

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИКРОТОНАТА ТРИФЕНИЛВИСМУТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Bi-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. В. Гущин*, А. И. Малеева, П. В. Андреев, Н. В. Сомов

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия
*e-mail: gushchin4@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 августа 2021 г.

После доработки 24 сентября 2021 г.

Принято к печати 30 сентября 2021 г.

При взаимодействии трифенилвисмута с *t*-BuOOH и непредельными карбоновыми кислотами синтезированы дикарбоксилаты трифенилвисмута с выходами 43–90%. По данным РСА, в комплексах $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-3)_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$ координация атома висмута занимает промежуточное положение между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Выявлены тесные межмолекулярные взаимодействия (3.648 Å) в кристалле дикротоната трифенилвисмута с участием связей C=C кротонатных фрагментов соседних молекул, расположенных друг над другом. На основе дикротоната трифенилвисмута (1–5%) синтезированы включающие висмут прозрачные полимеры – полиметилметакрилат и полистирол. Измерены молекулярно-массовые характеристики полимеров, поглощение рентгеновских лучей, УФ света полученными полимерами.

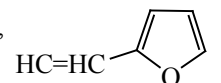
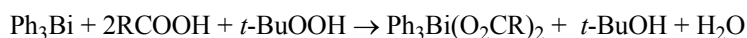
Ключевые слова: дикротонат трифенилвисмута, дигиннаматы трифенилвисмута, ди(β-фурилакрилат)-трифенилвисмута, дисорбат трифенилвисмута, дивинилацетат трифенилвисмута

DOI: 10.31857/S0044460X22010140

Дикарбоксилаты трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ обладают широким спектром возможного применения [1–6]. Некоторые комплексы Ph_3BiX_2 , где X – остаток уксусной, метакриловой или ацетилсалициловой кислот, проявляют антибактериальную в отношении штаммов *Staphylococcus aureus*, *Aerobacter aerogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, а также фунгицидную активность [7–9]. Гидроксикарбоксилаты трифенилвисмута и их производные могут использоваться для лечения лейшманиоза (*Leishmania infantum*, *Leishmania amazonensis*) [9, 10]. Ряд дикарбоксилатов трифенилвисмута исследован в

качестве компонентов высокочувствительных молекулярных органометаллических УФ резисторов [11], в качестве реагентов для тонкого органического синтеза, в том числе стереоселективного, при O-, N-, C-арилации и ацилировании [1–4, 12]. Развивается химия полимеров, включающих висмут. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные висмута были использованы для синтеза проявляющих фунгицидную и биоцидную активность металлосодержащих полимеров на основе метиметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты [7, 8], для получения керамических высокотемпературных сверхпрово-

Схема 1.



дников [13].

Нами синтезирован ряд дикарбоксилатов трифенилвисмута с неопределёнными карбоновыми кислотами, изучено их строение и оценена возможность их применения для получения висмут-содержащего органического стекла.

Дикарбоксилаты трифенилвисмута: $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ [дикротонат, или бис(бут-2-еноат) трифенилвисмута], $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$ [дициннамат, или бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилвисмута], $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-3})_2$ {ди(*m*-нитроциннамат), или бис[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноат]-трифенилвисмута}, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O})_2$ {ди(β -фурилакрилат), или бис[3-(фуран-2-ил)проп-2-еноат] трифенилвисмута}, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_2$ {ди(*n*-метоксидиннамат), или бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат] трифенилвисмута}, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHMe})_2$ [дисорбат, или бис(гексадиен-2,4-оат) трифенилвисмута], $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [дивинилацетат, или бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута] – получали известным методом окислительного присоединения трифенилвисмута к карбоновой кислоте в при-

сутствии *tert*-бутилгидропероксида (схема 1).

Реакция протекала в диэтиловом эфире или в тетрагидрофуране (в зависимости от растворимости кислоты) при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч. После перекристаллизации получали бесцветные или красно-коричневые кристаллы с т. пл. от 127 до 176°C (разл.) с выходом 43–90%. Все соединения получены впервые, за исключением циннамата трифенилвисмута, который был ранее получен из Ph_3Bi и коричной кислоты в присутствии пероксида водорода с выходом 95% (т. пл. 170°C) [6].

Для четырех карбоксилатов (кротоната, циннамата, *m*-нитроциннамата, β -фурилакрилата) трифенилвисмута были выращены монокристаллы и исследовано их кристаллическое строение методом РСА. Атом висмута имеет промежуточную координацию между искаженной тригональной бипирамидой и искаженной тетрагональной монопирамидой (рис. 1).

Валентные углы $\phi(\text{O}^1\text{BiO}^3)$ в исследуемых соединениях имеют значения 169–175°, что близко к 180° и характерно для тригональной бипирамиды с тремя фенильными группами в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода карбоксилатных групп в аксиальных позициях (табл. 1). В дикротонате и дициннамате трифенилвисмута по сравнению с аналогичными дикарбоксилатами трифенилсурьмы отклонение аксиального угла от развернутого меньше, что согласуется с возрастанием радиуса атома металла (от Sb к Bi) и с уменьшением стерических затруднений [14]. Сумма углов $\text{C}^9\text{BiC}^{15}$, $\text{C}^9\text{BiC}^{21}$ и $\text{C}^{15}\text{BiC}^{21}$ во всех комплексах (359–360°) также характерна для тригональной бипирамиды. Тригонально-бипирамидальная координация искажена, все углы CBiC в экваториальном положении отличаются от идеаль-

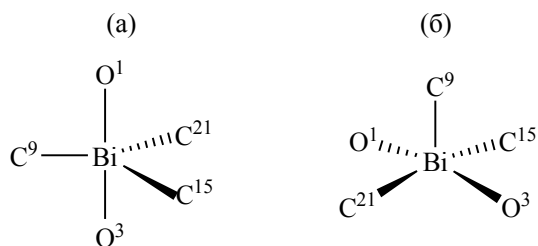


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ с конфигурацией тригональной бипирамиды (а) и тетрагональной пирамиды (б).

Таблица 1. Валентные углы (град) в $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	O^1BiO^3	$\text{C}^9\text{BiC}^{15}$	$\text{C}^9\text{BiC}^{21}$	$\text{C}^{15}\text{BiC}^{21}$	τ
CH=CHMe	172.64(9)	105.10(1)	106.20(1)	148.60(1)	0.40
CH=CHPh	175.25(5)	104.68(4)	104.68(5)	150.64(5)	0.34
CH=CHC ₆ H ₄ -3-NO ₂	169.49(18)	107.70(2)	108.55(2)	143.72(2)	0.43
CH=CHC ₄ H ₃ O	174.52(14)	105.00(2)	105.72(2)	149.10(2)	0.42

Таблица 2. Расстояния (Å) между атомами висмута и кислорода в $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	Bi–O ¹	Bi–O ³	Bi–O ²	Bi–O ⁴
CH=CHMe	2.283(3)	2.309(2)	2.787(3)	2.734(3)
CH=CHPh	2.311(11)	2.311(11)	2.690(11)	2.690(11)
CH=CHC ₆ H ₄ -3-NO ₂	2.289(3)	2.296(3)	2.798(3)	2.825(3)
CH=CHC ₄ H ₃ O	2.296(4)	2.319(4)	2.748(5)	2.751(4)

ного значения 120° на $11\text{--}29^\circ$ (табл. 1). Это связано с тем, что карбонильные атомы кислорода O^2 и O^4 расположены друг против друга между фенильными заместителями, и это приводит к значительному увеличению валентного угла $\text{C}^{15}\text{BiC}^{21}$ (рис. 1). Длины экваториальных связей Bi–C в исследованных соединениях близки друг к другу ($2.180\text{--}2.226$ Å) и соответствуют литературным данным для дикарбоксилатов трифенилвисмута [3, 5, 6, 15, 16].

Одновременно нами проведен анализ значений структурного параметра τ [17], который определяется как $(\alpha - \beta)/60$, где α и β – величины двух наибольших углов между заместителями при атоме Bi ($\alpha > \beta$). Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau = 1$ (аксиальный угол α 180° , экваториальный β 120°). Значения параметра τ для исследуемых соединений находятся в интервале от 0.34 до 0.43 (табл. 1). В соответствии с этим, координационное окружение атома висмута занимает промежуточное положение между тригонально-бипирамидальным (с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях и бензольными циклами в экваториальной плоскости) и тетрагонально-пирамидальным (с двумя карбоксилатными и двумя фенильными лигандами в экваториальных положениях и фенильной группой в аксиальной плоскости) (рис. 1).

Атом металла связан с аксиальными атомами кислорода O^1 и O^3 не только прочными и корот-

кими σ -связями ($2.283\text{--}2.3109$ Å, табл. 2), но также имеет дополнительную координацию донорно-акцепторного типа с карбонильными атомами кислорода O^2 и O^4 , находящимися на значительно больших расстояниях от атома висмута ($2.6904\text{--}2.787$ Å), но эти расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3.8 Å [18]). Следовательно, карбоксилатные лиганды становятся отчасти бидентатными, и атом висмута расширяет координационное число от 5 до 7 (табл. 2). Для рассмотренных дикарбоксилатов трифенилвисмута ярко выражен бидентатный характер связывания кислотных остатков с атомом висмута. Об этом свидетельствуют сравнительно низкие значения разности длин связей ($\text{M}\text{--}\text{O}^4$) – ($\text{M}\text{--}\text{O}^3$) и ($\text{M}\text{--}\text{O}^2$) – ($\text{M}\text{--}\text{O}^1$), среднее значение которых 0.446 Å для соединений висмута (табл. 2), в то время как для соответствующих органических соединений сурьмы – 0.669 Å [14].

Карбоксилатный остаток имеет плоское строение, валентные углы близки к 120° , что подтверждает участие всех атомов углерода и кислорода в образовании единой π - π , π - p -сопряженной системы $\text{C}=\text{C}\text{--}\text{C}(=\text{O})\text{--}\text{O}\text{Bi}$. Для соединений $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$, где R – остатки кротоновой, коричной, *m*-нитрокоричной кислот, кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилатном остатке укорочены, а ординарные связи $\text{C}\text{--}\text{C}$, $\text{C}\text{--}\text{O}$ удлинены по сравнению с кислотами (табл. 3). Следовательно, в дикарбоксилатах трифенилвисмута сопряжение $\text{C}=\text{C}\text{--}\text{C}(=\text{O})\text{--}\text{O}\text{Bi}$ менее

Таблица 3. Некоторые длины связей (Å) в $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ и соответствующих кислотах RCO_2H

R	C–O	C=O	C–C	C=C
CH=CHMe	1.282	1.214	1.491	1.267
	1.297	1.237	1.495	1.271
Кротоновая кислота [19]	1.288	1.264	1.468	1.293
CH=CHPh	1.284	1.240	1.485	1.311
	1.284	1.230	1.485	1.311
Коричная кислота [20]	1.279	1.259	1.471	1.321
CH=CHC ₆ H ₄ -3-NO ₂	1.306	1.241	1.481	1.325
	1.279	1.240	1.491	1.334
<i>m</i> -Нитрокоричная кислота [21]	1.278	1.244	1.459	1.322
CH=CHC ₄ H ₃ O	1.301	1.220	1.468	1.318
	1.303	1.220	1.475	1.314
β -Фурилакриловая кислота [22]	1.301	1.240	1.461	1.325

выражено, чем в соответствующих кислотах. Это связано с тем, что атом металла координируется к карбонильному атому кислорода и затрудняет участие группы C=O в сопряжении. Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что карбоксилатный лиганд становится частично бидентатным и координационное число висмута увеличивается с 5 до 7.

Анализ взаимного расположения молекул кротоната трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ в кристаллах показал существование тесных

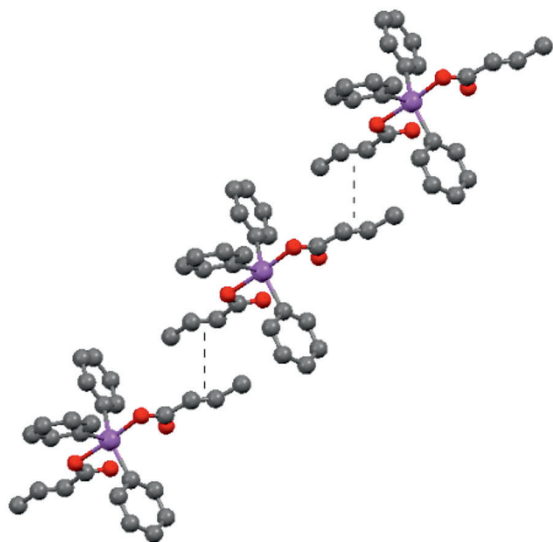


Рис. 2. Межмолекулярное взаимодействие $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$ с участием связей C=C.

межмолекулярных контактов между двойными связями C=C ненасыщенных карбоксилатных фрагментов соседних молекул (расстояние между связями C=C составляет 3.648 Å, рис. 2 [23]). Молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом. В этом отношении исследуемое соединение аналогично соответствующему кротононату сурьмы (3.665 Å [24]), а также диакрилату и диметакрилату трифенилсурьмы, имеющим такие же тесные контакты (3.64 Å [25], 3.67 Å [26] соответственно). В противоположность кротононату, у остальных исследованных нами дикарбоксилатов трифенилвисмута (циннамата [27], нитроциннамата, фурилакрилата [28]) и аналогичных им соединений сурьмы подобных контактов не наблюдается, и расстояния между двойными связями соседних молекул превышают 5 Å.

Тесные межмолекулярные контакты между двойными связями C=C соседних молекул обуславливают способность к полимеризации в твердом состоянии. Твердофазная полимеризация непредельных карбоксилатов металлов хорошо известна [29–31], она определяется расстоянием между реакционноспособными группами соседних молекул, которое не должно превышать 4.0 Å [32]. Предложена формула (1) для расчета максимального расстояния l между атомами А и В в соседних молекулах, при котором полимеризация в кристалле еще возможна.

$$l = R_A + R_B + 0.5 \text{ Å}. \quad (1)$$

Таблица 4. Симметричные и асимметричные валентные колебания (см^{-1}) группы COO в соединениях $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$

R	$\nu^s(\text{COO})$	$\nu^{as}(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$
CH=CHMe	1355	1558	203
CH=CHPh	1369	1546	177
CH=CHC ₆ H ₄ -3-NO ₂	1360	1614	256
CH=CHC ₆ H ₄ -4-OMe	1341	1603	262
CH=CHC ₄ H ₃ O	1340	1559	219
CH=CHCH=CHMe	1354	1559	205
CH ₂ CH=CH ₂	1362	1600	238

Здесь R_A и R_B – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов А и В [32].

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений висмута в области слабого поля (7.20–8.49 м. д.) находятся сигналы протонов ароматических колец (C_6H_5 , C_6H_4), в области 5.67–7.62 м. д. – сигналы протонов при двойных связях $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных групп, в области сильного поля (1.77 м. д.) – сигналы метильных групп кротоната и сорбата. Протоны в *орто*-положениях бензольных колец фрагмента $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{V})$ проявляются в виде дублета при 8.19–8.27 м. д., протоны в *мета*- и *пара*-положениях – в виде триплетов при 7.57–7.60 и 7.44–7.60 м. д. соответственно. Все перечисленные сигналы в спектрах дикарбоксилатов трифенилвисмута смещены в область поля относительно трифенилвисмута (7.76, 7.40 и 7.33 м. д. соответственно) вследствие акцепторного действия двух кислотных групп на атом металла. Сигналы протонов при α - и β -углеродных атомах двойных связей в акрилатных остатках $\text{RCH}=\text{CHCOOBi}(\text{V})$ в кротонате, циннамате, *n*-метоксициннамате и β -фурилакрилате смещены в сторону более сильного поля на 0.1–0.5 м. д. по сравнению с кислотами $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$ вследствие более сильного донорного эффекта атома висмута по сравнению с атомом водорода карбоксильной группы.

Величины химических сдвигов протонов при α -углеродном атоме в указанных карбоксилатах висмута (5.23–6.37 м. д.) меньше, чем при β -атомах углерода (от 6.73 до 7.62 м. д.). Такая же закономерность наблюдается в молекулах свободных кислот. Это объясняется сильным отрицательным мезомерным эффектом карбонильной группы по системе π - π сопряжения с соседней связью $\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta$,

вследствие чего отрицательный заряд δ^- скапливается на α -атоме углерода, а положительный δ^+ – на β -атоме углерода. В дивинилацетате трифенилвисмута π - π сопряжение связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ отсутствует, и химический сдвиг протона при β -углеродном атоме (5.76 м. д.) больше, чем при γ -атоме углерода (4.90 м. д.).

В спектрах ЯМР ^{13}C дикарбоксилатов трифенилвисмута число сигналов совпадает с числом разных типов углеродных атомов, порядок уменьшения химических сдвигов углеродных атомов в фенильных группах при атоме висмута $o\text{-Ph} > m\text{-Ph} > p\text{-Ph}$ и в акрилатном остатке $\beta(=\text{CH}) > \alpha(=\text{CH})$ хорошо согласуется с протонными спектрами. Малоинтенсивные сигналы атома углерода (C^i) при атоме висмута в фенильной группе находятся в области 155–161 м. д.

В ИК спектрах дикарбоксилатов трифенилвисмута симметричные и антисимметричные валентные колебания $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$ могут нести информацию о характере связывания кислотных остатков с атомом металла. Если разница волновых чисел этих колебаний $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ больше 200 см^{-1} , то характер связывания близок к монодентатному, а если меньше – то к бидентатному [33, 34]. Метод PCA, надежно решающий этот вопрос, не мог быть применен для ди(*n*-метоксициннамата) и дисорбата трифенилвисмута, так как для них не удалось вырастить монокристаллы хорошего качества.

Значения $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$ всех соединений представлены в табл. 4. Степень бидентатности карбоксилатных остатков выше у *n*-метоксициннамата, *m*-нитроциннамата и винилацетата, а у циннамата выше степень монодентатности. Про-

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации метилметакрилата и стирола с добавками дикротоната трифенилвисмута (МОС)

Мономер	МОС, %	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
Метилметакрилат	0	8.92	32.5	3.7
	1	5.69	26.7	4.7
	3	8.51	28.6	3.8
	5	8.85	28.9	3.3
	0	1.06	2.87	2.7
Стирол	1	1.27	3.04	2.4
	3	1.37	3.16	2.3
	5	1.35	3.03	2.3

межуточное положение занимают кротонат, β -фуриллакрилат и сорбат, у которых $\Delta\nu(\text{COO})$ приближается к 200 см^{-1} .

Получение висмутсодержащего органического стекла. Благодаря акрилатным лигандам диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы сшиваются в макромолекулярные цепи, образуя высокомолекулярный полимер, не растворимый в органических растворителях [35]. Для введения в полимер металлоорганического соединения нами использовано производное кротоновой кислоты, которое из-за метильной группы у β -атома углерода отличается от акрилатов малой активностью при полимеризации, что препятствует сшивке макромолекул. В качестве мономеров были выбраны стирол и метилметакрилат, применяемые для получения прозрачных органических стекол. Дикротонат трифенилвисмута хорошо растворяется в этих мономерах, тогда как аналогичные производные коричневых кислот растворяются в 5–10 раз хуже.

Блочную термическую полимеризацию проводили в дегазированных ампулах в присутствии инициатора дибензоилпероксида (0.3%) в отсутствие света при 80°C в течение 13 ч в стироле или при 50°C в течение 7 ч в метилметакрилате. Во всех случаях наблюдался гель-эффект. Завершали полимеризацию блоков при 100°C в течение 3 ч. С увеличением концентрации соединения висмута наблюдалось небольшое увеличение скорости полимеризации.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров после переосаждения проводили методом гель-проникающей хромато-

графии (ГПХ), детектор – рефрактометр. Средние молекулярные массы полученных образцов полиметилметакрилата находились в пределах $26.7\text{--}32.5 \times 10^5$ Да, а полистирола – в пределах $2.87\text{--}3.16 \times 10^5$ Да (табл. 5). Коэффициент полидисперсности полиметилметакрилата колеблется от 3.3 до 4.7, а полистирола – от 2.3 до 2.7, что указывает на свободно-радикальный характер полимеризации. Зависимости молекулярной массы от количества металлоорганического соединения не наблюдается.

С целью определения остаточного метилметакрилата и стирола полученные полимеры растворяли в дихлорэтаноле и хлороформе соответственно, растворы анализировали методом ГЖХ. Во всех образцах доля остаточного мономера была не более 0.1–1%, что свидетельствует о высокой степени полимеризации.

При переосаждении металлосоодержащего полиметилметакрилата с применением хлороформа и петролейного эфира металлоорганическое соединение не отделяется от полимера. Однако нельзя утверждать, что весь дикротонат трифенилвисмута участвует в полимеризации и входит в состав полимера, так как специальными опытами показано, что полученный в аналогичных условиях полистирол с примесью 5% кротоновой кислоты можно на 80% освободить от кислоты экстракцией кипящим этанолом.

Было исследовано поглощение рентгеновского излучения на прозрачных полимерных стеклах, включающих 1–5% дикротоната трифенилвисмута (толщина стекла 0.53 ± 0.02 см). Оценивали массовый коэффициент поглощения, который показывает относительное уменьшение интенсивности

излучения после прохождения слоя вещества с массой 1 г на площади в 1 см². Как и ожидалось, массовый коэффициент поглощения увеличивается линейно с возрастанием количества металлоорганического соединения в полистироле. Значение $\Delta = \mu - \mu_0$ возрастает от 0 до 3.3 см²/г с повышением массовой доли дикротоната трифенилвисмута от 0 до 5% (μ и μ_0 – массовые коэффициенты поглощения включающего металл полистирола и контрольного полистирола). Аналогичная картина наблюдалась для полиметилметакрилата с добавкой дикротоната трифенилвисмута.

Прозрачность металлосодержащих органических стекол – важное достоинство, если предполагается применять их для получения прозрачных композиционных полимерных материалов. Исследование светопропускания образцов полистирола, включающего дикротонат трифенилвисмута, проводили при помощи УФ спектроскопии пленок толщиной 0.1 мм, полученных из раствора полимера. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что добавка 5% дикротоната трифенилвисмута заметно сдвигает спектр пропускания в длинноволновую область и сужает область прозрачности. Желтоватая окраска дикротоната трифенилвисмута передается полимеру. Следовательно, такой полимер может иметь перспективы для получения фоторезистов, но не бесцветных прозрачных органических стекол.

Таким образом, в ходе проведенной работы при взаимодействии трифенилвисмута с непредельными карбоновыми кислотами в присутствии *t*-BuOОН в эфире или в ТГФ синтезированы 7 дикарбоксилатов трифенилвисмута с выходами 43–90%. По данным РСА, атом висмута имеет координацию, промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Выявлены тесные межмолекулярные взаимодействия в кристалле дикротоната трифенилвисмута с участием двойных связей С=С кротонатных фрагментов. На основе дикротоната трифенилвисмута (1–5%) синтезированы прозрачные бледно-желтые полимеры – полиметилметакрилат и полистирол, включающие висмут. Средневесовая молекулярная масса допированного полиметилметакрилата – $26.7\text{--}32.5 \times 10^{-5}$, а допированного полистирола – $2.87\text{--}3.16 \times 10^5$ Да. Массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей по-

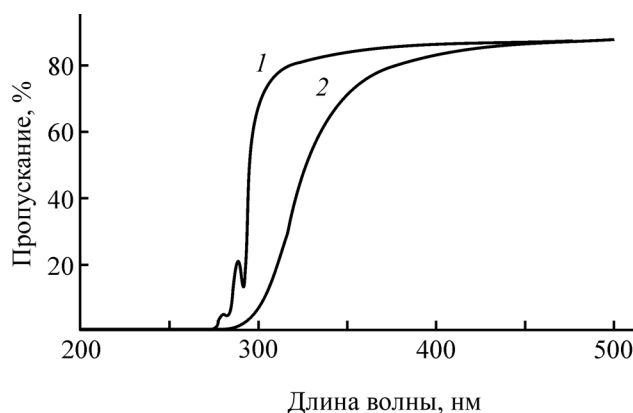


Рис. 3. Светопропускание чистого полистирола (1) и полистирола, содержащего 5% дикротоната трифенилвисмута (2).

лимером увеличивается линейно с возрастанием доли дикротоната трифенилвисмута в полистироле и в полиметилметакрилате. Добавка 5% дикротоната трифенилвисмута заметно сдвигает спектр пропускания полистирола в длинноволновую область.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дибензоилпероксид (т. пл. 106–108°C) очищали перекристаллизацией из смеси изопропиловый спирт–хлороформ, 4:1. *трет*-Бутилгидропероксид (т. кип. 133°C, n_D^{20} 1.4007) получали из коммерческого 70%-ного водного раствора, выдерживая его над безводным MgSO₄ с дальнейшей перегонкой в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Получали *трет*-бутилгидропероксид с содержанием основного вещества 93–95%. Метилметакрилат (т. кип. 101°C) и стирол (т. кип. 145°C) для очистки от ингибитора промывали 10%-ным раствором щелочи, водой, сушили безводным сульфатом натрия, отгоняли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, хранили над безводным сульфатом натрия. Сорбиновую кислоту (т. пл. 134°C) получали из коммерческого сорбата калия, очищали перекристаллизацией из горячей воды. Аналогично очищали кротоновую кислоту (т. пл. 72°C). β -Фуриллакриловую кислоту (т. пл. 139–140°C) очищали переосаждением из 5%-ного водного раствора щелочи концентрированной соляной кислотой. Аналогично очищали *n*-метоксикоричную (т. пл. 173.5°C), коричную

(т. пл. 134°C) кислоты. *m*-Нитрокоричную кислоту (т. пл. $198\text{--}200^\circ\text{C}$) получали по известной методике [36] из *m*-нитробензальдегида и уксусного ангидрида.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре Agilent DD2 400 в CDCl_3 . ИК спектры записывали на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. УФ спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Для приготовления пленки полиметилакрилата или полистирола 10%-ный раствор полимера в хлороформе выливали на лавсановую подложку на горизонтальной поверхности. Накрывали полиэтиленом и оставляли раствор на сутки для медленного полного испарения растворителя. Микрометром определяли толщину пленки, вырезали образцы размером $0.1 \times 10 \times 15$ мм. Элементный анализ проводили методом экспресс-гравиметрии на установке пиролитического сжигания вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода.

Бис(бут-2-еноат) трифенилвисмута. К раствору 2.2 г Ph_3Bi (5 ммоль) в 20 мл диэтилового эфира добавляли 0.86 г (10 ммоль) кротоновой кислоты и 0.56 мл (5 ммоль) 92.6%-ного *t*-BuOOH. Смесь выдерживали 24 ч в темноте при комнатной температуре, затем кристаллы отфильтровывали и сушили. Получали 1.91 г желтоватых кристаллов, которые дважды перекристаллизовывали из смеси гексан–хлороформ, 4:1. Выход 73%, т. пл. 153°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3057 (C–H, Ph), 2988 (C–H, CH=CHMe), 1662 (C=C), 1558 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1471, 1440, 1355 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 740, 694, 593, 449. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.73 д (6H, Me, J 8.4 Гц), 5.72 д (2H, =CHCOO, J 15.4 Гц), 6.73 д (2H, =CHMe, J 13.7 Гц), 7.45 т (3Hⁿ, J 7.3 Гц), 7.57 т (6H^m, J 7.6 Гц), 8.19 д (6H^o, J 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 17.83 (Me), 125.50 (ООССН=), 130.68 (Cⁿ), 131.23 (C^m), 142.33 (C^o), 143.07 (=CHMe), 161.25 (Bi–C), 173.04 (COO). Найдено, %: C 51.93; H 4.04; Bi 34.74. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BiO}_4$. Вычислено, %: C 51.15; H 4.10; Bi 34.26.

Бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилвисмута получали аналогично. Выход 90%, бесцветные кристаллы, т. пл. 176°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3056 (C–H, Ph), 2954 (=CH), 1643 (C=C), 1557 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1470, 1437, 1359 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1188, 985, 732, 692, 587, 445. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ ,

м. д.: 6.37 д (2H, =CHCOO, J 15.6 Гц), 7.38–7.20 м (6H, Ph, =CH), 7.55–7.38 м (9H_{Ar}), 7.60 т (6H^m, Ph, J 7.6 Гц), 8.23 д (6H^o, Ph, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 121.21 (ООССН=), 127.77 (C_{Ar}), 128.65 (C_{Ar}), 129.45 (C_{Ar}), 130.70 (Cⁿ), 131.23 (C^m), 133.96 (C^o), 135.12 (C_{Ar}), 142.84 (=CHPh), 160.93 (Bi–C), 170.79 (COO). Найдено, %: C 59.75; H 3.88; Bi 28.19. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{BiO}_4$. Вычислено, %: C 58.86; H 3.95; Bi 28.47.

Бис[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноат] трифенилвисмута. К раствору 1.1 г Ph_3Bi (2.5 ммоль) в 6 мл ТГФ добавляли 1.24 г (6.25 ммоль) *m*-нитрокоричной кислоты и 0.21 мл (2.5 ммоль) 94.7%-ного *t*-BuOOH. Смесь выдерживали 24 ч в темноте при комнатной температуре, затем отгоняли часть растворителя при пониженном давлении. Полученные кристаллы перекристаллизовывали из смеси ТГФ–гексан, 1:4. Выход 57%, т. пл. 167°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080 (C–H, Ph), 1645, 1613 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1530, 1418, 1360 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1329, 985, 716, 664, 596, 486. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.53 д (2H, =CHCOO, J 8.9 Гц), 7.91–7.39 м (15H, H_{Ar} и =CH), 8.49–8.07 м (10H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 122 (ООССН=), 131 (Cⁿ, Ph), 132 (C^m, Ph), 134 (C^o, Ph), 141 (=CHC₆H₄NO₂), 155 (C–Bi), 160 (COO). Найдено, %: C 53.45; H 3.13; Bi 24.98. $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{BiN}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 52.43; H 3.22; Bi 25.36.

Бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат] трифенилвисмута получали аналогично ди(*m*-нитроциннамату) трифенилвисмута. Выход 68%, т. пл. 161°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3048 (C–H, Ar), 1635 (C=C), 1512, 1433, 1351, 986, 731, 681, 565, 514, 448. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.80 с (6H, Me), 6.24 д (2H, =CHC₆H₄COO, J 15.8 Гц), 6.84 д (4H³, C₆H₄, J 7.9 Гц), 7.38 д (4H², C₆H₄, J 7.59 Гц), 7.4 д (2H, =CHC₆H₄OMe, J 15 Гц), 7.46 т (3Hⁿ, Ph, J 7.32 Гц), 7.60 т (6H^m, Ph, J 7.7 Гц), 8.26 д (6H^o, Ph, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 55.28 (Me), 114.10 (C_{Ar}), 118.76 (ООССН=), 129.29 (C_{Ar}), 130.59 (Cⁿ, Ph), 131.17 (C^m, Ph), 133.93 (C^o, Ph), 142.51 (=CHC₆H₄OMe), 160.54 (C–Bi), 161.24 (COO). Найдено, %: C 58.23; H 4.07; Bi 25.97. $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{BiO}_6$. Вычислено, %: C 57.43; H 4.16; Bi 26.32.

Бис[3-(фур-2-ил)проп-2-еноат] трифенилвисмута получали аналогично ди(*m*-нитроциннамату) трифенилвисмута. Красно-коричневые

кристаллы перекристаллизовывали из смеси ТГФ–гексан, 1:4. Выход 68%, т. пл. 161°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3056 (C–H, Ph), 2954 (=CH), 1643 (C=C), 1557 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1470, 1437, 1359 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1188, 985, 732, 692, 591, 448. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 6.24 д (2H, =CHCOO, J 15.6 Гц), 6.39 с (2H), 6.47 с (2H), 7.36 с (2H), 7.39 с (2H), 7.47 д (3H n , J 7.3 Гц), 7.60 т (6H m , J 7.6 Гц), 8.23 д (6H o , J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 111.85 (фурил), 112.88 (фурил), 119.11 (ООССН=), 128.25 (C n), 130.64 (C m), 133.68 (C o), 134.67 (=CHC $_4$ H $_3$ O), 143.85 (фурил), 151.33 (фурил), 161 (Bi–C), 172.96 (COO). Найдено, %: C 54.60; H 3.43; Bi 29.01. C $_{32}$ H $_{25}$ BiO $_6$. Вычислено, %: C 53.78; H 3.50; Bi 29.27.

Бис(гексадиен-2,4-оат) трифенилвисмута получали аналогично ди(*m*-нитроциннамату) трифенилвисмута. Выход 43%. Т. пл. 127°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3054 (C–H, Ph), 2967 (Me и =CH), 1648 (C=C), 1558 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1471, 1438, 1350 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 1151, 985, 731, 680, 581, 446. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.77 д (6H, Me, J 6.2 Гц), 5.67 д (2H, =CHMe, J 15.3 Гц), 5.80–6.24 м (4H, =CH), 6.99–7.11 м (2H, =CH), 7.44 т (3H n , J 7.2 Гц), 7.57 т (6H m , J 7.5 Гц), 8.19 д (6H o , J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.51 (Me), 122.04 (=CHCOO), 128.31 (CH=CHMe), 130.10 (C $_{\text{Ar}}$), 131.10 (C $_{\text{Ar}}$), 133.79 (C $_{\text{Ar}}$), 137.07 (=CHMe), 143.26 (=CH–CH=CHMe), 161 (Bi–C), 173.37 (COO). Найдено, %: C 55.61; H 4.29; Bi 32.12. C $_{30}$ H $_{29}$ BiO $_4$. Вычислено, %: C 54.48; H 4.38; Bi 31.57.

Бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута получали аналогично дикротонату трифенилвисмута. Выход 60%, бесцветные кристаллы, т. пл. 131°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3054 (C–H, Ph), 2978 (C–H, CH $_2$ CH=CH $_2$), 1600 (C=C), 1599 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$], 1471, 1439, 1362 (COO s), 919, 734, 680, 573, 454. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.86 д (4H, CH $_2$, J 6.9 Гц), 4.94–4.87 м (4H, CH $_2$ =), 5.68–5.84 м (2H, =CH), 7.46 д (3H n , J 11.0 Гц), 7.59 т (6H m , J 7.6 Гц), 8.15 д (6H o , J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 40.44 (CH $_2$), 116.70 (CH $_2$ =), 130.71 (C n), 131.13 (C m), 132.34 (C o), 133.90 (CH $_2$ CH=), 160.38 (Bi–C), 177.43 (COO). Найдено, %: C 52.14; H 4.03; Bi 34.52. C $_{26}$ H $_{25}$ BiO $_4$. Вычислено, %: C 51.15; H 4.10; Bi 34.26.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3 GeminiS. Кристаллы размером 0.5–1 мм выращены из смеси бензола и петролейного эфира. Данные PCA для Ph $_3$ Bi(O $_2$ CCH=CHMe) $_2$ [23], Ph $_3$ Bi(O $_2$ CCH=CHPh) $_2$ [26], Ph $_3$ Bi(O $_2$ CCH=CHC $_6$ H $_4$ NO $_2$ -*m*) $_2$ [27], Ph $_3$ Bi(O $_2$ CCH=CHC $_4$ H $_3$ O) $_2$ [27] депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 954525, 990872, 1548599, 1548598, соответственно).

Висмутсодержащий полимер. В стеклянную ампулу помещали 0.0091 г Ph $_3$ Bi(O $_2$ CCH=CHMe) $_2$, 1 мл (0.906 г) стирола с добавкой 0.0027 г дибензоилпероксида, раствор дегазировали 3 раза, ампулу запаивали, нагревали 13 ч при 80°C, затем 3 ч при 100°C. Получали прозрачный блок полистирола, содержащего 1% металлоорганического соединения.

Для получения полиметилметакрилата, содержащего 1% металлоорганического соединения, использовали 1 мл (0.94 г) метилметакрилата, 0.0094 г металлоорганического соединения. Время нагревания – 7 ч при 60°C, 3 ч при 100°C.

Анализ остаточного стирола в полистироле проводили методом ГЖХ на хроматографе Цвет-162 с пламенно-ионизационным детектором на колонке 0.3×300 см, 10% Reoplex-400 на Inerton AW 0.20–0.25 мм, температура колонки – 135°C, испарителя – 230°C. В испарителе устанавливали фильтр из минеральной ваты. Газ-носитель – аргон. В качестве растворителя для полистирола использовали хлороформ. Отбирали пробы объемом 1 мкл. Аналогично определяли остаточный метилметакрилат в полиметилметакрилате при температуре колонки 70°C, в качестве растворителя применяли дихлорметан.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ в ТГФ при 40°C на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными сополимером стирола и дивинилбензола, размер пор 1×10 5 –1×10 4 Å. Детектор – рефрактометр. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата и полистирола. Для проведения анализа 0.01 г полимера растворяли в 5 мл ТГФ. Перед анализом полимер переосаждали, для чего растворяли 1 г полимера в 10 мл хлороформа в течение 48 ч и добавляли 50 мл петролейного эфира

(40–70°). Выпавший полимер отделяли декантацией растворителя и высушивали до постоянной массы.

Для определения поглощения рентгеновского излучения из полимерных блоков (полиметилметакрилата и полистирола с добавками 1–5% дикротоната трифенилвисмута) изготавливали цилиндры высотой 0.53 ± 0.02 см, диаметром 1.23 см и анализировали на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-7000 при одном и том же режиме работы рентгеновской трубки с медным анодом (1.2 кВт, 1.54 Å). Таблетки полимеров устанавливали так, чтобы при угле гониометра $2\theta = 0$ первичный пучок был направлен в центр приемной щели детектора. Вместо первичной щели дифрактометра была установлена диафрагма диаметром 0.5 мм. Образец сканировали в режиме θ – 2θ в диапазоне углов $-0.5 \leq 2\theta \leq 1$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гущин Алексей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7959-8639>

Сомов Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9460-307X>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Ю.Б. Малышевой (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) за снятие ЯМР спектров, И.П. Курбатовой (Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина) за проведение элементного анализа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект 0729-2020-0039, синтез металлоорганических соединений и полимеров, ИК, УФ, ЯМР спектры; проект 0729-2020-0058, рентгеноструктурные исследования).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luan J., Zhang L., Hu Z. // *Molecules*. 2011. Vol. 16. P. 4191. doi 10.3390/molecules16054191
2. Finet J.P. // *Chem. Rev.* 1989. Vol. 89. P. 1487. doi 10.1021/cr00097a005
3. Zhang X.W., Yin S.F., Wu S.S., Dai W.L., Li W.S., Zhou X.P. // *Prog. Chem.* 2008. Vol. 20. P. 878
4. Suzuki H., Matano Y. *Organobismuth Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2001. 619 p.
5. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // *Вестн. Южно-Уральск. гос. унив. Сер. хим.* 2020. Т. 12. № 3. С. 7. doi 10.14529/chem200301
6. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., Иваненко Т.К., Цыплухина Т.В., Дорофеева О.А. // *Бутлеровск. сообщ. Химия и компьютерное моделирование*. 2004. № 1. С. 16
7. Leebrick J.R. Pat. US 3247050 (1966).
8. Leebrick J.R. Pat. US 3239411 (1965).
9. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frézar F., Demicheli S. // *Molecules*. 2014. Vol. 19. N 5. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
10. Du R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 3. P. 971. doi 10.1039/c7dt04171c
11. Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M., Freedman D.A., Brainard R.L. // *Advances in Patterning Materials and Processes XXXII*. 2015. Vol. 9425. N 94250T. doi 10.1117/12.2086599
12. Iwata T., Miyake Y., Nishibayashi Y., Uemura S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 2002. P. 1548. doi 10.1039/b203465d
13. Sharma S.K., Ventura S.C., Narang S.C. Pat. US 5021398 (1991).
14. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С., Андреев П.В., Сомов Н.В. // *Вестн. Южно-Уральск. гос. унив. Сер. хим.* 2019. Т. 11. № 3. С. 66; Maleeva A.I., Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Somov N.V. // *Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem.* 2019. Vol. 11. N 3. P. 66. doi 10.14529/chem190308
15. Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // *ЖНХ*. 2020. Т. 65. № 3. С. 320; Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* Vol. 65. N 3. P. 323. doi 10.1134/S0036023620030122
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // *ЖНХ*. 2019. Т. 64. № 2. С. 159; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 2. P. 196. doi 10.1134/S0036023619020189
17. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. N 7. P. 1349. doi 10.1039/DT9840001349
18. Batsanov S.S. // *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803

19. Shimizu S., Kekka S., Kashino S., Haisa M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. Vol. 47. N 7. P. 1627. doi 10.1246/bcsj.47.1627
20. Bryan R.F., Freyberg D.P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1975. P. 1835. doi 10.1039/P29750001835
21. Udaya Lakshmi K., Thamotharan S., Srinivasan M., Ramamurthi K., Varghese B. // Acta Crystallogr. (E). 2005. Vol. 61. P. 3636. doi 10.1107/S1600536805031879
22. Filippakis S.E., Schmidt G.M.J. // J. Chem. Soc. (B). 1967. P. 229. doi 10.1039/J29670000229
23. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. // Acta Crystallogr. (E). 2013. Vol. 69. N 6. P. m333. doi 10.1107/S1600536813013317
24. Гушчин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А., Сомов Н.В., Шашкин Д.В., Додонов В.А. // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2013. Вып. 1 (1). С. 86.
25. Гушчин А.В., Прыткова Л.К., Шашкин Д.В., Додонов В.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2010. Вып. 3 (1). С. 95.
26. Гушчин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397; Gushchin A.V., Shashkin D.V., Pрыtkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 493. doi 10.1134/S107036321103008X
27. Андреев П.В., Сомов Н.В., Калистратова О.С., Гушчин А.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 571; Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. // Crystallogr. Rep. 2015. Vol. 60. N 4. P. 517. doi 10.1134/S1063774515040057
28. Гусаковская А.А., Калистратова О.С., Андреев П.В., Гушчин А.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 203; Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. // Crystallogr. Rep. 2018. Vol. 63. N 2. P. 186. doi 10.1134/S1063774518020062
29. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V. Mazur A.S., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Vasilyev A.V. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 254. P. 32. doi 10.1016/j.jssc.2017.06.030
30. Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
31. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 3. С. 239.
32. Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 8. С. 1368.
33. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink E.R.T., De Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. // Apl. Organomet. Chem. 1995. Vol. 9. P. 597.
34. Yadav R.N.P. // Global J. Sci. Front. Res. 2015. Vol. 15. N 3. P. 35
35. Додонов В.А., Гушчин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А. // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2004. Вып. 1 (4). С. 86.
36. Гильман Г. Синтез органических препаратов. М.: ИЛ, 1949. Сб. 1. 604 с.

Synthesis of $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CR})_2$ Compounds with Unsaturated Carboxylic Acids and Use of Triphenylbismuth Dicrotonate for the Production of Bi-Containing Polymers

A. V. Gushchin*, A. I. Maleeva, P. V. Andreev, and N. V. Somov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

**e-mail: gushchin4@yandex.ru*

Received August 30, 2021; revised September 24, 2021; accepted September 30, 2021

Triphenylbismuth dicarboxylates $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{H}_3\text{O})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ were obtained by reaction of triphenylbismuth with *t*-BuOOH and unsaturated carboxylic acids with yields of 43–90%. According to the X-ray data for $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHMe})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$, $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{H}_3\text{O})_2$ it is established that the coordination of the bismuth atom is intermediate between the trigonal-bipyramidal and tetragonal-pyramidal. Close intermolecular interactions of 3.648 Å in a triphenylbismuth dicrotonate crystal with the participation of double bonds of C=C crotonate fragments were revealed. Transparent bismuth-containing polymethylmethacrylate and polystyrene were synthesized on the basis of triphenylbismuth dicrotonate (1–5%). The molecular weight characteristics of the polymers were measured. The estimation of the absorption of X-rays and UV light by polymers is given.

Keywords: triphenylbismuth dicrotonate, triphenylbismuth dicinnamates, triphenylbismuth bis-furylacrylate, triphenylbismuth disorbate, triphenylbismuth divinylacetate