УДК 546.87+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi, [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi[OC(O)CF₂Br]₂ И [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Bi[OC(O)C₆HF₄-2,3,4,5]₂

© 2021 г. В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹, А. Н. Ефремов^{1, *}

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

**e-mail: efremov_an94@mail.ru* Поступила в редакцию 22.01.2021 г. После доработки 02.02.2021 г. Принята к публикации 08.02.2021 г.

В кристалле [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi (I), полученном из треххлористого висмута и 2-метокси-5хлорфениллития в эфире, атомы висмута имеют тригональное окружение лигандов. С учетом координации атомов кислорода MeO-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния Bi···OMe 3.014(6), 3.088(6) и 3.168(6) Å) координационное число центрального атома составляет 6 (3 + 3). Действие гидропероксида третичного бутила на смесь I и бромдифторуксусной кислоты или [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Bi и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилвисмута [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi[OC(O)CF₂Br]₂ (II), [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Bi[OC(O)C₆HF₄-2,3,4,5]₂ (III), соответственно, с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах II и III имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода O=C- и MeO-групп (3.05(16), 3.30(16) и 3.153(5)–3.117(5) Å для II и 3.004(7), 3.230(7) и 3.159(7)–3.199(7) Å для III). Структуры комплексов I–III изучены методом PCA (CIF files CCDC № 2044006 (I), 2044005 (II), 2048153 (III)).

Ключевые слова: бис(бромдифторацетат) *mpuc*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута, *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоат) *mpuc*(2-метокси-5-бромфенил)висмута, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21070057

До недавнего времени наиболее изученными арильными соединениями висмута были фенильные и в меньшей степени *п*-толильные производные. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов висмута позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами, что приводит к увеличению координационного числа (КЧ) металла и часто влияет на реакционную способность соединений. Так, известны арильные производные висмута, имеющие в фенильных заместителях такие потенциальные координирующие центры, как атомы азота [1-10], кислорода [10-13], фосфора [14, 15], бора [16] и серы [10, 17, 18]. Известно, что дикарбоксилаты триарилвисмута способны оказывать антилейшманиозное действие [19-22], обладают высокой фотохимической ативностью [23], поэтому синтез и исследование свойств дикарбоксилатов триарилвисмута с потенциальными координирующими центрами в арильных лигандах является актуальной задачей.

В настоящей работе впервые получен комплекс [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi (I), изучена его реакция с бромдифторуксусной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, приводящая к образованию [(2-MeO)(5-Cl)C₆H₃]₃Bi[OC(O)CF₂Br]₂ (II). Аналогично получен комплекс [(2-MeO)(5-Br)-C₆H₃]₃Bi[OC(O)C₆HF₄-2,3,4,5]₂ (III), который после перекристаллизации из бензола охарактеризован в виде сольвата с бензолом (III • 1/2PhH). Установлены особенности строения полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *пара*-хлоранизол, бромдифторуксусную и 2,3,4,5-тетрафторбензойную кислоты (Alfa Aesar). *Трис*(2-метокси-5бромфенил)висмут получали по методике для комплекса І. Перед проведением синтеза растворители бензол и октан квалификации "х. ч." просушивали над хлоридом кальция, диэтиловый эфир – над натрием. Синтез *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута (I). К смеси 5.05 г (16.0 ммоль) трихлорида висмута и 100 мл эфира прибавляли раствор 5-хлор-2-метоксифениллития в 150 мл эфира, полученного металлированием 7.00 г *пара*-хлоранизола фениллитием, перемешивали и выдерживали 18 ч при 20°С. К реакционной смеси прибавляли 2 мл воды, эфирный раствор фильтровали и концентрировали. Выход бесцветных кристаллов I 7.08 г (70%). *Т*_{пл} = 189°С.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 2955, 2934, 2901, 1564, 1455, 1431, 1377, 1288, 1280, 1259, 1231, 1177, 1138, 1097, 1041, 883, 804, 797, 665, 638, 538, 434.

Найдено, %:	C 39.60;	H 2.91.
Для C ₂₁ H ₁₈ O ₃ Cl ₃ Bi		
вычислено, %:	C 39.75;	H 2.84.

Синтез бис (бромдифторацетата) *трис* (2-метокси-5-хлорфенил)висмута (II). К смеси 0.10 г (0.16 ммоль) комплекса I и 0.055 г (0.32 ммоль) бромдифторуксусной кислоты в 20 мл эфира прибавляли 0.02 г 70%-ного водного раствора *трет*бутилгидропероксида. После испарения растворителя (12 ч) образовались бесцветные кристаллы II, которые выделяли из реакционной смеси, промывали 1 мл диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Выход II составил 77%. $T_{пл} = 105^{\circ}$ С.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3088, 3005, 2945, 2843, 1714, 1689, 1583, 1558, 1473, 1440, 1386, 1352, 1280, 1267, 1249, 1166, 1149, 1139, 1105, 1033, 1004, 933, 871, 815, 705, 669, 640, 601, 542, 530, 426.

Найдено, %:	C 30.29;	H 1.89.
Для C ₂₅ H ₁₈ O ₇ F ₄ Cl ₃	Br ₂ Bi	
вычислено, %:	C 30.58;	H 1.83.

Синтез бис(2,3,4,5-тетрафторбензоата) трис(2метокси-5-бромфенил)висмута (III) выполняли аналогично для комплекса II, но вместо комплекса I использовали [(2-MeO)(5-Br)C₆H₃]₃Bi, полученный по методике [13]. Выход III 88%. После перекристаллизации III из бензола получили бесцветные кристаллы III · 1/2PhH, пригодные для PCA. $T_{пл} = 134^{\circ}$ C.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3068, 3039, 3005, 2991, 2953, 2931, 2900, 2833, 1722, 1624, 1558, 1525, 1456, 1433, 1373, 1309, 1282, 1259, 1232, 1176, 1143, 1136,

1085, 1037, 1014, 914, 896, 883, 796, 765, 713, 694, 655, 613, 532, 516, 433.

Найдено, %:	C 38.12;	H 2.06.
Для C ₃₈ H ₂₃ O ₇ F ₈ Br ₃ Bi		
вычислено, %:	C 38.25;	H 1.93.

ИК-спектры соединений I–III регистрировали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000–400 см⁻¹ (таблетки KBr).

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по известным программам [24–26]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименыших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода определены геометрически по модели "наездника". Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2044006 (I), № 2044005 (II), № 2048153 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam. ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмут (I) синтезировали из 2-метокси-5-хлорфениллития и треххлористого висмута в эфире:

$$3[(2-\text{MeO})(5-\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li} + \text{BiCl}_3 \rightarrow \\ \rightarrow [(2-\text{MeO})(5-\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi} + 3\text{LiCl}.$$
(I)

Бис(бромдифторацетат) *трис*(2-метокси-5хлорфенил)висмута получили с выходом 77% из триарилвисмута и бромдифторуксусной кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в растворе эфира:

$$\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{F}_2\mathbf{B}\mathbf{r}.$$

По аналогичной схеме из *mpuc*(2-метокси-5бромфенил)висмута [13] синтезировали *бис*(2,3,4,5тетрафторбензоат) *mpuc*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (III).

ШАРУТИН и др.

Параметр	Ι	II	III
М	633.68	981.54	1192.27
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Т, К	293.15	293.15	293.15
Пр. гр.	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	<i>P</i> 1
<i>a</i> , Å	8.715(9)	10.067(6)	12.353(6)
b, Å	9.055(9)	11.968(7)	13.785(9)
<i>c</i> , Å	14.820(12)	15.463(14)	13.807(7)
α, град	95.20(4)	103.11(2)	103.44(3)
β, град	103.39(4)	102.07(2)	97.18(2)
ү, град	92.05(6)	109.886(17)	114.41(3)
<i>V</i> , Å ³	1131.1(18)	1621(2)	2016(2)
Ζ	2	2	2
ρ(выч/), г/см ³	1.861	2.011	1.964
μ, мм ⁻¹	8.166	8.214	7.428
<i>F</i> (000)	604.0	928.0	1134.0
Размер кристалла, мм	$0.35 \times 0.31 \times 0.13$	$0.27 \times 0.15 \times 0.13$	$0.32 \times 0.14 \times 0.11$
20, град	5.68-55.82	6.06-54.56	6.116-56.026
Интервалы индексов отражений	$-11 \le h \le 11,$ $-11 \le k \le 11,$	$-12 \le h \le 12,$ $-15 \le k \le 15,$	$-16 \le h \le 16,$ $-17 \le k \le 18,$
	$-19 \le l \le 19$	$-19 \le l \le 19$	$-18 \le l \le 18$
Всего отражений	38014	37025	61975
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5390 (0.0479)	7188 (0.0410)	9593 (0.0689)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4946	6383	7800
Число уточняемых параметров	256	382	557
GOOF	1.043	1.047	1.035
<i>R</i> -факторы	$R_1 = 0.0278,$	$R_1 = 0.0311,$	$R_1 = 0.0453,$
по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$wR_2 = 0.0699$	$wR_2 = 0.0773$	$wR_2 = 0.1120$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0316,$	$R_1 = 0.0380,$	$R_1 = 0.0637,$
	$wR_2 = 0.0715$	$wR_2 = 0.0804$	$wR_2 = 0.1215$
Остаточная электронная плотность $(max/min), e/Å^3$	1.48/-1.85	0.98/-1.92	1.82/-1.47

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

 $[(2-MeO)(5-Br)C_{6}H_{3}]_{3}Bi + 2HOC(O)C_{6}HF_{4}-2,3,4,5 + t-BuOOH \rightarrow$ $\rightarrow [(2-MeO)(5-Br)C_{6}H_{3}]_{3}Bi[OC(O)C_{6}HF_{4}-2,3,4,5]_{2} + t-BuOH + H_{2}O.$ (III)

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы при 1230–1281 (О–С), 1458–1474 (Ar), 2934–2945 (H– C_{Alk}), 2843–3088 см⁻¹ (H–C). Присутствие интенсивных полос поглощения при 1690 (II) и 1558 см⁻¹ (III) указывает на присутствие в комплексах II и III карбонильных групп.

По данным PCA, молекула соединения I имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 1).

Длины связей Bi-C (2.253(5), 2.259(4) и 2.262(4) Å) по своему значению приближаются к сумме ковалентных радиусов указанных атомов (2.36 Å [27]). Атомы кислорода MeO-групп координированы на атом висмута (внутримолекулярные расстояния Bi···OMe в I составляют 3.014(6), 3.088(6), 3.168(6) Å). Углы CBiC и внутримолекулярные расстояния Bi···O равны 91.40(16)°, 92.60(15)°, 93.19(15)° и 3.014(6), 3.088(6), 3.168(6) Å соответственно, что сравнимо с аналогичными углами и расстояниями в *трис*(2-метокси-5-бром-



Рис. 1. Общий вид молекулы І.

фенил)висмуте (90.6(4)°-93.9(5)° и 3.007(15)-3.136(19) Å) [13]). Наличие внутримолекулярных контактов в I обусловливает уменьшение валентных углов СВіС по сравнению с трифенилвисмутом (92.25°-94.37° [28]), в котором такие контакты отсутствуют.

В II и III атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 2, 3). Атомы фтора соединения III, расположенные в орто-положении бензольного кольца карбоксилатного лиганда, разупорядочены по двум положениям. Уточненные соотношения вкладов положений в разупорядоченный фрагмент составляют 0.56/0.44. Сольватная молекула бензола в III разупорядочена по 4 положениям с заселенностью атомов углерода 0.25.

Суммы валентных углов в экваториальной плоскости составляют 360° для II и 359.8° для III, углы OBiC несколько отклоняются от теоретического значения (81.4(2)°-98.08(16)°). Аксиальные углы OBiO (175.53(12)° и 175.41(17)°) отличаются от идеального значения 180°. Длины связей Ві-С имеют близкие значения: 2.195(5)-2.204(4) Å в II и 2.199(6)-2.201(7) Å в III, а расстояния Bi-O (2.264(4), 2.315(3) Å в II и 2.252(5), 2.295(5) Å в III) соизмеримы с ковалентными длинами связей Ві-О (2.32 Å [27]). В дикарбоксилатах триарилвисмута II и III реализуется возможность внутримолекулярного взаимодействия атома Ві с потенциальными координирующими центрами лигандов, в качестве которых выступают атомы кислорода метоксигрупп. Так, расстояния Bi-OMe в II и III составляют 3.153(5)-3.117(5) и 3.122(7)-3.199(7) Å, что срав-

нимо с аналогичными величинами в І. В дикарбоксилатах триарилвисмута наблюдаются также внутримолекулярные взаимодействия атомов металла с карбонильными атомами кислорода, в которых расстояния Bi-O=C равны 3.05(16), 3.30(16) Å (II) и 3.004(7), 3.230(7) Å (III), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O 3.9 Å [27]. Отметим, что в бис(бромдифторацетате), бис(трихлорацетате) и бис(трифторацетате) трис(2-метокси-5-бромфенил)висмута аналогичные контакты составляют 3.109-3.566, 3.146, 3.163 и 3.067, 3.146 Å [13, 28], поэтому можно говорить об увеличении КЧ центрального атома до 10(5+5).

Известно, что карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилвисмута, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Ві…О(=С) формируются внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до 152.9° при понижении значений двух других экваториальных углов [29, 30]. Однако в соединениях II и III карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов (111.55(18)°, 124.34(18)°, 124.11(18)° и 114.3(2)°, 121.9(2)°, 123.6(3)°).

Таким образом, наличие в соединении I при атоме висмута 2-метокси-5-хлорфенильных лигандов, имеющих в своем составе атомы кислорода с неподеленными электронными парами, обусловливает дополнительные невалентные внутримолекулярные взаимодействия с участием атома висмута, которые проявляются и в дикарбоксилатах II и III. Введение электроноакцепторных



Рис. 3. Общий вид молекулы III (разупорядоченные атомы фтора и сольватная молекула бензола не приведены).

групп в карбоксилатные лиганды не оказывает заметного влияния на длины связей Bi-C и величину аксиального угла в молекуле дикарбоксилата триарилвисмута. Основным отличием в строении молекул II и III по сравнению с другими дикарбоксилатами триарилвисмута является уменьшение внутримолекулярного взаимодействия $Bi\cdots O=C$ вследствие присутствия электроноакцепторных заместителей (CBrF₂ и C₆HF₄) в радикалах R карбоксилатных лигандов и увеличение KЧ центрального атома до десяти (5 + 5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Усольцев А.Н., Адонин С.А., Новиков А.С. и др. // Журн. коорд. химии. 2020. Т. 46. № 1. С. 26 (Uso-Itsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. Р. 23). https://doi.org/10.1134/S107032842001008X
- Kindra D.R., Peterson J.K., Ziller J.W. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 395. https://doi.org/10.1021/om5010786

- Casely I.J., Ziller J.W., Mincher B.J. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1513. https://doi.org/10.1021/ic102119y
- 4. Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 505. https://doi.org/10.1039/c3dt51733k
- Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3999. https://doi.org/10.1002/ejic.201600539
- Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 850. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.01.004
- Schulz A., Villinger A. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 284. https://doi.org/10.1021/om1009796
- Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. Bd. 636. S. 2378. https://doi.org/10.1002/zaac.201000233
- Alcantara E., Sharma P., Perez D. et al. // Synth. React. Inorg. Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2012. V. 42. P. 1139. https://doi.org/10.1080/15533174.2012.680162
- Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. https://doi.org/10.1021/om1010148
- 11. Lichtenberg C., Pan F., Spaniol T.P. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13011. https://doi.org/10.1002/anie.201206782
- 12. *Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.008
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1049 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. Р. 1043). https://doi.org/10.1134/S0036023617080174
- Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7117. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01079
- Tschersich C., Hoof S., Frank N. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1837. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02740
- Wade C.R., Saber M.R., Gabbai F.P. // Heteroat. Chem. 2011. V. 22. P. 500. https://doi.org/10.1002/hc.20713
- 17. Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др. // Журн. коорд. химии. 2019. Т. 45. № 10. С. 599 (Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. Р. 695). https://doi.org/10.1134/S1070328419100038
- Chen J., Murafuji T., Tsunashima R. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4532. https://doi.org/10.1021/om200228x
- Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. https://doi.org/10.1039/c7dt04171c
- Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 9 2021

- Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904. https://doi.org/10.1039/c4dt00957f
- 22. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215. https://doi.org/10.1039/c5dt03335g
- 23. *Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.027
- SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.

- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 27. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. Р. 1694).
- Ермакова В.А., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2018. Т. 10. № 2. С. 41. https://doi.org/10.14529/chem180205
- 29. *Hassan A., Wang S.* // Dalton Trans. 1997. № 12. P. 2009. https://doi.org/10.1039/A700477J
- 30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 159 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. Р. 190). https://doi.org/10.1134/S0036023619020189