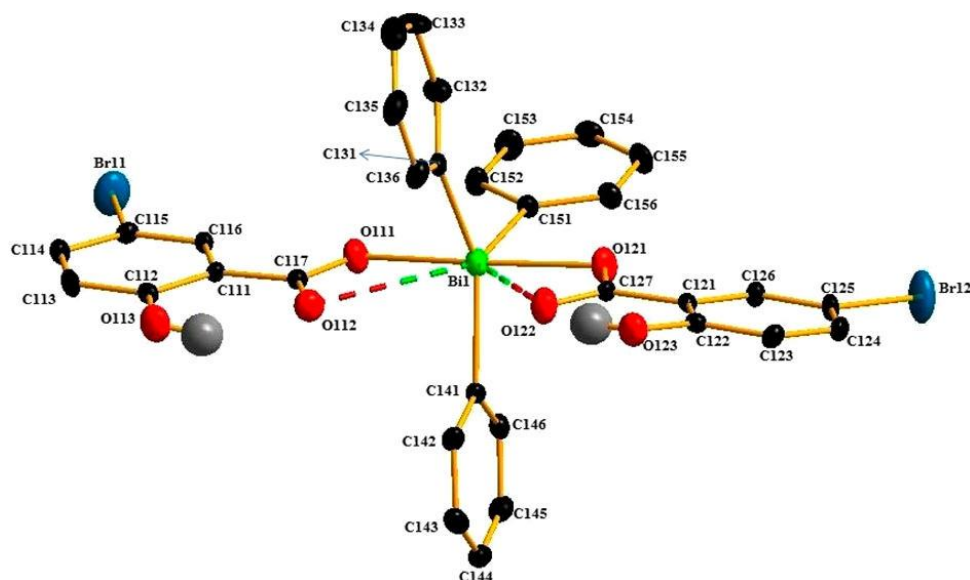


Рисунок 1.5 – Строение молекулы *бис*(5-бром-2-гидроксibenзоата) трифенилвисмута

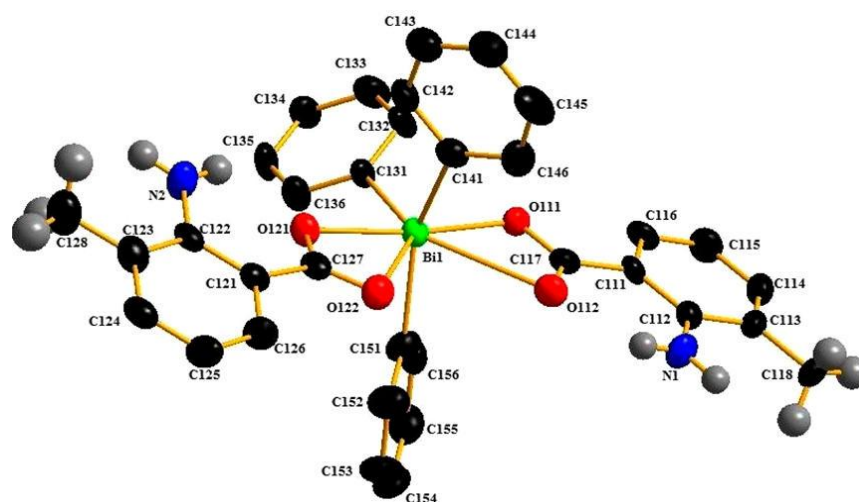


Рисунок 1.6 – Строение молекулы *бис*(3-метил-2-аминобензоата) трифенилвисмута

На основании приведенных данных можно считать, что реакции окислительного присоединения являются эффективным методом синтеза соединений висмута общей формулы  $Ar_3BiX_2$ , где  $Ar = Ph$  и  $p-Tol$ .

В работе [6] были рассмотрены характеристики молекулярных структур различных дикарбоксилатов триарилвисмута, особенности их строения и факторы, влияющие на внутримолекулярное расстояние  $Bi \cdots O(=C)$ .

Методом РСА установлено, что атомы висмута в молекуле *бис*(2-ацетилоксибензоата) трифенилвисмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рисунок 1.7).

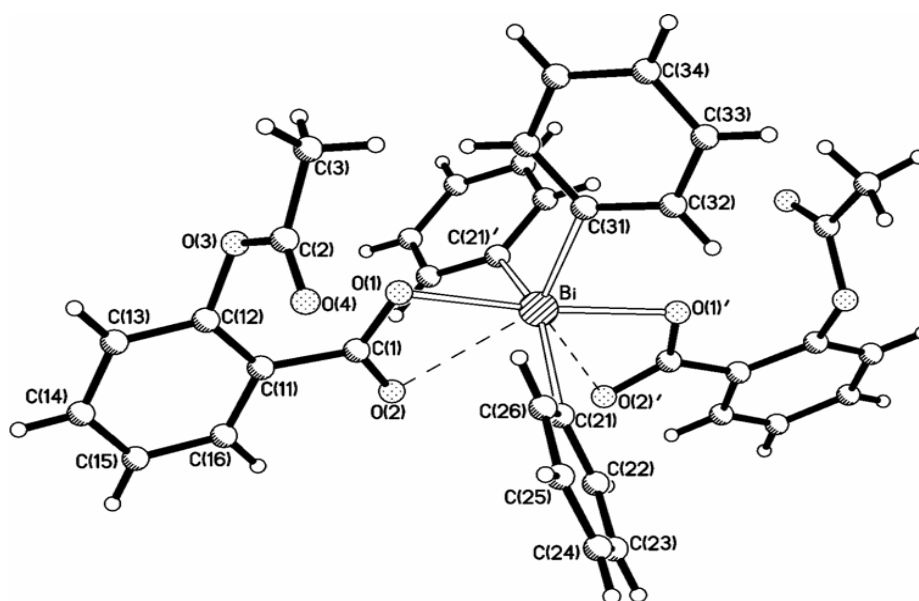


Рисунок 1.7 – Строение *бис*(2-ацетилоксибензоата) трифенилвисмута

Средние расстояния  $Bi-O$  в изученных молекулах приближаются по своему значению к сумме ковалентных радиусов атомов  $Bi$  и  $O$  ( $2,31 \text{ \AA}$  [24]).

В молекулах дикарбоксилатов триарилвисмута наблюдаются внутримолекулярные контакты  $Bi \cdots O(=C)$ . Наличие внутримолекулярных контактов приводит к искажению валентных углов в экваториальной плоскости по сравнению с теоретическим значением  $120^\circ$ . Углы  $CBiC$  между экваториальными фенильными лигандами не являются равноценными, и увеличение валентного угла имеет место со стороны внутримолекулярных контактов.

Отмечено, что взаимодействие карбонильных атомов кислорода с атомом висмута происходит без существенного перераспределения электронной плотности в карбоксильной группе: расстояния  $C-O$  и  $C=O$  близки к аналогичным расстояниям в карбоновых кислотах.

Сравнение геометрических параметров молекул полученных соединений, автором работы [6], и других известных ранее дикарбоксилатов триарилвисмута позволило сделать вывод: введение атомов фтора, хлора, германия и метильных,



ацетильных, гидроксигрупп в карбоксилатный лиганд не влияет на длину связи  $\text{Bi}-\text{C}$  в молекулах дикарбоксилатов триарилвисмута.

Геометрические характеристики карбоксильных групп в молекулах рассматриваемых соединений слегка отличаются. Основным отличием в строении молекул дикарбоксилатов триарилвисмута является различное расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ .

Анализ геометрических параметров молекул  $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  показал, что расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$ , а значит, и асимметрия координации бидентатных карбоксилатных лигандов на атоме  $\text{Bi}$ , в большей степени зависят от природы радикала  $\text{R}$  в карбоксилатных группах. Увеличение расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}(=\text{C})$  (уменьшение внутримолекулярного взаимодействия) имеет место в тех дикарбоксилатах триарилвисмута, в которых радикал  $\text{R}$  карбоксилатных лигандов содержит электроноакцепторные заместители ( $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ) [6].

Таким образом, из приведенного анализа данных рентгеноструктурных исследований дикарбоксилатов триарилвисмута можно заключить, что упрочение внутримолекулярных контактов в молекулах дикарбоксилатов триарилвисмута приводит к увеличению одного из экваториальных углов (со стороны внутримолекулярных контактов) и, наоборот, при наименьших внутримолекулярных взаимодействиях разница в экваториальных углах менее значительна.

#### 1.4 Реакции трифенилвисмута с аренсульфоновыми кислотами в присутствии окислителя

Одностадийный окислительный метод был применен для получения бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута и  $\mu$ -оксобис(аренсульфонатотрифенилвисмута).

Исследовано окисление трифенилвисмута пероксидом водорода в присутствии аренсульфоновых кислот в эфире [25]. Показано, что при комнатной температуре образуются бис(аренсульфонаты) трифенилвисмута (мольное соотношение исходных реагентов 1:1:2) (схема 1.17).

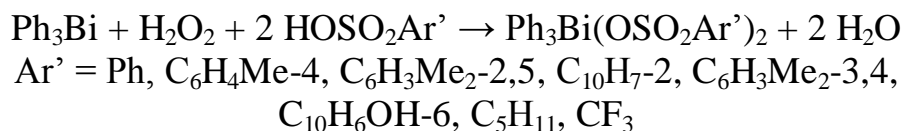


Схема 1.17

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что атом висмута в молекуле бис(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута имеет тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях; в экваториальной плоскости находятся по три фенильных кольца (рисунок 1.8).

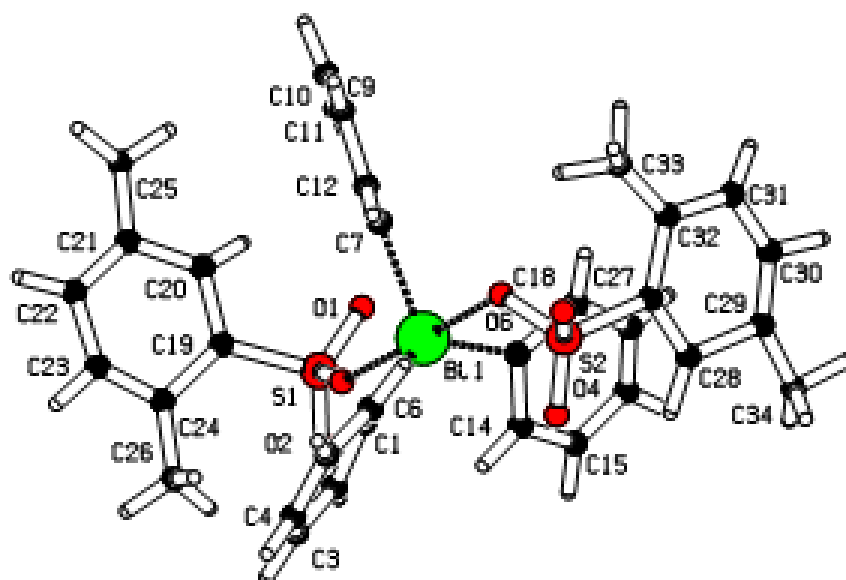


Рисунок 1.8 – Структура молекулы *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута

Углы между экваториальными фенильными заместителями неравноценны:  $118,0(1)^\circ$ ,  $112,0(1)^\circ$ ,  $130,0(1)^\circ$ . Их сумма ( $360,0(1)^\circ$ ) соответствуют теоретическому значению. Данное значение суммы углов в экваториальной плоскости свидетельствуют о том, что атомы висмута и три связанных с ними атома углерода лежат практически в одной плоскости. Действительно, атом висмута в молекуле соединения *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута отклоняется от экваториальной плоскости всего на  $0,028(2)$  Å. Значения длин связей Bi–C в молекуле находятся в интервале  $2,16(3) - 2,22(3)$  Å (сумма ковалентных радиусов атомов висмута и углерода равна  $2,31$  Å). Связи Bi–O в соединении *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута равна  $2,27(2)$ ,  $2,19(2)$  Å, что сравнимо с суммой ковалентных радиусов атомов висмута и кислорода  $2,24$  Å [24]. Связи S–O в сульфонатных группах  $SO_3$  соединения *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута неравноценны: две из них S(1)–O(1) ( $1,44(2)$  Å), S(1)–O(2) ( $1,43(2)$  Å) и S(2)–O(4) ( $1,38(2)$  Å), S(2)–O(5) ( $1,46(2)$  Å) более короткие и соответствуют кратным связям S=O, связи S(1)–O(3) ( $1,53(2)$  Å) и S(2)–O(6) ( $1,50(2)$  Å) длиннее и имеют меньший порядок. Следует отметить отсутствие дополнительной координации атома висмута в соединении *бис*(2,5-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута, несмотря на то, что сульфонатная группа имеет два потенциальных координирующих центра. Таким образом, можно сделать вывод о том, что аренсульфонатная группа выступает в роли монодентатного лиганда, в отличие от карбоксилатных групп, дентатность которых в арильных соединениях висмута больше единицы.

Таким образом, на основании приведенных данных можно считать, что реакции окислительного присоединения являются эффективным методом синтеза соединений висмута общей формулы  $Ar_3Bi(OSO_2Ar')_2$ .

Изменение лишь соотношения реагентов в реакции окислительного присоединения с участием аренсульфоновых кислот (1:1:1 вместо 1:1:2 мольн.) приводило к образованию органического соединения висмута мостикового типа со связями Bi–O–Bi (схема 1.18) [24].

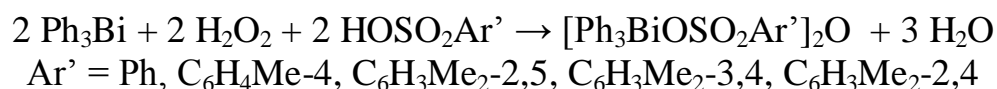


Схема 1.18

Соединения висмута мостикового строения  $[\text{Ph}_3\text{BiOSO}_2\text{Ar}']_2\text{O}$  отличались от производных висмута общей формулы  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}')_2$  меньшей растворимостью в органических растворителях.

$\mu$ -Оксосульфонаты трифенилвисмута можно получить гидролизом соответствующих бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута (схема 1.19).

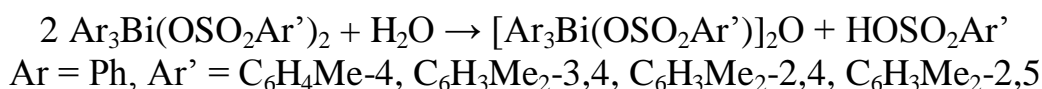


Схема 1.19

Атомы висмута в молекуле  $\mu$ -оксобис(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута) имеют обычную для пятивалентного висмута тригонально-бипирамидальную координацию (рисунок 1.9).

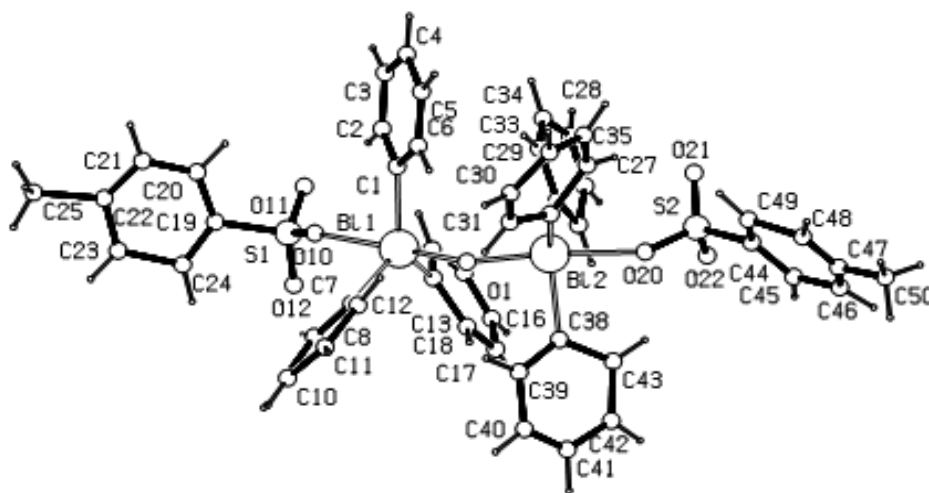


Рисунок 1.9 – Строение  $\mu$ -оксобис(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута)

Суммы валентных углов в экваториальных плоскостях составляют  $358,9$  и  $359,1^\circ$  соответственно, углы O–Bi–O равны  $174,7(7)$  и  $171,1(5)^\circ$ . Длины связей

Bi-C в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и существенно меньше.

Связи Bi-O заметно различаются: мостиковые связи Bi(1)-O(1) 1,97(2), Bi(2)-O(1) 1,95(2) Å, значительно короче терминальных связей Bi(1)-O(10) 2,30(2) и Bi(2)-O(20) 2,24(2) Å. Валентный угол Bi(1)O(1)Bi(2) составляет 140,7(7)°.

В молекуле  $\mu$ -оксобис(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута) V-образная форма центрального фрагмента и небольшое значение угла Bi-O-Bi подразумевает приближение друг к другу атомов висмута. В этом случае вероятными могли бы быть невалентные взаимодействия Bi...Bi, тем более, что координационно-ненасыщенная сфера атома Bi допускает это [9]. Действительно, в  $\mu$ -оксобис(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута) расстояние Bi...Bi равно 3,690(2) Å, что составляет 77 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (4,80 Å).

$\mu$ -Оксобис(аренсульфонатотрифенилвисмут) можно получать как по реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, пероксида водорода и аренсульфоновой кислоты, так и гидролизом бис(аренсульфонатов) трифенилвисмута. Выходы продуктов достаточно высоки в обоих случаях. Однако, из возможных способов синтеза более привлекателен метод окислительного присоединения, т.к. образование целевого продукта в этом случае происходит в одну стадию.

Таким образом, из приведенного литературного обзора следует, что синтез дикарбоксилатов и диаренсульфонатов трифенилвисмута по методу окислительного присоединения является простым и привлекательным, так как реакции идут в одну стадию и проходят в мягких условиях, не требуют больших затрат и усилий для выделения целевого продукта. Однако образование соединений различного строения делает этот метод менее предсказуемым. В зависимости от природы карбоновой (аренсульфоновой) кислоты и соединения висмута реакция может протекать по-разному. Не всегда можно получить дикарбоксилаты трифенилвисмута и диаренсульфонаты трифенилвисмута. Однако дальнейшая разработка этого метода позволит внедрить его в лабораторную практику.

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Получение дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенилвисмута) по реакции окислительного присоединения

Как следует из литературного обзора, важными реакциями в препаративной химии висмуторганических соединений являются реакции окислительного присоединения, позволяющие перейти от триарилвисмута к производным  $Ar_3BiX_2$  в мягких условиях в одну стадию. Большое значение имеет метод получения дикарбоксилатов трифенилвисмута, разработанный В. А. Додоновым с сотр., который заключается в окислении трифенилвисмута пероксидами в присутствии карбоновых или неорганических кислот [19].

Нами впервые была изучена возможность применимости окислительного синтеза для получения производных *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута.

*Трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут имеет необычное строение поскольку в молекуле наблюдаются внутримолекулярные контакты между атомами висмута и тремя атомами кислорода метоксигрупп (рисунок 2.1) [25].

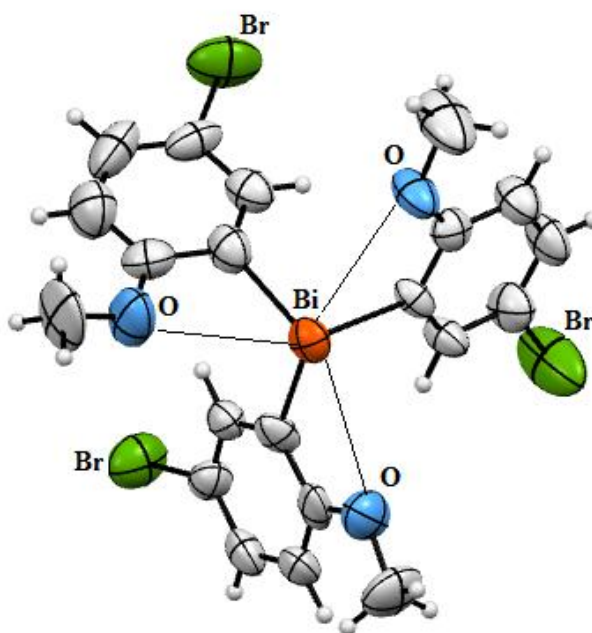


Рисунок 2.1– Строение *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

Расстояния между формально не связанными атомами висмута и кислорода равны 3,007 – 3,136 Å, что составляет 79 – 92 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода. Внутримолекулярные контакты, экранирующие атом металла, вероятно, могут оказывать влияние на взаимодействие реагента и субстрата в ходе реакции.

Нами изучены реакции *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с набором карбоновых кислот, имеющих органические радикалы различного строения. В

качестве окислителя были использованы *трет*бутилгидропероксид и пероксид водорода.

Нами установлено, что *трет*бутилгидропероксид не является эффективным окислителем в данных реакциях, поскольку не имело места образование дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута. Это может быть связано со стерическими факторами, затрудняющими нуклеофильную атаку атома металла окислителем и препятствующими образованию интермедиата, который затем, взаимодействуя с кислотой, приводит к целевому продукту.

В то же время, показано, что в присутствии пероксида водорода взаимодействие *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с различными карбоновыми кислотами (диэтиловый эфир, 20 °С, 24 ч) сопровождается образованием соответствующих дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (схема 2.1):

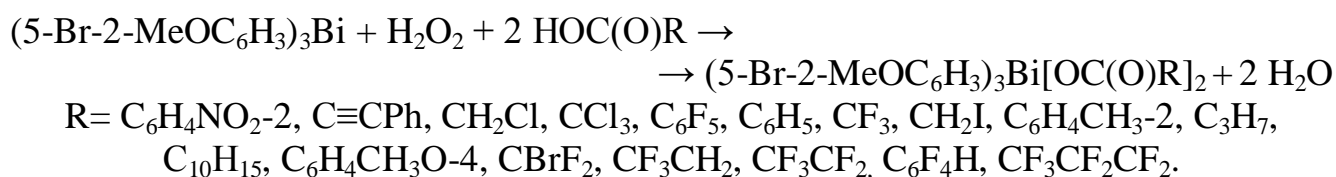


Схема 2.1

Температуры плавления и выходы синтезированных соединений представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Температуры плавления и выходы дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)R]<sub>2</sub>

R	T <sub>пл</sub> , °С	Выход, %
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	90	90
C≡CPh	79	87
CH <sub>2</sub> Cl	127	95
CCl <sub>3</sub>	146	96
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	98	83
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	135	97
CF <sub>3</sub>	138	86
CH <sub>2</sub> I	154	97
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -2	113	94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	159	86
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	130	95

Продолжение таблицы 2.1

$C_6H_4CH_3O-4$	94	94
$CBrF_2$	198	80
$CF_3CH_2$	152	93
$CF_3CF_2$	173	86
$C_6F_4H-2,3,4,5$	189	89
$CF_3CF_2CF_2$	154	92

ИК-спектры карбоновых кислот хорошо изучены. Так, известно, что характеристические полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы, проявляются при  $1725 - 1700 \text{ см}^{-1}$  для алифатических кислот, при  $1715 - 1690 \text{ см}^{-1}$  для непредельных кислот,  $1700 - 1680 \text{ см}^{-1}$  для ароматических кислот. В зависимости от силы кислоты, различных радикалов, входящих в ее состав, внутримолекулярных взаимодействий, характеристическая полоса может смещаться в коротковолновую или длинноволновую область.

Синтезированные нами дикарбоксилаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, поскольку при идентификации карбоновых кислот и их производных этот метод является достаточно надежным.

В ИК-спектрах дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута имеются полосы в области  $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ , которые характеризуют колебания карбонильной группы. Полосы поглощения карбонильной группы сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с соответствующими полосами в карбоновых кислотах, что свидетельствует, по-видимому, об удлинении связей  $C=O$  (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Положение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

R	$\nu(CO), \text{ см}^{-1}$ (5-Br-2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi[OC(O)R] <sub>2</sub> ,	$\nu(CO), \text{ см}^{-1}$ НОС(O)R
$C_6H_4NO_2-2$	1694	1702
$C\equiv CPh$	1686	1749
$CH_2Cl$	1693	1734
$CCl_3$	1679	1752
$C_6F_5$	1654	1721
$C_6H_5$	1688	1692
$CF_3$	1689	–
$CH_2I$	1674	1718
$C_6H_4CH_3-2$	1684	1698

Продолжение таблицы 2.2

$C_3H_7$	1653	–
$C_{10}H_{15}$	1653	1698
$C_6H_4CH_3O-4$	1667	1690
$CBrF_2$	1689	1770
$CF_3CH_2$	1673	–
$CF_3CF_2$	1678	–
$C_6F_4H-2,3,4,5$	1681	1693
$CF_3CF_2CF_2$	1685	–

Строение дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, для которых удалось вырастить монокристаллы, установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Особенности строения дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2 метоксифенил)висмута были выявлены на примере *бис*(трихлорацетата)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (I), *бис*(трифторацетата)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (II) и *бис*(бромдифторацетата)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (III).

По данным РСА, атомы висмута в I, II, III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (рисунки 2.2 – 2.4).

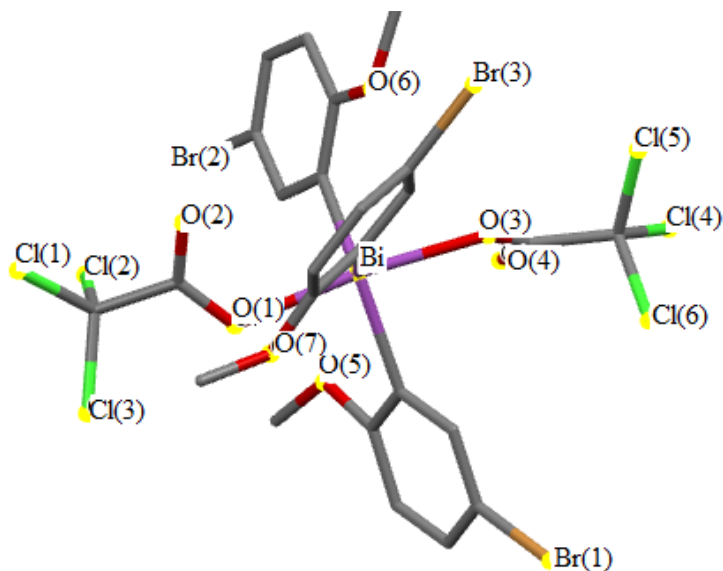


Рисунок 2.2 – Строение молекулы *бис*(трихлорацетата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута



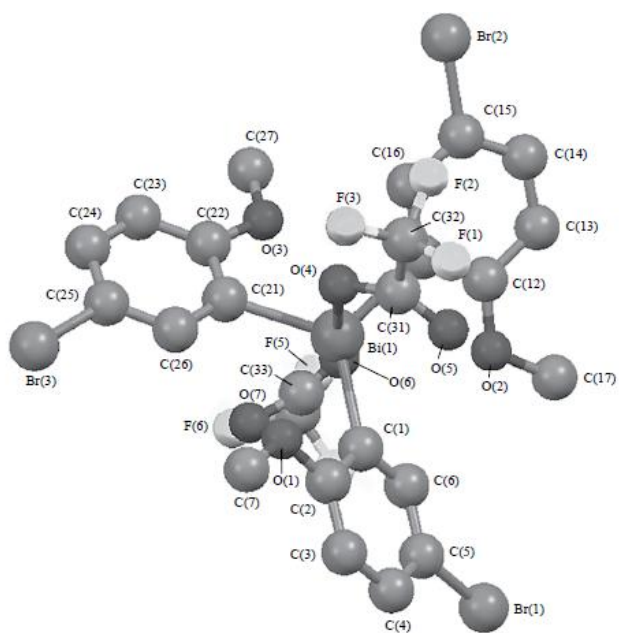


Рисунок 2.3 – Строение молекулы *бис*(трифторацетата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

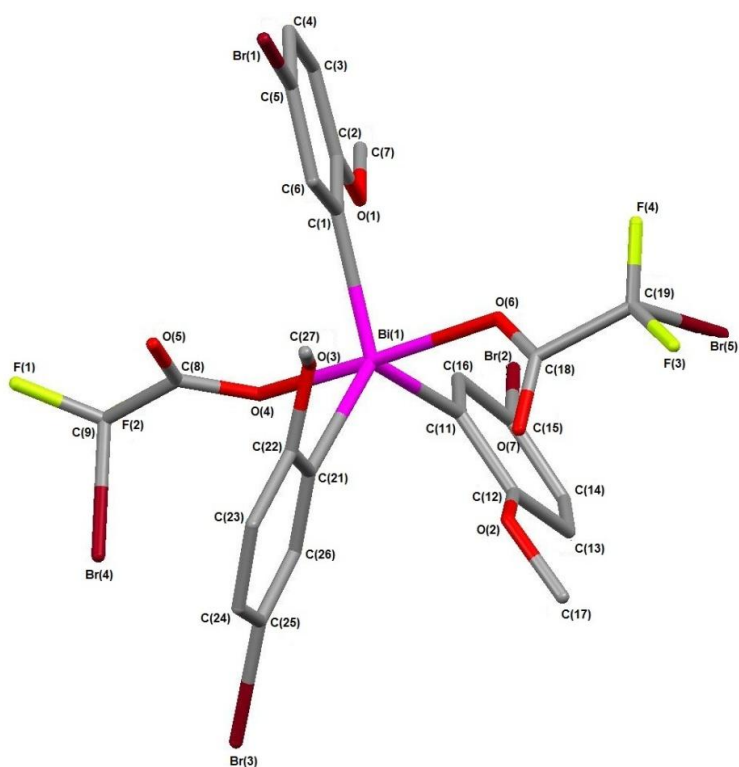


Рисунок 2.4 – Строение молекулы *бис*(бромдифторацетата) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

Основные геометрические характеристики молекул приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные геометрические параметры молекул **I**, **II**, **III**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
<b>I</b>			
Bi(1)–C(1)	2,190(8)	C(1)Bi(1)C(21)	113,6(3)
Bi(1)–C(11)	2,201(8)	C(1)Bi(1)C(11)	127,4(3)
Bi(1)–C(21)	2,219(7)	C(11)Bi(1)C(21)	118,9(3)
Bi(1)–O(1)	2,266(5)	C(1)Bi(1)O(1)	84,5(2)
Bi(1)–O(3)	2,264(5)	C(21)Bi(1)O(1)	102,4(3)
C(8)–O(1)	1,263(10)	C(11)Bi(1)O(1)	87,1(3)
C(18)–O(3)	1,280(9)	C(1)Bi(1)O(3)	87,7(2)
C(9)–Cl(1)	1,736(9)	C(21)Bi(1)O(3)	83,7(3)
C(9)–Cl(2)	1,737(10)	C(11)Bi(1)O(3)	95,0(3)
C(19)–Cl(4)	1,744(9)	O(3)Bi(1)O(1)	171,57(19)
<b>II</b>			
Bi(1)–C(1)	2,200(8)	C(1)Bi(1)C(21)	118,9(3)
Bi(1)–C(11)	2,199(9)	C(1)Bi(1)C(11)	123,1(3)
Bi(1)–C(21)	2,189(7)	C(11)Bi(1)C(21)	118,0(3)
Bi(1)–O(4)	2,280(6)	C(1)Bi(1)O(4)	100,3(3)
Bi(1)–O(6)	2,459(16)	C(21)Bi(1)O(4)	83,1(2)
		C(11)Bi(1)O(4)	86,0(3)
		C(1)Bi(1)O(6)	93,8(4)
		C(21)Bi(1)O(6)	94,0(3)
		C(11)Bi(1)O(6)	82,6(4)
		O(6)Bi(1)O(4)	165,2(4)
<b>III</b>			
Bi(1)–C(1)	2,230(2)	C(1)Bi(1)C(21)	123,5(8)
Bi(1)–C(11)	2,149(18)	C(1)Bi(1)C(11)	123,2(7)
Bi(1)–C(21)	2,200(2)	C(21)Bi(1)C(11)	113,1(8)
Bi(1)–O(4)	2,256(16)	C(1)Bi(1)O(4)	96,4(7)
Bi(1)–O(6)	2,276(19)	C(21)Bi(1)O(4)	85,7(8)
O(4)–C(8)	1,260(3)	C(11)Bi(1)O(4)	82,3(7)
O(6)–C(18)	1,200(3)	C(1)Bi(1)O(6)	82,0(8)
Br(1)–C(5)	1,910(2)	C(21)Bi(1)O(6)	103,0(9)
F(1)–C(9)	1,400(4)	C(11)Bi(1)O(6)	90,8(7)
F(3)–C(19)	1,310(3)	O(4)Bi(1)O(6)	170,6(7)

Аксиальные углы OBiO ( $165,2(4)^\circ$  в **(I)**,  $171,57(19)^\circ$  в **(II)** и  $170,6(7)^\circ$  в **(III)**) несколько отличаются от идеального значения  $180^\circ$ . Суммы валентных углов в экваториальной плоскости составляют  $360^\circ$  (**I**),  $359,9^\circ$  (**II**) и  $359,8^\circ$  (**III**) (табл. 2). Углы OBiC отклоняются от теоретического значения не более чем на  $7-8^\circ$ :

83,1(2)° – 94,0(3)° (**I**), 83,7(3)° – 95,0(3)° (**II**) и 82,0(8)° – 96,4(7)° (**III**). Длины связей Bi–C равны 2,189(7), 2,199(9), 2,200(8) Å в (**I**), 2,190(8), 2,201(8), 2,219(7) Å в (**II**) и 2,149(18), 2,200(2), 2,230(2) Å в (**III**); их средние значения (2,196(9), 2,203(8) и 2,193 Å) совпадают в пределах ошибки эксперимента. Расстояния Bi–O (2,280(6), 2,459(16) Å в (**I**), 2,266(5), 2,264(5) Å в (**II**) и 2,256(16), 2,276 (19) Å в (**III**) близки к сумме ковалентных радиусов атомов висмута и кислорода (2,31 Å [24]).

Внутримолекулярные расстояния Bi...O(=C) составляют 3,067(9), 3,146(9) Å в (**I**), 3,148(3), 3,163(4) Å в (**II**) и 3,16(2), 3,57(4) Å в (**III**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода (3,9 Å [24]).

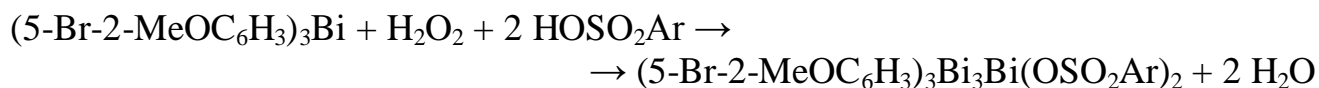
В структурах **I**, **II**, **III** карбоксилатные лиганды имеют анизобидентатный характер связывания. Как правило, карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триорганилвисмута имеют относительно фрагмента фрагмента BiC<sub>3</sub> *цис*-ориентацию. Наличие внутримолекулярного взаимодействия между атомом висмута и карбонильными атомами кислорода Bi...O(=C) приводит к значительному искажению валентного угла в экваториальной плоскости со стороны контактов, который может достигать 150° [25–26]. Однако в молекулах **I**, **II**, **III** двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп достигают 87,74° (**I**) и 81,99° (**III**), т.е. карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов, и, поэтому, заметного отклонения их значений от теоретического значения 120° не наблюдается (113,65°, 118,93°, 127,34° в (**I**); 118,0(3)°, 118,9(3)°, 123,1(3)° в (**II**) и 113,1(8)°, 123,2(7)°, 123,5(8)° в (**III**)).

Атомы кислорода метоксигрупп координированы с атомом висмута. Расстояния Bi...OMe равны 3,143(16) – 3,202(16) Å в (**I**), 3,028(16) – 3,162(16) Å в (**II**), 3,00(2) – 3,17(2) Å в (**III**) соответственно, что соизмеримо с аналогичными расстояниями в исходном *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмуте.

Можно считать, что дикарбоксилаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута имеют две координационные сферы с КЧ = 5+5, так как центральный атом образует дополнительные внутримолекулярные взаимодействия с лигандами.

## 2.2 Получение диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенилвисмута) по реакции окислительного присоединения

Исследовано окисление *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута пероксидом водорода в присутствии аренсульфоновых кислот в различных растворителях. Показано, что при комнатной температуре образуются диаренсульфонаты *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута (мольное соотношение исходных реагентов 1:1:2) (схема 2.2).



### Схема 2.2

Реакции проводили по следующей методике: *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмут растворяли в растворителе (диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, бензол), добавляли расчетное количество аренсульфоновой кислоты (мольное соотношение 1:2), затем водный раствор пероксида. При использовании полярных растворителей, таких как диэтиловый и метилтретбутиловый эфиры выход полученных соединений был выше, чем при использовании неполярного растворителя (бензол). Так же можно отметить изменение формы полученных кристаллов: в полярных растворителях кристаллы имели игольчатую форму, а в неполярных растворителях прямоугольную форму.

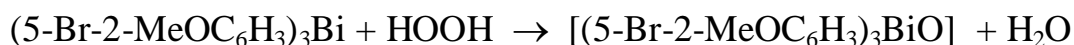
Полученные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой плавления, растворимые в большинстве органических растворителей.

Выходы и температуры плавления диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, полученных по реакции (см. схему 2.2), приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Температуры плавления и выходы диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

Ar	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,4	250	74
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2,5	210	87
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -4	146	86

Взаимодействие *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с пероксидом водорода в присутствии аренсульфоновых кислот, как мы полагаем, протекает с образованием на первой стадии соответствующего оксида висмута(V), который реагирует далее с кислотами (схемы 2.3 – 2.4):



### Схема 2.3

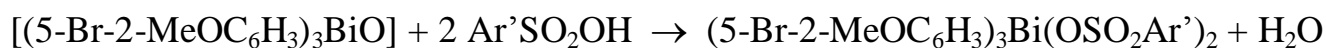


Схема 2.4

Синтезированные соединения были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, поскольку при идентификации аренсульфоновых кислот и их производных этот метод является достаточно надежным.

В монографии Беллами [28] приводятся интервалы частот, характерные для сульфоновых кислот: 1260–1150  $\text{cm}^{-1}$  (сильная полоса) и 1080-1010  $\text{cm}^{-1}$  (полоса средней интенсивности), которые относят к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы  $\text{SO}_2$ .

В ИК-спектрах полученных нами *бис*(аренсульфонатов) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута присутствуют интенсивные полосы поглощения в указанных интервалах частот, относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатных групп. По сравнению со спектрами сульфокислот в спектрах *бис*(аренсульфонатов) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута наблюдается сдвиг полос в высокочастотную область спектра, что свидетельствует, по-видимому, об уменьшении длин связей S–O (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Положение характеристических полос группы  $\text{SO}_2$  в ИК-спектрах *бис*(аренсульфонатов)*трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута

Ar'	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2, \text{cm}^{-1}$ в $\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}')_2$	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2, \text{cm}^{-1}$ в $\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}')_2$	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2, \text{cm}^{-1}$ в $\text{HOSO}_2\text{Ar}'$	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2, \text{cm}^{-1}$ в $\text{HOSO}_2\text{Ar}'$
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2,4}$	1178	1034	1156	1013
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,5}$	1193	1030	1154	1010
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}$	1177	1037	–	–

В области частот 1660–1490 и 1390–1260  $\text{cm}^{-1}$  находятся полосы, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы  $\text{NO}_2$ . У соединений, содержащих более одной нитрогруппы, полосы поглощения оказываются иногда дублетными; в частности, это бывает тогда, когда одна из групп способна связываться водородной связью. В спектре *бис*(2,4-динитробензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута) дублетной полосы поглощения не наблюдалось. Полосы, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы  $\text{NO}_2$ , в спектре *бис*(2,4-динитробензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута расположены в области 1545  $\text{cm}^{-1}$  и 1355  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

### 2.3 Получение $\mu$ -оксобис-[(сульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)] по реакции окислительного присоединения

Изменение соотношения исходных реагентов в реакции (см. схему 2.2) (1:1:1 вместо 1:1:2), но не условий протекания, приводило к изменению схемы реакции. В этом случае имело место образование органического соединения висмута мостикового типа со связями Bi–O–Bi (схема 2.5):

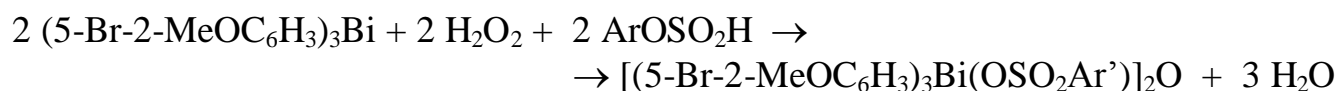


Схема 2.5

$\mu$ -Оксосульфонаты трис(5-бром-2-метоксифенил)висмута представляют собой бесцветные кристаллы, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимые в полярных органических растворителях и при нагревании в ароматических углеводородах.

Выходы и температуры плавления  $\mu$ -оксобис-[(аренсульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)], полученных по реакции (см. схему 2.5), приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Температуры плавления и выходы  $\mu$ -оксобис[(аренсульфонато)-трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)]  $[\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}') ]_2\text{O}$

Ar'	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub>	104	76
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2-2,5</sub>	84	82
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -4	184	80

Синтезированные соединения были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Таблица 2.8 – Положение характеристических полос группы SO<sub>2</sub> в ИК-спектрах  $\mu$ -оксобис-[(аренсульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)]

Ar'	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ , см <sup>-1</sup> в $\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}') ]_2\text{O}$	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ , см <sup>-1</sup> в $\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{Ar}') ]_2\text{O}$	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ , см <sup>-1</sup> в HOSO <sub>2</sub> Ar'	$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ , см <sup>-1</sup> в HOSO <sub>2</sub> Ar'
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2-2,4</sub>	1175	1037	1156	1013
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2-2,5</sub>	1166	1034	1154	1010
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -4	1175	1037	–	–

В ИК-спектрах полученных нами  $\mu$ -оксобис[(сульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)] присутствуют интенсивные полосы поглощения в указанных интервалах частот, относящиеся к 0асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатных групп.

Таким образом, одностадийный окислительный метод синтеза с применением пероксида водорода является удобным и результативным не только для получения бис(аренсульфонатов)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута, но и для синтеза  $\mu$ -оксобис[(сульфонато)трис(5-бром-2-метоксифенилвисмута)] при изменении соотношения реагентов.

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **I**, **II**, **III** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [30]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [31] OLEX2 [32]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

#### 3.1 Реакции окислительного присоединения

##### *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с карбоновыми кислотами

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-2]<sub>2</sub> (I).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,087 г (0,52 ммоль) 2-нитробензойной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30 %-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,258 г (90 %) соединения **I**, т.пл. 90 °С, после перекристаллизации из толуола т. пл. не изменилась.

ИК-спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): 466, 541, 568, 596, 623, 665, 713, 762, 789, 822, 874, 991, 1018, 1048, 1093, 1160, 1251, 1333, 1441, 1459, 1499, 1589, 1631, 1694, 2586, 2707, 2851, 2912, 3051.

**Синтез (5-Br- 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C≡CPh]<sub>2</sub> (II).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,076 г (0,52 ммоль) фенилпропионовой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30 %-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,241 г (87 %) соединения **II**, т.пл. 79 °С, после перекристаллизации из толуола и изопропилового спирта т.пл. не изменилась.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 448, 561, 632, 662, 701, 782, 831, 903, 1017, 1056, 1095, 1152, 1183, 1246, 1265, 1303, 1395, 1448, 1476, 1503, 1614, 1686, 1773, 2856, 2907, 2947, 3028, 3090.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (III).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,085 г (0,52 ммоль) трихлоруксусной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,273 г (96 %) соединения **III**, после перекристаллизации из толуола т.пл. 146 °С.



ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 397, 431, 487, 513, 619, 679, 743, 834, 948, 995, 1026, 1090, 1145, 1175, 1248, 1273, 1308, 1341, 1436, 1470, 1560, 1573, 1632, 1680, 2849, 2938, 3071, 3105.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (IV).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,049 г (0,52 ммоль) монохлоруксусной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30% -ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,235 г (95 %) соединения IV, после перекристаллизации из толуола т.пл. 127 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 455, 480, 516, 553, 630, 666, 720, 821, 903, 1015, 1054, 1094, 1152, 1183, 1246, 1274, 1297, 1380, 1440, 1480, 1501, 1544, 1571, 1632, 1693, 2851, 2897, 3027, 3090.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (V).** К смеси 0.2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,055 г (0,52 ммоль) пентафторбензойной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30% -ного водного раствора водорода. Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,257 г (83 %) соединения V, после перекристаллизации из толуола т.пл. 98 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 410, 449, 565, 636, 665, 720, 790, 842, 905, 948, 1018, 1054, 1130, 1158, 1191, 1249, 1310, 1410, 1431, 1482, 1511, 1534, 1571, 1636, 1678, 1693, 1708, 2869, 2954, 3009, 3057.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CH<sub>2</sub>I]<sub>2</sub> (VI).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,085 г (0,52 ммоль) моноиодуксусной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавляли 0,03 г (0,26 ммоль) 30 % -ного водного раствора пероксида водорода . Реакционную смесь оставляли при 20 °С на 24 ч. При испарении растворителя получили 0,291 г (97 %) соединения VI, т.пл. 154 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 438, 586, 628, 713, 785, 824, 855, 905, 963, 1021, 1072, 1120, 1186, 1249, 1267, 1301, 1324, 1394, 1445, 1475, 1491, 1545, 1632, 1644, 1684, 2345, 2381, 2852, 3021.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (VII).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,059 г (0,52 ммоль) трифторуксусной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,214 г (86%) соединения VII, т.пл. 138 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 425, 471, 522, 616, 654, 722, 790, 811, 849, 875, 1032, 1091, 1138, 1176, 1210, 1248, 1287, 1389, 1406, 1474, 1580, 1690, 1720, 2849, 2951, 3096.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (VIII).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,06 г (0,52 ммоль) бензойной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,253 г (97%) соединения VIII, т.пл. 135 °С.

ИК-спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): 441, 566, 630, 674, 690, 739, 827, 906, 974, 1015, 1057, 1091, 1158, 1192, 1246, 1271, 1311, 1353, 1386, 1440, 1484, 1502, 1531, 1575, 1608, 1645, 1660, 1716, 1729, 1766, 2845, 3025, 3050.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2]<sub>2</sub> (IX).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,071 г (0,52 ммоль) 2-метилбензойной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,253 г (94 %) соединения IX, т.пл. 113 °С.

ИК-спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): 441, 492, 551, 581, 630, 674, 754, 821, 903, 1015, 1054, 1100, 1152, 1182, 1246, 1275, 1298, 1334, 1383, 1437, 1481, 1513, 1581, 1641, 1650, 2845, 2953, 3023.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>O-4]<sub>2</sub> (X).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,079 г (0,52 ммоль) анисовой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,262 г (94%) соединения X, после перекристаллизации из толуола т.пл. 94 °С.

ИК-спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): 449, 544, 571, 629, 669, 715, 742, 782, 824, 839, 869, 903, 969, 1024, 1058, 1106, 1152, 1192, 1246, 1270, 1301, 1344, 1383, 1443, 1477, 1501, 1568, 1583, 1626, 1674, 2851, 2912, 2980, 3031.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub> (XI).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,094 г (0,52 ммоль) 1-адамantanкарбоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,278 г (95 %) соединения XI, т.пл. 130 °С.

ИК-спектр, (ν, см<sup>-1</sup>): 412, 453, 488, 551, 627, 687, 755, 830, 901, 996, 1021, 1056, 1096, 1121, 1156, 1191, 1245, 1270, 1311, 1333, 1357, 1384, 1419, 1441, 1471, 1491, 1538, 1561, 1580, 1621, 1653, 2866, 2985, 3055.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sub>2</sub> (XII).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,045 г (0,52 ммоль) циклопропанкарбоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл

(0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,209 г (86 %) соединения **XII**, т.пл. 159 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 453, 523, 553, 629, 669, 717, 827, 899, 961, 1018, 1058, 1097, 1155, 1183, 1249, 1271, 1301, 1383, 1441, 1486, 1496, 1575, 1632, 1653, 2857, 2948, 2985, 3027.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CBrF<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XIII).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,091 г (0,52 ммоль) бромдифторуксусной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,272 г (80 %) соединения **XIII**, т.пл. 198 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 483, 543, 558, 645, 689, 719, 829, 901, 956, 1028, 1059, 1098, 1160, 1187, 1255, 1277, 1311, 1387, 1443, 1490, 1498, 1573, 1645, 1658, 2867, 2950, 2986, 3027.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XIV).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,067 г (0,52 ммоль) трифторпропионовой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30 %-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,263 г (93 %) соединения **XIV**, т.пл. 152 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 423, 543, 556, 640, 667, 735, 878, 899, 965, 1019, 1067, 1099, 1165, 1189, 1256, 1273, 1308, 1386, 1450, 1488, 1498, 1573, 1634, 1657, 2859, 2978, 2995, 3044.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XV).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,067 г (0,52 ммоль) пентафторпропионовой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,245 г (86 %) соединения **XV**, т.пл. 173 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 467, 543, 576, 645, 677, 719, 856, 878, 965, 1034, 1067, 1091, 1187, 1198, 1267, 1288, 1309, 1367, 1450, 1489, 1494, 1587, 1656, 1676, 2867, 2987, 2998, 3056.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H]<sub>2</sub> (XVI).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,101 г (0,52 ммоль) тетрафторбензойной кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30 %-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,298 г (89 %) соединения **XVI**, т.пл. 189 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 473, 527, 553, 623, 659, 723, 828, 892, 967, 1034, 1065, 1099, 1154, 1187, 1242, 1265, 1312, 1386, 1447, 1488, 1496, 1575, 1637, 1654, 2859, 2954, 2987, 3046.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OC(O)CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XVII).** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,112 г (0,52 ммоль) гексафторбутановой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,302 г (92 %) соединения **XVII**, т.пл. 154 °С плавится с разложением.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 487, 565, 577, 669, 687, 756, 856, 892, 987, 1025, 1059, 1092, 1155, 1188, 1241, 1278, 1310, 1383, 1445, 1491, 1498, 1576, 1632, 1655, 2860, 2949, 2983, 3026.

### 3.2 Реакции окислительного присоединения

#### *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с аренсульфоновыми кислотами

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2-2,4</sub>]<sub>2</sub> (XVIII)** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,148 г (0,52 ммоль) 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,257 г (74 %) соединения **XVIII**, после перекристаллизации из бензола т.пл. 250 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3577, 3559, 3516, 3045, 2967, 2915, 1695, 1603, 1532, 1505, 1458, 1370, 1260, 1235, 1178, 1034, 835, 804, 763, 750, 703, 612, 543, 520, 467, 465.

**Синтез [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2-2,4</sub>)]<sub>2</sub>O (XIX)** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,074 г (0,26 ммоль) 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,207 г (76 %) соединения **XIX**, после перекристаллизации из бензола т.пл. 104 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3586, 3553, 3518, 3055, 2975, 2925, 1640, 1601, 1559, 1522, 1488, 1458, 1370, 1280, 1261, 1235, 1175, 1096, 1037, 833, 752, 706, 619, 560, 525, 466, 455.

**Синтез (5-Br-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi[OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2-2,5</sub>]<sub>2</sub> (XX)** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,116 г (0,52 ммоль) 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя

получили 0,223 г (87 %) соединения **XX**, после перекристаллизации из бензола т.пл. 210 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3545, 3503, 3256, 3055, 2989, 2924, 1625, 1602, 1556, 1522, 1489, 1456, 1378, 1259, 1223, 1206, 1193, 1094, 1030, 812, 752, 705, 617, 546, 515, 438.

**Синтез [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,5)]<sub>2</sub>O (XXI)** К смеси 0,2 г (0,26-ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,058 г (0,26 ммоль) 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,211 г (82 %) соединения **XXI**, после перекристаллизации из бензола т.пл. 84 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3535, 3507, 3236, 3055, 2977, 2912, 1615, 1602, 1565, 1529, 1455, 1375, 1281, 1223, 1207, 1166, 1084, 1014, 939, 809, 745, 702, 635, 574, 523, 425.

**Синтез [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)-4)]<sub>2</sub> (XXII)** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,090 г (0,52 ммоль) толуолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,234 г (86 %) соединения **XXII**, после перекристаллизации из бензола и октана т.пл. 146 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3578, 3556, 3514, 3034, 2957, 2913, 1687, 1601, 1525, 1505, 1455, 1372, 1284, 1229, 1177, 1037, 1014, 884, 745, 702, 627, 562, 515, 445.

**Синтез [(5-Br-2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)-4)]<sub>2</sub>O (XXIII)** К смеси 0,2 г (0,26 ммоль) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута и 0,045 г (0,26 ммоль) толуолсульфоновой кислоты в 50 мл диэтилового эфира добавили 0,03 мл (0,26 ммоль) 30%-ного водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь оставили при 20 °С на 24 ч. После испарения растворителя получили 0,217 г (80 %) соединения **XXIII**, после перекристаллизации из бензола и октана т.пл. 184 °С.

ИК-спектр, ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3565, 3549, 3509, 3015, 2945, 2917, 1683, 1600, 1520, 1501, 1455, 1434, 1372, 1284, 1229, 1175, 1037, 1014, 884, 742, 706, 615, 555, 510, 464.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований в работе сделаны следующие выводы.

1. Отработана методика синтеза дикарбоксилатов и диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, позволяющая получить целевой продукт с высоким выходом. Синтез характеризуется одностадийностью, мягкими условиями проведения реакции, чистотой выделяемого продукта.

2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение трех соединений. В молекулах дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, с карбоксилатными заместителями в аксиальных положениях. Особенностью полученных соединений является то, что наряду с внутримолекулярными взаимодействиями  $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$  присутствуют контакты  $\text{Bi}\cdots\text{OMe}$ .

3. В ИК-спектрах дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута наблюдается сдвиг полос поглощения карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$  в низкочастотную область спектра, по сравнению со спектрами карбоновых кислот, что обусловлено наличием внутримолекулярных взаимодействий  $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$  в молекулах соединений. В ИК-спектрах диаренсульфонатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута наблюдается смещение полос сульфонатной группы  $\text{SO}_2$  в высокочастотную область спектра, по сравнению со спектрами аренсульфоновых кислот, что свидетельствует, по-видимому, об уменьшении длин связей  $\text{S}-\text{O}$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
- 2 Kumar, I. Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes / I. Kumar, P. Bhattacharya, K.H. Whitmire et al. // *Organometallics*. – 2014. – V. 33, № 11. – P. 2906–2909.
- 3 Feham, K. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth Bis(salicylate) / K. Feham, A. Benkadari, A. Chouaih et al. // *Crystal Structure Theory and Applications*. – 2013. – V. 2, № 1 – P. 28–33.
- 4 Andreev, P.V. Bis(but-2-enoato-κO)triphenylbismuth(V) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // *Acta Crystal. Section E*. – 2013. – V. 69, № 6. – P. m333.
- 5 Шарутин, В.В. Синтез и строение *трис*(3-метилбензоата) висмута  $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}3)_3]$  и бис(3,4,5-трифторбензоата)фенилвисмута  $[\text{PhBi}(\mu\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-}3,4,5)(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-}3,4,5)_2]_2$  / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Коорд. Химия*. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 331–335.
- 6 Егорова, И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... докт. хим. наук / И.В. Егорова. – Благовещенск, 2008. – 119 с.
- 7 Егорова, И.В. Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко и др. // *Бутлеровские сообщения*. – 2005. – Т. 7, № 4. – С. 47–48.
- 8 Егорова, И.В. Синтез и строение *бис*(хлорацетата)фенилвисмута / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко, Н.А. Николаева и др. // *Коорд. химия*. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 336–339.
- 9 Захаров, Л.Н. Стерические эффекты в молекулах пятиковалентных соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута / Л.Н. Захаров, В.В. Шарутин, Н.А. Осанова и др. // *Горьк. гос. ун-т*. – 1984. – С. 59–62.
- 10 Deacon, G.B. Synthesis of Arylbismuth(III) Sulfonates from Triarylbi-muth Compounds and Arenesulfonic Acids or Sulfur Trioxide / G.B. Deacon, P. W. Felder, M. Domagala et al. // *Inorg. Chim. Acta*. – 1986. – V. 113, № 1. – P. 43–48.
- 11 Шарутин, В.В. Аренсульфонаты дифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // *Журн. общ. хим.* – 2000. – Т. 70, № 5. – С. 737–739.
- 12 Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллеспи, И. Харгитаи И. Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
- 13 Бокий, Н.Г. Структурная химия производных непереходных элементов. Часть II. Структурная химия органических соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута / Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков, А.Е. Калинин и др. // *Кристаллохимия*. – 1977. – Т. 12, № 1. – С. 58–168.
- 14 Drager, M. Bismuth-Containing Heterocycles I. Methylated and Phenylated Bismocene, Intra- and Intramolecular Coordination Enhancement of Bismuth (III) / M. Drager, B.M. Schmidt // *J. Organomet. Chem.* – 1985. – V. 290. – P. 133–145.

- 15 Шарутин, В.В. Бис(2,5-диметилбензолсульфонат) фенилвисмута. Строение и реакции / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорг. хим. – 2014. – Т. 59, № 10. – С. 1356–1359.
- 16 Glidewell, G. Triphenylpnictogenchalogenides: a Preparative and Mass-Spectrometric Study / G. Glidewell // Organomet. Chem. – 1976. – V. 116, N 2. – P. 199–209.
- 17 Raj, P. On the Reactivity of Less Common Halopseudohalogens Towards Metal-Carbon and Metal-Metal Bonded Compounds / P.Raj, K. Singhal, R. Rastogi // Polyhedron. – 1986. – V. 5, № 3. – P. 677–685.
- 18 Frohn, H.J. Beifrage zur Chemie des Iodpentafluorids. IF<sub>5</sub> als Oxidatives Fluorierungsmittel für Elementorganica des Arsens, Antimons und Bismuts: Selektivität und Methodische Grenzen / H.J. Frohn, H. J. Maure // Fluorine Chem. – 1986. – V. 34. – P. 129 – 145.
- 19 Додонов, В.А. Синтез и некоторые реакции диацилатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гуцин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. хим. – 1985. – Т. 55, № 1. – С. 73–80.
- 20 Гуцин, А.В. Взаимодействие трифенилсурьмы и трифенилвисмута с третбутилпероацетатом / А.В. Гуцин, В.А. Додонов, Е.Е. Демина // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. № 5. – С. 964–967.
- 21 Гуцин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута (V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... докт. хим. наук / А.В. Гуцин. – Нижний Новгород, 1998. – 291 с.
- 22 Егорова, И.В. Аренсульфонаты тетра- и триарилвисмута(V). Синтез, строение и реакционная способность: дис. ... канд. хим. Наук / И.В. Егорова. – Благовещенск, 2000. – 112 с.
- 23 Kumar, I. Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes / I. Kumar, P. Bhattacharya, K.H. Whitmire // Organometallics. – 2014. – V. 33, № 11. – P. 2906.
- 24 Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов. // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
- 25 Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(5-бром-2-метоксифенил)висмута: [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Br-5)(MeO-2))<sub>3</sub>Bi[OC(O)CNa<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // Журн. неорганической химии. – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056.
- 26 Ермакова, В.А. Синтез и строение бис(бромдифторацетата) трис(5-бром-2-метоксифенил)висмута / В.А. Ермакова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ, серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 41–47.
- 27 Аренсульфонаты тетра- и трифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2350–2354.
- 28 Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.



29 Cambridge Crystallographic Data Center. 2017. ([deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

30 Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

31 Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

32 OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

## ABSTRACT

Ermakova V.A. Interaction of tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth with a carboxylic and arenesulfonic acids in presence of an oxidant – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2018. – 47 p., 13 fig., 12 tables, 32 references, 1 app.

*Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth*, carboxylic acids, arenesulfonic acids, *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth dicarboxylates*, *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth diarenesulfonates*, hydrogen peroxide, oxidative addition, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The object of the study are dicarboxylates and *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth diarenesulfonates* obtained by oxidative addition reactions.

The aim of this work is the synthesis and study of the structure of *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth dicarboxylates* and *diarenesulfonates*.

To achieve the goal, the following tasks have been accomplished:

- the search, generalization and analysis of literature data on the research topic;
- the reactions of oxidative addition of *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth* with carboxylic and arenesulfonic acids in diethyl ether in the presence of hydrogen peroxide and t-butyl hydroperoxide;
- the compounds obtained are characterized by melting points and IR spectra;
- the structure of some synthesized compounds was determined by X-ray diffraction analysis.

Scope of application - the developed procedures for the synthesis of *tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) bismuth dicarboxylates* and *diarenesulfonates* based on the oxidative addition reaction can be used in laboratory practice.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные кристаллографические данные, значения длин связей и валентных углов для структур **I** и **III**.

Таблица А.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **I**

Параметр	Значение
Формула	$C_{25}H_{18}O_7Cl_6Br_3Bi$
M	1091,80
T, К	273,15
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a, Å	13,1602(9)
b, Å	9,4483(6)
c, Å	28,3310(17)
$\alpha$ , °	90,00
$\beta$ , °	101,793(2)
$\gamma$ , °	90,00
V, Å <sup>3</sup>	3448,4(4)
Z	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2,103
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	9,094
F(000)	2056,0
Размер кристалла, мм	× ×
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	6,4–41,28°
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -28 \leq l \leq 28$
Измерено отражений	23635
Независимых отражений	3495 [ $R_{int} = 0,0281, R_{sigma} = 0,0158$ ]
Число уточняемых параметров	3495/0/382
GOOF	1,018
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0311, wR_2 = 0,0722$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0347, wR_2 = 0,0743$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>-3</sup>	1,34/-1,07

Таблица А.2 – Длины связей и валентные углы для структуры I

Связь	Длина связи, Å	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
1	2	3	4	5	6
Bi(1)–C(11)	2,201(8)	C(11)Bi(1)O(1)	87,1(3)	C(24)C(25)C(26)	120,3(10)
Bi(1)–O(1)	2,266(5)	C(11)Bi(1)O(3)	95,0(3)	C(24)C(25)Br(3)	119,9(8)
Bi(1)–O(3)	2,264(5)	C(11)Bi(1)C(21)	118,9(3)	O(3)C(18)C(19)	111,7(7)
Bi(1)–C(1)	2,190(8)	O(3)Bi(1)O(1)	171,57(19)	O(4)C(18)O(3)	127,4(7)
Bi(1)–C(21)	2,219(7)	C(1)Bi(1)C(11)	127,4(3)	O(4)C(18)C(19)	120,8(8)
Br(2)–C(15)	1,886(10)	C(1)Bi(1)O(1)	84,5(2)	C(2)O(5)C(7)	118,5(8)
C(12)–O(6)	1,354(10)	C(1)Bi(1)O(3)	87,7(2)	Cl(5)C(19)Cl(6)	110,1(5)
C(12)–C(11)	1,367(12)	C(1)Bi(1)C(21)	113,6(3)	Cl(5)C(19)Cl(4)	109,6(5)
C(12)–C(13)	1,387(12)	C(21)Bi(1)O(1)	102,4(3)	C(18)C(19)Cl(5)	110,7(6)
O(6)–C(17)	1,421(11)	C(21)Bi(1)O(3)	83,7(3)	C(18)C(19)Cl(6)	106,4(6)
C(15)–C(16)	1,370(14)	O(6)C(12)C(11)	117,6(7)	C(18)C(19)Cl(4)	111,5(6)
C(15)–C(14)	1,363(15)	O(6)C(12)C(13)	123,8(8)	Cl(4)C(19)Cl(6)	108,5(5)
C(16)–C(11)	1,382(12)	C(11)C(12)C(13)	118,5(8)	C(8)C(9)Cl(1)	111,1(6)
C(14)–C(13)	1,384(14)	C(12)O(6)C(17)	119,8(8)	C(8)C(9)Cl(2)	111,2(7)
O(1)–C(8)	1,263(10)	C(16)C(15)Br(2)	118,2(9)	C(8)C(9)Cl(3)	106,7(6)
O(3)–C(18)	1,280(9)	C(14)C(15)Br(2)	120,2(8)	Cl(1)C(9)Cl(2)	109,2(5)
O(7)–C(22)	1,373(11)	C(14)C(15)C(16)	121,6(9)	Cl(1)C(9)Cl(3)	109,0(5)
O(7)–C(27)	1,437(11)	C(15)C(16)C(11)	117,5(9)	Cl(2)C(9)Cl(3)	109,6(5)
C(1)–C(6)	1,363(11)	C(12)C(11)Bi(1)	117,9(6)	C(24)C(23)C(22)	119,6(10)
C(1)–C(2)	1,380(11)	C(12)C(11)C(16)	122,7(8)	C(5)C(4)C(3)	121,0(9)
O(2)–C(8)	1,210(10)	C(16)C(11)Bi(1)	119,3(7)	C(6)C(5)Br(1)	120,7(8)
C(8)–C(9)	1,559(12)	C(15)C(14)C(13)	120,1(9)	C(4)C(5)C(6)	120,3(10)
C(26)–C(21)	1,380(11)	C(14)C(13)C(12)	119,6(10)	C(4)C(5)Br(1)	118,9(8)
C(26)–C(25)	1,364(12)	C(8)O(1)Bi(1)	114,7(5)	C(4)C(3)C(2)	119,5(9)
C(22)–C(21)	1,361(12)	C(18)O(3)Bi(1)	114,7(5)	C(25)C(24)C(23)	121,2(10)
C(22)–C(23)	1,400(13)	C(22)O(7)C(27)	117,8(8)	–	–
C(6)–C(5)	1,376(12)	C(6)C(1)Bi(1)	119,0(6)	–	–
C(2)–O(5)	1,358(10)	C(6)C(1)C(2)	121,3(8)	–	–
C(2)–C(3)	1,398(13)	C(2)C(1)Bi(1)	119,7(6)	–	–
C(25)–Br(3)	1,903(11)	O(1)C(8)C(9)	113,0(8)	–	–
C(25)–C(24)	1,351(15)	O(2)C(8)O(1)	127,2(8)	–	–
Br(1)–C(5)	1,891(10)	O(2)C(8)C(9)	119,7(8)	–	–
Cl(1)–C(9)	1,736(9)	C(25)C(26)C(21)	119,0(9)	–	–
Cl(5)–C(19)	1,742(10)	O(7)C(22)C(23)	125,1(9)	–	–
Cl(2)–C(9)	1,737(10)	C(21)C(22)O(7)	116,8(8)	–	–
Cl(6)–C(19)	1,758(10)	C(21)C(22)C(23)	118,1(10)	–	–
Cl(3)–C(9)	1,747(10)	C(1)C(6)C(5)	119,4(8)	–	–
C(18)–O(4)	1,203(9)	C(26)C(21)Bi(1)	117,2(6)	–	–
C(18)–C(19)	1,544(12)	C(22)C(21)Bi(1)	121,1(7)	–	–
O(5)–C(7)	1,432(10)	C(22)C(21)C(26)	121,7(8)	–	–

Продолжение таблицы А.2

1	2	3	4	5	6
C(19)–Cl(4)	1,744(9)	C(1)C(2)C(3)	118,4(9)	–	–
C(23)–C(24)	1,364(16)	O(5)C(2)C(1)	116,3(8)	–	–
C(4)–C(5)	1,356(14)	O(5)C(2)C(3)	125,2(8)	–	–
C(4)–C(3)	1,368(14)	C(26)C(25)Br(3)	119,8(9)	–	–

Таблица А.3 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **III**

Параметр	Значение
Формула	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> O <sub>14</sub> F <sub>8</sub> Br <sub>10</sub> Bi <sub>2</sub>
M	2229,85
T, K	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	12,775(14)
b, Å	15,999(12)
c, Å	17,196(16)
α, °	88,09(3)
β, °	68,67(5)
γ, °	87,92(4)
V, Å <sup>3</sup>	3271(5)
Z	2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2,264
μ, мм <sup>-1</sup>	11,560
F(000)	2072,0
Размер кристалла, мм	0,39 × 0,32 × 0,2
Излучение	MoKα (λ = 0,71073)
Область сбора данных по 2θ, град	5,74–47,26
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Измерено отражений	54352
Независимых отражений	9793 [R <sub>int</sub> = 0,0671, R <sub>sigma</sub> = 0,0434]
Число уточняемых параметров	9793/0/764
GOOF	1,028
R-факторы по F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )	R <sub>1</sub> = 0,0846, wR <sub>2</sub> = 0,2467
R-факторы по всем отражениям	R <sub>1</sub> = 0,1121, wR <sub>2</sub> = 0,2743
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>-3</sup>	8,74/-2,42

Таблица А.4 – Длины связей и валентные углы для структуры III

Связь	Длина связи, Å	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
1	2	3	4	5	6
Bi(2)–O(13)	2,261(14)	O(13)Bi(2)O(11)	169,3(5)	O(8)C(32)C(31)	115,7(19)
Bi(2)–C(31)	2,19(2)	C(31)Bi(2)O(13)	100,2(8)	O(8)C(32)C(33)	126(3)
Bi(2)–C(41)	2,184(16)	C(31)Bi(2)C(51)	123,1(8)	C(33)C(32)C(31)	118(3)
Bi(2)–C(51)	2,189(19)	C(31)Bi(2)O(11)	88,5(8)	C(43)C(44)C(45)	120(2)
Bi(2)–O(11)	2,316(16)	C(41)Bi(2)O(13)	83,2(6)	C(6)C(1)Bi(1)	117,9(16)
Bi(1)–O(4)	2,256(16)	C(41)Bi(2)C(31)	118,1(7)	C(6)C(1)C(2)	126(2)
Bi(1)–C(11)	2,149(18)	C(41)Bi(2)C(51)	118,7(8)	C(2)C(1)Bi(1)	116,0(17)
Bi(1)–O(6)	2,276(19)	C(41)Bi(2)O(11)	98,2(6)	C(46)C(45)Br(7)	114,1(19)
Bi(1)–C(21)	2,20(2)	C(51)Bi(2)O(13)	85,0(7)	C(44)C(45)Br(7)	119,3(17)
Bi(1)–C(1)	2,23(2)	O(4)Bi(1)O(6)	170,6(7)	C(44)C(45)C(46)	126(2)
Br(7)–C(45)	1,96(2)	C(11)Bi(1)O(4)	82,3(7)	C(55)C(56)C(51)	113(2)
Br(2)–C(15)	1,87(3)	C(11)Bi(1)O(6)	90,8(7)	C(51)C(52)C(53)	116(3)
Br(10)–C(39)	1,94(3)	C(11)Bi(1)C(21)	113,1(8)	C(51)C(52)O(10)	116(2)
Br(1)–C(5)	1,91(2)	C(11)Bi(1)C(1)	123,2(7)	C(52)C(53)O(10)	128(2)
Br(6)–C(35)	1,89(3)	C(21)Bi(1)O(4)	85,7(8)	C(54)C(53)C(52)	122(3)
F(6)–C(29)	1,56(3)	C(21)Bi(1)O(6)	103,0(9)	C(56)C(55)Br(8)	116(2)
Br(9)–C(29)	1,79(3)	C(21)Bi(1)C(1)	123,5(8)	C(54)C(55)C(56)	124(3)
O(13)–C(38)	1,27(2)	C(1)Bi(1)O(4)	96,4(7)	C(54)C(55)Br(8)	120(2)
Br(4)–C(9)	2,01(4)	C(1)Bi(1)O(6)	82,0(8)	C(8)C(9)Br(4)	105(3)
O(2)–C(12)	1,31(3)	C(38)O(13)Bi(2)	116,4(14)	F(1)C(9)Br(4)	106(2)
O(2)–C(17)	1,41(4)	C(12)O(2)C(17)	118(3)	F(1)C(9)C(8)	112(3)
C(31)–C(36)	1,32(3)	C(36)C(31)Bi(2)	118(2)	F(2)C(9)Br(4)	110(3)
C(31)–C(32)	1,40(3)	C(36)C(31)C(32)	122(2)	F(2)C(9)C(8)	115(3)
C(41)–C(46)	1,39(3)	C(32)C(31)Bi(2)	119,4(15)	F(2)C(9)F(1)	108(3)
C(41)–C(42)	1,35(3)	C(46)C(41)Bi(2)	120,3(13)	C(32)C(33)C(34)	115(3)
O(4)–C(8)	1,26(3)	C(42)C(41)Bi(2)	118,2(14)	C(23)C(24)C(25)	119(2)
C(51)–C(56)	1,43(3)	C(42)C(41)C(46)	121,5(17)	C(14)C(13)C(12)	121(3)
C(51)–O(52)	1,39(3)	C(8)O(4)Bi(1)	115,9(15)	C(26)C(25)C(24)	121(3)
O(5)–C(8)	1,18(3)	C(56)C(51)Bi(2)	117,5(15)	C(26)C(25)Br(3)	122,8(19)
O(10)–C(52)	1,32(3)	C(52)C(51)Bi(2)	117,9(18)	C(24)C(25)Br(3)	116,7(19)
O(10)–C(57)	1,46(4)	C(52)C(51)C(56)	125(2)	C(13)C(14)C(15)	120(2)
O(8)–C(37)	1,42(3)	C(52)O(10)C(57)	119(3)	C(19)Br(5)Br(5 <sup>1</sup> )	126,8(11)
O(8)–C(32)	1,34(3)	C(32)O(8)C(37)	121(2)	C(35)C(34)C(33)	124(3)
F(7)–C(39)	1,34(3)	C(22)O(3)C(27)	116(2)	C(53)C(54)C(55)	121(3)
O(3)–C(22)	1,35(3)	C(28)O(11)Bi(2)	111,1(17)	O(7)C(18)C(19)	117(3)
O(3)–C(27)	1,37(3)	C(31)C(36)C(35)	121(3)	O(6)C(18)O(7)	131(4)
O(12)–C(28)	1,25(3)	C(12)C(11)Bi(1)	116,2(17)	O(6)C(18)C(19)	112(3)
O(14)–C(38)	1,17(3)	C(16)C(11)Bi(1)	122,9(14)	C(18)C(19)Br(5)	107(2)
O(11)–C(28)	1,22(3)	C(16)C(11)C(12)	121(2)	F(3)C(19)Br(5)	100(2)
O(7)–C(18)	1,22(4)	C(18)O(6)Bi(1)	131(2)	F(3)C(19)C(18)	113(3)

Продолжение таблицы А.4

1	2	3	4	5	6
C(36)–C(35)	1,34(4)	C(42)O(9)C(47)	122(2)	F(4)C(19)Br(5)	100(3)
C(11)–C(12)	1,42(3)	C(45)C(46)C(41)	113,4(19)	F(4)C(19)C(18)	119(3)
C(11)–C(16)	1,41(3)	O(1)C(2)C(7)	120(2)	F(4)C(19)F(3)	114(3)
O(6)–C(18)	1,20(3)	C(26)O(21)Bi(1)	119,6(16)	F(6)C(29)Br(9)	104,5(16)
O(9)–C(42)	1,36(3)	C(26)C(21)C(22)	123(2)	F(5)C(29)F(6)	89(2)
O(9)–C(47)	1,45(3)	C(22)C(21)Bi(1)	117,6(17)	F(5)C(29)Br(9)	110(2)
C(46)–C(45)	1,37(3)	F(7)C(39)Br(10)	108(2)	F(5)C(29)C(28)	115(2)
O(1)–C(2)	1,30(3)	F(7)C(39)F(8)	105(2)	F(6)C(29)C(28)	123(2)
O(1)–C(7)	1,45(3)	F(7)C(39)C(38)	114(2)	C(28)C(29)Br(9)	113,2(19)
C(21)–C(26)	1,28(3)	F(8)C(39)Br(10)	107,9(19)	–	–
C(21)–C(22)	1,43(3)	F(8)C(39)C(38)	114(2)	–	–
C(39)–F(8)	1,39(3)	C(38)C(39)Br(10)	107,9(18)	–	–
C(39)–C(38)	1,53(4)	C(24)C(23)C(22)	121(2)	–	–
C(23)–C(22)	1,41(3)	C(5)C(4)C(3)	117(2)	–	–
C(23)–C(24)	1,33(3)	C(36)C(35)Br(6)	123(3)	–	–
C(4)–C(5)	1,31(4)	C(34)C(35)Br(6)	118(3)	–	–
C(4)–C(3)	1,32(4)	C(34)C(35)C(36)	119(3)	–	–
C(35)–C(34)	1,27(5)	C(16)C(15)Br(2)	118(2)	–	–
C(15)–C(16)	1,36(3)	C(16)C(15)C(14)	121(3)	–	–
C(15)–C(14)	1,40(4)	C(14)C(15)Br(2)	121(2)	–	–
F(5)–C(29)	1,36(3)	C(4)C(5)Br(1)	121(2)	–	–
C(5)–C(6)	1,41(3)	C(4)C(5)C(6)	123(2)	–	–
C(8)–C(9)	1,52(4)	C(6)C(5)Br(1)	116(2)	–	–
C(6)–C(1)	1,32(3)	O(4)C(8)C(9)	113(3)	–	–
C(26)–C(25)	1,33(3)	O(5)C(8)O(4)	127(2)	–	–
C(2)–C(3)	1,37(3)	O(5)C(8)C(9)	120(3)	–	–
C(2)–C(1)	1,40(3)	C(1)C(6)C(5)	115(2)	–	–
C(28)–C(29)	1,50(4)	C(21)C(26)C(25)	121(2)	–	–
C(42)–C(43)	1,43(3)	C(2)O(1)C(3)	131(2)	–	–
C(43)–C(44)	1,28(3)	C(1)O(1)C(2)	118(2)	–	–
C(12)–C(13)	1,40(4)	C(3)C(2)C(1)	111(3)	–	–
F(1)–C(9)	1,40(4)	C(28)O(12)C(29)	116(2)	–	–
C(32)–C(33)	1,37(3)	O(11)C(28)O(12)	131(2)	–	–
F(2)–C(9)	1,40(5)	O(11)C(28)C(29)	113(2)	–	–
C(44)–C(45)	1,33(3)	O(9)C(41)C(42)	115,0(18)	–	–
C(56)–C(55)	1,39(3)	C(41)C(42)C(43)	119(2)	–	–
C(52)–C(53)	1,43(4)	C(42)O(9)C(43)	126(2)	–	–
C(53)–C(54)	1,30(4)	O(3)C(22)C(21)	118(2)	–	–
C(55)–Br(8)	1,88(3)	O(3)C(22)C(23)	127(2)	–	–
C(55)–C(54)	1,38(4)	C(21)C(22)C(23)	115(2)	–	–
C(33)–C(34)	1,47(5)	C(44)C(43)C(42)	120(2)	–	–
C(24)–C(25)	1,41(3)	C(11)C(12)O(2)	115(2)	–	–

Продолжение таблицы А.4

C(13)–C(14)	1,36(4)	O(2)C(12)C(13)	128(2)	–	–
C(25)–Br(3)	1,91(3)	C(13)C(12)C(11)	118(3)	–	–
Br(5)–Br(5 <sup>1</sup> )	1,954(18)	C(4)C(3)C(2)	127(3)	–	–
C(19)–Br(5)	1,96(4)	O(13)C(38)C(39)	113(2)	–	–
C(18)–C(19)	1,61(5)	O(14)C(38)O(13)	127(2)	–	–
F(3)–C(19)	1,31(3)	O(14)C(38)C(39)	121(2)	–	–
F(4)–C(19)	1,19(3)	C(15)C(16)C(11)	119(2)	–	–