УДК 549.243+547.53.024+548.312.5

DOI: 10.14529/chem200301

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

В.В. Шарутин, Т.В. Мосунова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной за период с конца XX века до начала XXI века, систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений висмута и примеры их возможного использования. За последние 10 лет количество работ в области соединений висмута значительно возросло и их включение в настоящий обзор существенно увеличило бы объем настоящей статьи. Однако некоторые более поздние ссылки все-таки были представлены в обзоре изза их особой важности. В 1950–1952 гг. нобелевским лауреатом Г. Виттигом были впервые получены пентафенильные соединения фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и изучены некоторые их реакции. С тех пор лишь немногие зарубежные ученые продолжали исследования Г. Виттига в области реакционной способности пентафенилвисмута, поскольку эксперимент синтеза был достаточно сложным и его воспроизведение для многих исследователей казалось непосильной задачей. Одним из авторов настоящей статьи в 1974 г. был впервые в России синтезирован пентафенилвисмут и опубликована серия работ по его реакционной способности. На опубликованные работы обратил внимание другой нобелевский лауреат – Д. Бартон, которого заинтересовали необычайно интересные результаты, полученные русскими химиками. В последние годы жизни Д. Бартон сконцентрировал свои усилия в направлении использования висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе. Была опубликована серия замечательных работ, результаты которых позволяли химику номинироваться во второй раз на звание нобелевского лауреата по химии, но этого не произошло. Исследования реакционной способности пентафенилвисмута и его производных в настоящее время продолжаются в России только в Южно-Уральском государственном университете. Описанию современных достижений в области методов синтеза, в исследовании реакционной способности и особенностей строения соединений висмута будет посвящен следующий обзор.

Ключевые слова: арильные производные висмута, методы синтеза, особенности строения.

Введение

Известно, что арильные соединения висмута могут селективно окислять, либо эффективно *О-, С-, N-*фенилировать различные органические субстраты. С помощью висмуторганических соединений уже синтезируют многие биологически активные вещества, например, аналоги природных алкалоидов, производные индола, 4-гидроксикумарина, хроман-4-она, метилгидрогоната, хининона, гингколидов и макролидов. Однако в настоящее время в органический синтез вовлечено крайне ограниченное число наиболее доступных производных висмута: трифенилвисмут, пентафенилвисмут, тозилат и трифторацетат тетрафенилвисмута, карбонат, дихлорид, диацетат трифенилвисмута и µ-оксобис(хлоротрифенилвисмут). Это обусловлено, прежде всего, тем, что ряд известных устойчивых висмуторганических соединений, которые в своем большинстве являются арильными производными, действительно немногочислен. Между тем для некоторых висмутсодержащих комплексов обнаружены практически важные свойства, такие как сверхпроводимость или полупроводимость. В этой связи одной из фундаментальных проблем химии непереходных металлов является синтез устойчивых арильных соединений висмута, что существенно раздвинет границы их использования в различных областях химии. Висмуторганические соединения представляют не только практический интерес. Большой размер атома висмута и особенности его электронного строения обусловливают большие возможности его координаци-

онной сферы. Исследования структур комплексов высококоординированного висмута углубят представления о невалентных взаимодействиях и внесут свой вклад в развитие теории химической связи.

1. Получение соединений пятивалентного висмута

С момента открытия возможности использования арильных соединений висмута в органическом синтезе [1] появилось значительное число работ, посвященных этому вопросу. Однако синтезу висмуторганических соединений не уделялось должного внимания. Известно несколько основных методов, с помощью которых получают подавляющее большинство арильных соединений висмута. В настоящем обзоре отмечаются особенности этих методов.

1.1. Синтез арильных производных висмута по реакции деарилирования

При действии кислот на пентафенилвисмут образуются соли тетрафенилвисмутония. Так, титрование пентафенилвисмута эфирным раствором хлористого водорода сопровождается исчезновением фиолетовой окраски, характерной для пентафенилвисмута, и образованием лабильных бесцветных кристаллов хлорида тетрафенилвисмута, разлагающихся при комнатной температуре до трифенилвисмута и хлорбензола [2]. Авторы работы [3] методом РСА установили его строение и нашли, что в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома хлор занимает аксиальное положение. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости в направлении аксиально расположенного атома углерода. Длина связи Bi–Cl (2,9116(19) Å) превышает сумму ковалентных радиусов атомов висмута и хлора (2,50 Å) [4], но существенно меньше суммы их вандер-ваальсовых радиусов (3,82 Å) [5].

Аналогичной структурой обладает и кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмута, полученный из пентафенилвисмута и раствора бромистого водорода в ацетоне [6].

Взаимодействием пентафенилвисмута с эквимолярными количествами серной, 2,4динитробензолсульфоновой и азотной кислот синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмута $Ph_4Bi[OS(O_2)OH]$, 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилвисмута $Ph_4Bi[OSO_2C_6H_3(NO_2)_2-2,4]$ и гидрат нитрата тетрафенилвисмута Ph_4BiNO_3 ·1/3 H_2O [7]. Кристаллические структуры соединений висмута определены методом рентгеноструктурного анализа. Если в первых двух атомы висмута пентакоординированы (окружение C_4BiO), то в последнем присутствуют молекула нитратотетрафенилвисмута и два типа катионов тетрафенилвисмутония, один из которых координирован с нитрат-анионом и молекулой воды.

В работе [1] сообщалось о взаимодействии пентафенилвисмута с трифенилсиланолом при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана в течение 1 ч. Продуктом реакции является трифенилсилокситетрафенилвисмут, выделенный в виде устойчивых к нагреванию кристаллов с температурой плавления 145 °C (схема 1).

$$Ph_5Bi + HOSiPh_3 \rightarrow Ph_4BiOSiPh_3 + PhH$$
 (1)

Дефенилированием пентафенилвисмута толуолсульфоновой и трифторуксусной кислотами D. Barton с сотр. получили 4-метилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (схема 2) [8–10] и трифторацетат тетрафенилвисмута (схема 3) [11].

$$Ph_5Bi + HOSO_2C_6H_4Me-4 \rightarrow Ph_4BiOSO_2C_6H_4Me-4 + PhH$$
 (2)

$$Ph_5Bi + HOC(O)CF_3 \rightarrow Ph_4BiOC(O)CF_3 + PhH$$
 (3)

Взаимодействие пентафенилвисмута с фенолами, содержащими электроноакцепторные заместители, приводит к образованию устойчивых ароксидов тетрафенилвисмута (схема 4) [6, 12].

$$Ph_{5}Bi + HOC_{6}Hal_{5} \rightarrow Ph_{4}BiOC_{6}Hal_{5} + PhH$$

$$Hal = F. Cl$$
(4)

$$Ph_5Bi + HOC_6H_3(NO_2)_2 - 2,5 \rightarrow Ph_4BiOC_6H_3(NO_2)_2 - 2,5$$
 (5)

Аналогично реагирует пентафенилвисмут с другими фенолами, содержащими преимущественно электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце (толуол, 0,5–5 мин, 20 °C) [13–16]. Цвет раствора в результате взаимодействия реагентов изменялся на желтый или желтокоричневый очень быстро в случае фенолов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре (около 0,5 мин) и несколько медленнее (5 мин) – в случае фенолов, содержащих в своем составе электронодонорные алкильные группы. Ароксиды тетрафенилвисмута представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого или желто-коричневого цвета, растворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Выходы полученных ароксидов тетрафенилвисмута достигали 86 %.

Аналогичные рекции фенолов, имеющих электронодонорные заместители, не приводили к образованию соединений общей формулы Ph_4BiOAr , а сопровождались образованием *О*-или *С*-фенилированных органических продуктов [17–19].

Реакции пентафенилвисмута с сульфоновыми кислотами, протекающие в растворе ароматического углеводорода или ацетона, заканчивались в течение нескольких минут с практически количественным выходом алкан- или аренсульфоната тетрафенилвисмута (схема 6) [20–22].

$$\begin{array}{rcl} Ph_{5}Bi &+ HOSO_{2}R &\rightarrow Ph_{4}BiOSO_{2}R &+ PhH \\ R = Ph, C_{6}H_{3}Me_{2}\text{--}2,4; C_{6}H_{3}Me_{2}\text{--}2,5; C_{6}H_{3}Me_{2}\text{--}3,4; C_{6}H_{2}(COOH\text{--}3)(OH\text{--}4); CF_{3}; \\ C_{10}H_{7}\text{--}1; C_{10}H_{7}\text{--}2; C_{6}H_{4}(OH\text{--}4); CH_{2}Ph; C_{5}H_{11}\text{--}n; C_{5}H_{11}\text{--}i \end{array}$$
(6)

При мольном соотношении реагентов 1:2 отщепления второй фенильной группы от атома висмута не наблюдалось. Бензолсульфонат тетрафенилвисмута был получен также по реакции пентафенилвисмута с оксидом серы SO₃ [22].

Присутствие нескольких функциональных групп в ареновом кольце 2,4-дисульфофенола оказывает влияние на состав продукта его реакции с пентафенилвисмутом. Так, несмотря на различное мольное соотношение исходных реагентов (1:1 или 1:2 соответственно) из реакционной смеси выделяли лишь биядерное производное 2,4-дисульфофенола (22) (схема 7) [23].



Сульфонаты тетрафенилвисмута представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде. Выходы аренсульфонатов тетрафенилвисмута достигали 89 %.

1.2. Синтез производных висмута по реакции обмена

Весьма распространенными в препаративной химии элементоорганических соединений являются реакции замещения, с помощью которых синтезируют и ряд производных пятивалентного висмута. В частности, широко применяются реакции замещения атомов хлора или брома в галогенидах тетра- или триарилвисмута на другую электроотрицательную группу Y. Наиболее часто в качестве реагентов используют соли натрия (NaY), калия (KY) и серебра (AgY).

Так, продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмута Ph₄BiCl с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является *S*диметилсульфоксидотрибромплатинат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмута [Ph₄Bi·DMSO-*O*][PtBr₃·DMSO-*S*] [3]. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из хлорида тетрафенилвисмута и гексахлороплатината калия, дает гексахлорплатинат тетрафенилвисмута [Ph₄Bi]₂[PtCl₆] [3].

Взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующим удалением воды и перекристаллизацией твердого остатка из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота [Ph₄Bi][Au(CN)₂Cl₂] и [Ph₄Bi][Au(CN)₂Br₂] [24].

S. Норре и К.Н. Whitmire сообщили о реакции обмена между дибромидом трифенилвисмута и натриевыми солями пентахлор- и пентафторфенола [12]. Так, ими показано, что в зависимости от соотношения исходных реагентов можно получать диароксид трифенилвисмута Ph₃Bi(OAr)₂ либо ароксибромид трифенилвисмута – Ph₃Bi(OAr)Br (схемы 8, 9).

$$Ph_{3}BiBr_{2} + 2 NaOAr \rightarrow Ph_{3}Bi(OAr)_{2} + 2 NaBr$$

$$Ph_{3}BiBr_{2} + NaOAr \rightarrow Ph_{3}Bi(OAr)Br + NaBr$$
(8)
(9)

По аналогичной схеме из дихлорида трифенилвисмута и 2-метил-8-оксихинолята натрия синтезирован (хлоро)(2-метил-8-оксихинолят) трифенилвисмута [25].

Реакцией обмена с солями серебра были получены дифторид, дицианат, динитрат, дигидроксид, диацетат, *бис*(фторацетат), *бис*(дифторацетат), *бис*(трифторацетат), *бис*(хлорацетат), *бис*(дихлорацетат), *бис*(трихлорацетат), *бис*(бромацетат), *бис*(цианоацетат) и дибензоат трифенилвисмута [26, 27].

Попытка синтеза *бис*(перхлората) трифенилвисмута из дихлорида трифенилвисмута и перхлората серебра в растворе ацетона привела к образованию перхлората тетрафенилвисмута [28]. Механизм этой примечательной реакции диспропорционирования не был изучен. Аналогично продуктом реакции дихлорида трифенилвисмута с тетрафторборатом серебра в растворе ацетонитрила или метилэтилкетона является тетрафторборат тетрафенилвисмута [29]. В ацетоне, однако, тетрафторборат серебра реагирует с дихлоридом трифенилвисмута с образованием производных ацетонилтрифенилвисмутония (схема 10) [30].

$$Me_2CO$$

$$Ph_3BiCl_2 + 2 AgBF_4 \rightarrow [Ph_3BiCH_2C(O)Me]BF_4 + 2 AgCl + HBF_4$$
(10)

Синтез дисукцинимида трифенилвисмута из дибромида трифенилвисмута и сукцинимида серебра описали авторы работы [31].

Многочисленные дикарбоксилаты трифенилвисмута были также получены из дибромида трифенилвисмута и меркаптокарбоновых кислот в присутствии третичного амина (схема 11) [32].

$$Ph_{3}BiBr_{2} + 2 HOC(O)CH_{2}SR + 2 Et_{3}N \rightarrow Ph_{3}Bi[OC(O)CH_{2}SR]_{2} + 2 [Et_{3}NH]^{+}Br^{-}$$
(11)

Обработка диацетата трифенилвисмута кислотами более сильными, чем уксусная, приводит к образованию соответствующих производных пятивалентного висмута Ph_3BiX_2 (X = OC(O)CF₃, OSO₂CF₃, OSO₂CF₃, OSO₂CF₄Me-4) [33].

Бис(алкансульфонаты) трифенилвисмута получают по реакции обмена из *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута и ангидридов трифторметансульфоновой или фторметансульфоновой кислот, при этом из реакционной смеси удаляют более летучий ангидрид карбоновой кислоты (схема 12) [34].

$$Ph_{3}Bi[OC(O)CF_{3}]_{2} + (CF_{3}SO_{2})_{2}O \rightarrow Ph_{3}Bi(OSO_{2}CF_{3})_{2} + (CF_{3}CO)_{2}O$$
(12)

Производные висмута Ph₃BiX₂ могут быть синтезированы из карбоната трифенилвисмута и кислоты. Так, например, были получены селенат [35], *бис*(2-фураинат) [36], *бис*(трифторметансульфонат), *бис*(бензолсульфонат) и *бис*(4-метилбензолсульфонат) трифенилвисмута [37].

Биядерное соединение висмута с мостиковым атомом кислорода – μ оксо*бис*(хлоротрифенилвисмут) – также было получено по реакции обмена (спирт, мольное соотношение исходных реагентов 1:1) (схема 13) [38].

$$2 \operatorname{Ph_3BiCl_2} + 2 \operatorname{KOH} \rightarrow (\operatorname{Ph_3BiCl}_2O + 2 \operatorname{KCl} + \operatorname{H_2O}$$
(13)

Реакции замещения другого типа изучили японские авторы [39]. Ими найдено, что взаимодействие дихлорида или дибромида триарилвисмута с дилитиевым производным *бис*(трифторметил)бензилового спирта приводит к образованию гетероциклического соединения (схема 14).



Впервые соединение подобного строения было получено Г.А. Разуваевым с сотр. карбоксилированием пентафенилвисмута (схема 15) [40].

$$Ph_{5}Bi + CO_{2} \longrightarrow Ph_{3}Bi \longrightarrow + PhH$$

1.3. Синтез производных висмута общей формулы Ar₃BiX₂ по реакции окислительного присоединения

Реакции окисления, с помощью которых получают из производных трехвалентного висмута органические соединения Bi (V), известны [26]. В качестве окислителей используются: а) галогены, псевдогалогены и т. п., б) органические соединения.

Среди органических соединений следует выделить галогенсукцин-имиды, реакции которых с трифенилвисмутом приводят к продукту присоединения (схема 16) [31].



В качестве органического окислителя можно использовать хлорид фенилиодония, который при температуре –78 °C хлорирует производные Bi (III) до дихлоридов триарилвисмута, например (схема 17) [41].

$$[(4-NMe_2)C_6H_4]_3Bi + PhI \cdot Cl_2 \rightarrow [(4-NMe_2)C_6H_4]_3BiCl_2 + PhI$$
(17)

В.А. Додоновым с сотр. в 1988 году был предложен эффективный одностадийный метод синтеза дикарбоксилатов триарилвисмута, в основе которого лежит реакция окисления триарилвисмута различными пероксидами (кумил-, *трет*бутилгидропероксидом, пероксидом водорода) в присутствии карбоновых кислот, например (схема 18) [42].

$$Ar_{3}Bi + H_{2}O_{2} + 2 HOC(O)R \rightarrow Ar_{3}Bi[OC(O)R]_{2} + 2 H_{2}O$$
(18)
Ar = Ph, p-Tol; R = H, Me, Et, Bu, Ph, CH=CH₂, C(Me)=CH₂, COOH

Ряд дикарбоксилатов триарилвисмута, полученный по аналогичной схеме, расширен И.В. Егоровой [43]. Замена пероксида водорода в выше указанной реакции на *трет*бутилгидропероксид в некоторых случаях позволяет повысить выход целевого продукта [44–50], однако для получения дисульфонатов триарилвисмута более эффективным является использование пероксида водорода [43, 51, 52].

Показано, что трифенилвисмут окисляется пероксидом водорода в присутствии фенолов, содержащих преимущественно электроноакцепторные заместители, до соответствующих диароксидов трифенилвисмута (эфир, 20 °C, 18 ч) (схема 19) [43, 53–55].

$$\begin{array}{rcl} Ph_{3}Bi &+ H_{2}O_{2} &+ 2 \ ArOH \rightarrow Ph_{3}Bi(OAr)_{2} &+ 2 \ H_{2}O \end{array} \tag{19}\\ Ar = C_{6}H_{2}(NO_{2})_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{2}Br_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{3}(NO_{2})_{2}\text{-}2,4; \ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(NO_{2}\text{-}4); \\ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(Cl\text{-}4); \ C_{6}H_{3}Br_{2}\text{-}2,4; \ C_{6}H_{2}Cl_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{3}Cl_{2}\text{-}2,6; \\ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(Me\text{-}4); \ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(t\text{-}Bu\text{-}4) \end{array}$$

Полученные диароксиды трифенилвисмута представляют собой кристаллические вещества желтого цвета, растворимые в хлороформе, ацетоне, спирте, алифатических и ароматических углеводородах. Выходы диароксидов триарилвисмута достигали 74 %.

Изменение соотношения исходных реагентов в реакциях окислительного присоединения с участием фенолов или органосульфоновых кислот (1:1:1 вместо 1:1:2 мольн.), но не условий протекания, приводило к изменению ее схемы. В этом случае имело место образование органического биядерного соединения висмута с мостиковым атомом кислорода (схема 20) [16, 43].

$$2 \operatorname{Ar_3Bi} + 2 \operatorname{H_2O_2} + 2 \operatorname{ROH} \rightarrow [\operatorname{Ar_3Bi}(\operatorname{OR})]_2\operatorname{O} + 3 \operatorname{H_2O}$$
(20)
Ar = Ph, p-Tol; R = C₆H₂(NO₂)₃-2,4,6; C₆H₂Br₃-2,4,6; C₆H₂(Br₂-2,6)(NO₂-4); C₆H₃(NO₂)₂-2,4; SO₂C₆H₃Me₂-2,4; SO₂C₆H₃Me₂-3,4; SO₂C₆H₄Me-4; SO₂C₆H₃Me₂-2,5; SO₂Ph; SO₂CF₃

В реакции с фенолами в течение 18 ч из эфирного раствора выделялись с выходом до 96 % устойчивого желтые кристаллы к действию влаги И кислорода воздуха μоксобис(ароксотрифенилвисмута), растворимого в полярных органических растворителях и при ароматических Аналогично нагревании в углеводородах. синтезировали И μоксобис(сульфонатотриарилвисмут) [56, 57]. Соединения висмута мостикового строения [Ar₃Bi(OR)]₂O отличались от производных висмута общей формулы Ar₃Bi(OR)₂ меньшей растворимостью в органических растворителях.

Установлено, что гидролиз дисульфонатов и диароксидов триарилвисмута (ацетон, 56 °C, 10–15 мин) также приводит к образованию соединений висмута мостикового типа. Температуры плавления и ИК-спектры синтезированных соединений совпадали с аналогичными характеристиками производных висмута общей формулы (Ar₃BiOR)₂O, полученных по реакции окислительного присоединения (схема 21) [16, 43, 57–60].

$$2 \operatorname{Ar_3Bi}(OR)_2 + H_2O \rightarrow (\operatorname{Ar_3Bi}OR)_2O + 2 \operatorname{HOR}$$
(21)
Ar = Ph, p-Tol; R = SO₂C₆H₃Me₂-2,4; SO₂C₆H₃Me₂-3,4; SO₂C₆H₄Me-4; SO₂C₆H₃Me₂-2,5;
Ar = Ph; R = C₆H₂(NO₂)₃-2,4,6; C₆H₂Br₃-2,4,6; C₆H₂(Br₂-2,6)(NO₂-4); C₆H₃(NO₂)₂-2,4 (21)

Строение кислородсодержащих соединений пятивалентного висмута, содержащих связи Bi-O-Bi, изучали ранее методами ИК- и Раман-спектроскопии [59]. В частности, для оксида трифенилвисмута была предложена полимерная структура с пятикоординированными атомами висмута, а для µ-оксобис(хлоротрифенилвисмута) (Ph₃BiCl)₂O и µ-оксобис-(бромотрифенилвисмута) (Ph₃BiBr)₂O – мономерная форма с угловым строением фрагмента Bi-O-Bi.

Первым соединением висмута мостикого типа, для которого методом PCA было определено строение, был µ-оксо*бис*[(хлоро)три(*n*-диметиламинофенил)висмут], молекула которого имеет угловую форму (угол BiOBi равен 167,20 Å) [41].

Анализ ИК-спектров соединений висмута симметричного строения $Ar_3Bi(OSO_2Ar')_2$ и производных, содержащих в своем составе связи Bi-O-Bi $(Ar_3BiOSO_2Ar')_2O$, показал, что присутствие большого числа интенсивных полос поглощения в области «отпечатков пальцев» затрудняет корректно сделать их отнесение. Однако R. Rüther с сотр. нашли различие в ИК-спектрах двух весьма похожих между собой классов соединений висмута: в ИК-спектрах соединений висмута мостикового типа присутствовала полоса при 640–735 см⁻¹, которая была отнесена к колебаниям группы Bi-O-Bi [61]. При этом в ИК-спектрах угловых молекул полоса находится в более длинноволновой области (630–690 см⁻¹) по сравнению с линейными молекулами (≈ 735 см⁻¹).

Сравнивая ИК-спектры соединений висмута общей формулы (Ph₃BiOSO₂Ar)₂O и Ph₃Bi(OSO₂Ar)₂ с одинаковыми арильными группами, можно заключить, что: 1) полосы при 630–690 см⁻¹ и ≈735 см⁻¹ присутствуют в ИК-спектрах соединений обоих классов; 2) в ИК-спектрах некоторых µ-оксобис[(аренсульфонато)трифенилвисмута], как в ИК-спектре µ-оксобис[(хлоро)три(*n*-диметиламинофенил)висмута], имеется сильная полоса при 755 см⁻¹. Поэтому можно предположить, что форма молекул µ-оксобис[(2,5-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута], в ИК-спектрах которых не содержится полосы при 755 см⁻¹, – линейная, а молекула µ-оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (755 см⁻¹) – угловая [43].

Проведенное рентгеноструктурное исследование µ-оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (рис. 1) [56] и µ-оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (рис. 2) [57] показало, что атомы висмута в этих молекулах имеют характерную для пятивалентного висмута тригонально-бипирамидальную координацию.



Рис. 1. Строение µ-оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута]



Рис. 2. Строение µ-оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута]

Длины связей Ві-С (2,04–2,09 Å) в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и существенно меньше, чем найденные в *бис*(бензолсульфонате) трифенилвисмута (2,173–2,201 Å [37]) и *бис*(4-метилбензолсульфонате) три-*n*-толилвисмута (2,185; 2,197; 2,197 Å [16]). Связи Ві-О заметно различаются: мостиковые связи Ві-О (1,95; 1,97 Å), значительно короче терминальных связей Ві-О (2,24; 2,30 Å). V-образная форма фрагмента Ві-О-Ві предполагает приближение атомов висмута друг к другу. В этом случае вероятными могли бы быть невалентные взаимодействия Ві-Шві, тем более, что атом висмута имеет координационно-ненасыщенную сферу [61]. Действительно, в молекуле μ -оксо*бис*[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] расстояние Ві-Ві равно 3,690 Å, что составляет 77 % от значения удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]). В молекуле комплекса наблюдаются также внутримолекулярные контакты Ві(1)...S(1) 3,521(2) Å, Ві(2)...S(2) 3,559(2) Å (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и серы 4,25 Å [62]).

Молекула µ-оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута] имеет линейное центросимметричное строение (угол BiOBi равен 180°) с тригонально-бипирамидальной координацией атомов висмута (рис. 2).

Суммы валентных углов в экваториальных плоскостях составляют 358,60°, угол OBiO равен 176,49°. Мостиковые связи Bi-O(1) (2,067 Å) короче терминальных связей Bi-O(2) (2,442 Å). Значения длин связей Bi-O, а также Bi-C (2,200; 2,204; 2,213 Å) больше, чем в угловом аналоге.

Заслуживает внимания реакция окисления триарилвисмута озоном, которую изучили японские авторы [63]. В частности, ими показано, что при окислении трифенилвисмута или триполилвисмута озоном в растворе толуола при температуре –78 °C имеет место образование диформиата и диацетата триарилвисмута; продуктами подобной реакции в растворе дихлорметана

являются дихлориды триарилвисмута. Окисление трифенилвисмута озоном в растворе толуола при температуре –78 °C в присутствии углекислого газа сопровождается образованием карбоната трифенилвисмута.

В работе [64] изучены окислительно-восстановительные реакции с участием соединений Bi(V) (Ph₃BiX₂) и Sb(III) (Ph₃Sb). В качестве лигандов X были выбраны аренсульфонатные группы OSO₂Ar. Установлено, что взаимодействие *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, 25 °C, 72 ч) привело к образованию аренсульфоната дифенилвисмута и аренсульфоната тетрафенилсурьмы, выход продуктов достигал 64–93 % и 85–94 % соответственно (схема 22).

$$Ph_{3}Bi(OSO_{2}Ar)_{2} + Ph_{3}Sb \rightarrow Ph_{2}BiOSO_{2}Ar + Ph_{4}SbOSO_{2}Ar$$
(22)

$$Ar = C_{6}H_{4}Me-4; C_{6}H_{3}Me_{2}-2,4; C_{6}H_{3}Me_{2}-2,5; C_{6}H_{3}Me_{2}-3,4$$

1.4. Использование висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе

Об использовании производных пятивалентного висмута в тонком органическом синтезе сообщалось в ряде обзоров [8, 65–68]. Все публикации по этой теме можно условно разбить на две группы: первая группа посвящена окислению органических соединений производными пятивалентного висмута, во второй, бо́льшей группе описываются реакции фенилирования различных органических соединений. Многие реакции с участием висмуторганических соединений протекают селективно. Некоторые системы, содержащие трифенилвисмут, также являются высокоэффективными окисляющими реагентами.

1.4.1. Использование висмуторганических соединений в качестве окисляющих реагентов

Впервые об окислении органических соединений производными пятивалентного висмута сообщалось в 1975 г. Г.А. Разуваевым с сотр. в работе [1], посвященной изучению реакций спиртов с пентафенилвисмутом. Было установлено, что пентафенилвисмут при комнатной температуре в течение нескольких минут окисляет первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно (схема 23).

$$Ph_{5}Bi + (CH_{3})_{2}CHOH \rightarrow Ph_{3}Bi + 2PhH + (CH_{3})_{2}C=O$$
(23)

Позднее было изучено окисление пентафенилвисмутом спиртов более сложного строения [69].

Производные висмута общей формулы Ph_4BiX в присутствии основания также окисляют спирты до соответствующих карбонильных соединений [9]. Об использовании производных висмута общей формулы Ph_3BiX_2 в тонком органическом синтезе сообщалось в работах [35, 70–76]. Высокую селективность в реакциях окисления индола, пиррола, тиолов и селенидов проявляют μ -оксо*бис*(хлоротрифенилвисмут) и карбонат трифенилвисмута [70–72].

Действие дикарбоксилатов трифенилвисмута на первичные и вторичные спирты, как впервые показали В.А. Додонов и А.В. Гущин, приводит к селективному окислению спиртов до альдегидов и кетонов соответственно [75].

Установлено, что система Ph₃Bi – *t*-BuOOH (1:3) при комнатной температуре окисляет алкиларены до карбонилсодержащих соединений с выходом 40–60 %. Атака окислителя преимущественно направлена на метиленовые группы углеводорода, при этом образуется кетон. В случае толуола окисляется метильная группа до альдегидной [77, 78].

1.4.2. Использование висмуторганических соединений в качестве фенилирующих агентов

Значительно шире изучены реакции фенилирования органических соединений пентафенилвисмутом [1, 12, 13] и другими производными пятивалентного висмута. Для фенилирования наиболее часто использовали карбонат трифенилвисмута [69, 79–81], дигалогениды трифенилвисмута [14, 15, 81] и соединения общей формулы Ph₄BiX [11, 14, 81, 82]. Как правило, фенилирование протекает селективно и с высоким выходом целевого продукта.

D. Barton с сотр. установили, что миграция *пара*-замещенных арильных групп в реакциях висмуторганических соединений происходит без участия радикалов по обычной схеме восстановительного элиминирования [73]. И хотя присутствие фенильных радикалов иногда фиксирова-

лось методом ЭПР, тем не менее главной роли в процессах фенилирования органических соединений производными висмута они не играют, так как проведение реакций $Ph_4BiOSO_2C_6H_4Me-4$ и $Ph_4BiOC(O)CF_3$ с 2-нафтолом или 3,5-ди*трет*бутилфенолом соответственно в присутствии или отсутствие таких известных «ловушек» радикалов как нитрозобензол и 1,1-дифенилэтилен практически не изменяло выход конечных продуктов реакции [74].

В работе [1], которая явилась началом многообещающего цикла исследований по применению висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе, показано, что реакция пентафенилвисмута с фенолом приводит к синтезу дифенилового эфира. Взаимодействие пентафенилвисмута с замещенными фенолами, приводящее к синтезу фенилированных в *орто*положение фенолов, выход которых иногда достигал 61 %, описано в [13]. Попытка введения второй фенильной группы в 1-фенил-2-нафтол привела к образованию димера с выходом 91 %. Реакции проводили при комнатной температуре в растворе дихлорметана или бензола (схема 24).



Подобное взаимодействие пентафенилвисмута с тиолами (ArSH) приводило к синтезу диарилсульфидов (ArSPh, Ar = Ph, 65 %; *o*-To1, 47 %; *p*-To1, 32 %).

Образование простого эфира (98 %) имело место также в реакции пентафенилвисмута с 4нитрофенолом (схема 25) [14].



В этой же работе получен нестабильный 3,5-ди*трет*бутилфенокситетрафенилвисмут, при непродолжительном нагревании которого в растворе органического растворителя наблюдали образование 2-фенил-3,5-ди*трет*бутилфенола.

В случае стерически затрудненных фенолов с электронодонорными заместителями в бензольном кольце имеет место образование фенилированных непредельных циклических кетонов, как, например, при взаимодействии пентафенилвисмута с 2,4,6-триметилфенолом в растворе бензола (схема 26) [15].



(26)

Аналогично протекают реакции с 2,6-диметилфенолом или 2,3,5,6-тетраметилфенолом (3–4 ч) с выходом диенонов 75 и 83 % соответственно [14].

Влияние природы группы X в соединениях общей формулы Ph_4BiX и Ph_3BiX_2 на строение продукта фенилирования органических соединений рассмотрено в работе [15]. Показано, что присутствие двух электроотрицательных заместителей X в исходных соединениях висмута, как правило, приводит к *O*-фенилированию исходного органического субстрата, в то время как соединения висмута общей формулы Ph_4BiX и карбонат трифенилвисмута фенилируют его по атому углерода. В кислой среде производные висмута общей формулы Ph_4BiX фенилируют исходные соединения по атому кислорода, а в щелочной среде имеет место *C*-фенилирование [11, 83]. Предполагается, что *C*-фенилирование протекает через промежуточное образование интермедиата, в то время как *O*-фенилирование идет по механизму S_N2 . Отметим, что для *O*-фенилирования органических соединений, в отличие от *C*-фенилирования, требуется небольшое нагревание.

Способ *О*-фенилирования двухатомных спиртов диацетатом трифенилвисмута был предложен S. David, A. Thieffry [84–86], которые установили, что диолы селективно фенилируются лишь по одному из атомов кислорода (схема 27).



Так, нагревание смеси диацетата трифенилвисмута и диола (1,2-1,6-диолы) в растворе хлористого метилена приводило к образованию монофенилированного гликоля с выходом не менее 80 %.

Приведенная выше реакция обладает индукционным периодом и рамки ее применения несколько шире [87]. Такие соединения, как 2-фенокси-, 2-метокси-, меркаптоэтанолы и различные этаноламины фенилируются по сходной схеме, давая также с хорошим выходом соответствующие фениловые эфиры. Реакция не идет в таких растворителях, как ацетон, бензол, бромхлорметан, дибромметан, хлороформ, ТГФ и лишь медленно протекает в растворе 1,2-дибромэтана. Для ее протекания требуется нагревание или фотохимическая активация. Добавление каталитических количеств диацетата меди в реакционную смесь дает поразительный эффект. Прежде всего, исчезает индукционный период, не требуется и нагревание реакционной смеси, так как реакция полностью заканчивается уже через 1 ч при комнатной температуре. Более того, присутствие диацетата меди полностью решает проблемы с растворителем, так как в этом случае взаимодействие диолов с диацетатом трифенилвисмута имеет место во всех указанных выше растворителях [87].

Впервые каталитическое действие солей меди в подобных реакциях открыл В.А. Додонов с сотр. при изучении фенилирующего действия дикарбоксилата трифенилвисмута в реакциях с первичными и вторичными спиртами [88, 89].

Об использовании соединений пятивалентного висмута в синтезе арилированных макролидов, обладающих широким спектром антибактериального действия и чрезвычайно низкой токсичностью, сообщалось в [90–92].

С помощью висмуторганических соединений успешно синтезируют также различные производные трициклических дитерпенов – гингколидов, широко применяющихся в медицине [93, 94].

Отметим, что в органической химии известны реакции, приводящие к фенилированию гидроксильных групп, например, взаимодействие спиртов с солями дифенилбромония [95] или дифенилиодония [96], протекающее по S_N2-механизму. Однако синтетического значения указанные реакции не получили, очевидно, из-за недостаточно высоких выходов конечных продуктов.

Другое интересное направление открыли В.А. Додонов с сотр., изучившие *N*-фенилирование аминов диацетатом трифенилвисмута в присутствии ацетата меди [97]. Для эффективности реакции при комнатной температуре в ТГФ (60 ч) требовалось избыточное количество амина (5 экв.).

D. Barton с сотр. показали, что высокий выход фенилированных аминов может быть достигнут в реакции диацетата трифенилвисмута с амином в присутствии каталитических количеств металлической меди (0,1 экв.) в растворе хлористого метилена при комнатной температуре [98]. Так, анилин в этих условиях давал N,N-дифениламин с выходом 98 % по истечении двух часов,

в то время как в отсутствие порошка меди не было обнаружено даже следовых количеств фенилированного амина. Замещенные анилины также с высоким выходом превращаются в подобных условиях в соответствующие фенильные производные. Применение избыточного количества диацетата трифенилвисмута в реакции с анилином приводит к образованию дифениламина (78 %) и трифениламина (23 %). Выявлено, что природа органического соединения висмута играет большое значение в этой реакции: применение пентафенилвисмута и карбоната трифенилвисмута, например, неэффективно, так как при этом не образуется даже следовых количеств фенилированных аминов, в то время как реакции диацетата, *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута и трифторацетата тетрафенилвисмута с аминами результативны (выход целевого продукта 90–99 %).

Циклические амины, такие как индол, при действии органических соединений висмута избирательно фенилируются по атому азота, либо углерода [81], также как и 3-метилиндол [99].

Реакции *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута с индолом в присутствии диацетата меди приводят к образованию *C*-(3)-фенилированного индола (50 %) [100]. При замене индола на 3-фенилиндол имело место арилирование по атому азота со значительным выходом продукта (58 %). Выход еще больше повышался, если исходным амином являлся карбазол.

Взаимодействие диацетата трифенилвисмута с *α*-аминокислотами в присутствии солей меди или порошка меди приводит к образованию их моно-*N*-фенильных (50–92 %) и *бис-N*-фенильных производных (10–30 %) в зависимости от соотношения исходных реагентов [101].

Реакции кросс-сочетания алкенов и металлоорганических соединений в присутствии солей палладия, приводящие к С-фенилированию функциональных производных этилена, известны [17, 102–106]. Показано, что С-фенилирование алкенов протекает через промежуточное образование арильного соединения палладия, с которого затем осуществляется перенос арильной группы на субстрат [17]. В работах [107, 108–110] сообщалось об использовании в подобных реакциях арильных соединений висмута. Обнаружено, что фенилирующая активность дикарбоксилатов трифенилвисмута не коррелирует с силой кислот [111]. Найдено, что основным продуктом взаимодействия соединений общей формулы Ph_3BiX_2 (X = OC₆H₂Br₃-2,4,6, OC₆H₃(NO₂)₂-2,4, OSO₂C₆H₃Me₂-3,4, OSO₂C₆H₃Me₂-2,5) с метилакрилатом в присутствии дихлорида палладия в мольном соотношении 1:3:0,04 в растворе ацетонитрила при 20 °C в течение 24 ч на воздухе приводило к образованию транс-метилциннамата с выходом 33, 37, 48 и 47 % соответственно в расчете на исходное соединение висмута. Понижение активности диароксидов трифенилвисмута в указанной реакции, возможно, связано с меньшей электроноакцепторной способностью ароксильных заместителей по сравнению с аренсульфонатными. Другими продуктами реакции являлись дифенил (4, 10, 9 и 8 %). бензол (1, 6, 14 и 16 %) и метилгидроциннамат (2, 2, 5 и 7 % соответственно). Использование 2,4диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута и бензолсульфоната тетрафенилвисмута в реакции С-фенилирования метилакрилата приводит к образованию *транс*-метилциннамата (55, 52 %), метилгидроциннамата (75, 70 %), дифенила (70, 54 %) и бензола (1, 6 % соответственно). В этих реакциях наблюдается значительное увеличение выходов дифенила и метилгидроциннамата.

Менее изучено использование в органическом синтезе арильных соединений трехвалентного висмута. Так, например, трифенилвисмут применяется в синтезе аналогов природных алкалоидов [79], *N*-фенилировании аминов [112] и в качестве катализатора при окислении диолов [113, 114].

2. Получение соединений висмута(III)

2.1. Синтез производных висмута Ar₃Bi

Соединения висмута общей формулы Ar₃Bi синтезируют, как правило, из галогенидов висмута(III) и соединений лития ArLi [26]. Так получают *mpuc*(2,6-диметоксифенил)висмут [115], *mpuc*(2,4,6-трифенилфенил)висмут [116], *mpuc*(2-метокси,5-бромфенил)висмут [117, 118].

Галогениды висмута можно заменить на тиофеноляты висмута (схема 28) [119].

$$[2,6-(MeO)_2C_6H_3S]_3Bi + 3 PhLi \rightarrow Ph_3Bi + 3 LiSC_6H_3(OMe)_2-2,6$$
 (28)

В синтезе производных трехвалентного висмута применяются также соединения других металлов, например, *бис*(трифторметил)кадмий (схемы 29, 30) [120, 121].

$$PhBiX_2 + Cd(CF_3)_2 \rightarrow PhBi(CF_3)_2 + CdX_2$$
(29)

$$2 \operatorname{BiX}_{3} + 3 \operatorname{Cd}(\operatorname{C}_{6}\operatorname{F}_{5})_{2} \rightarrow 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{C}_{6}\operatorname{F}_{5})_{3} + 3 \operatorname{CdX}_{2}$$

$$X = \operatorname{Hal}$$
(30)

По реакции обмена можно синтезировать и неорганические соединения висмута, например, алкоксиды висмута (схема 31) [122, 123].

$$BiCl_3 + 3 NaOX \rightarrow Bi(OX)_3 + 3 NaCl$$

$$X = Si(OBu)_3, CPh_3$$
(31)

Подобные реакции не всегда протекают с образованием алкоксида висмута (III). Так, хлорид висмута реагирует с 2,4,6-*трис*(трифторметил)феноксидом натрия с образованием сложного эфира замещенной бензойной кислоты (схема 32) [124].



Бис(диалкилвисмут)сульфид или -теллурид получают по обменной реакции из сульфида или теллурида натрия и хлорида диалкилвисмута [125].

Трис(циклопентадиенил)висмут можно синтезировать из диалкиламидного производного висмута (III) (схема 33) [126].

$$Bi(NRR')_3 + 3 H-C_5H_5 \rightarrow Bi(C_5H_5)_3 + 3 HNRR'$$
(33)

Сообщается о получении замещенного висмутциклопентадиенилмарганецтрикарбонила из литиевого производного 2,5-диметилвисмутоила и бромида пентакарбонилмарганца [127]. Другие Ві-содержащие комплексы переходных металлов синтезировали N.J. Holmes с сотр. из тетрагидрофуранатов пентакарбонилов хрома, молибдена, вольфрама и трифенилвисмута [128].

Обменная реакция между ацетатом висмута и 2,2-диметилпропионовой кислотой изучена С.И. Трояновым и А.П. Писаревским, которые установили, что при этом с хорошим выходом образуется *mpuc*(2,2-диметилпропионат) висмута, являющийся, по данным PCA, тетрамером, в котором атомы висмута объединены четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами [129].

2.2. Деарилирование триарилвисмута кислотами, галогенидами, оксидами и солями

Весьма эффективны методы синтеза соединений висмута с использованием полных органических производных висмута (III), среди которых наиболее часто применяют триарилвисмут [26].

Сильные минеральные кислоты полностью деарилируют триарилвисмут уже при комнатной температуре, образуя при этом соли висмута (III) и арен [26, 130]. Арильные группы в триарилвисмуте отщепляются и при действии избытка карбоновых кислот. Так, муравьиная кислота расщепляет все три связи Bi-C при комнатной температуре. Уксусная кислота не реагирует с трифенилвисмутом в этих условиях, но при 50 °C в течение 1 ч имеет место его дефенилирование и выделение бензола с выходом 80 %. Полное деарилирование трифенилвисмута пропионовой, α -оксимасляной, изовалериановой, капроновой кислотами происходит при 50 °C в течение 1 ч.

При нагревании эквимолярных количеств трифенилвисмута и бензойной кислоты в течение 2 ч наблюдалось отщепление двух арильных групп с образованием дибензоата фенилвисмута с выходом 44 % [131].

G.B. Deacon с сотр. установили, что при взаимодействии триарил-висмута с уксусной или трифторуксусной кислотами (1:1, 1:2 мольн.) в эфире в отсутствие кислорода отщепляются одна или две арильные группы (схема 34) [132].

$$Ar_{3}Bi + n RC(O)OH \rightarrow Ar_{3-n}Bi[OC(O)R]_{n} + n ArH$$

$$Ar = Ph, C_{6}H_{4}OMe-p, C_{6}H_{4}OEt-p, C_{6}F_{5}; n = 1,2$$

$$R = CH_{3}, CF_{3}$$
(34)

Показано также, что взаимодействие трифенилвисмута с уксусной кислотой приводит к образованию только диацетата фенилвисмута PhBi[OC(O)Me]₂, тогда как с трифторуксусной кислотой, в зависимости от соотношения исходных реагентов, продуктами реакции являются PhBi[OC(O)CF₃]₂ или Ph₂BiOC(O)CF₃. При взаимодействии (*p*-MeOC₆H₄)₃Bi или (*p*-EtOC₆H₄)₃Bi с трифторуксусной кислотой имело место образование Ar₂BiOC(O)CF₃ и ArBi[OC(O)CF₃]₂. В *mpuc*(пентафторфенил)висмуте только одна группа C₆F₅ замещалась при действии трифторуксусной кислоты в жестких условиях. Поскольку моно- и дикарбоксилаты арилвисмута легко гидролизовались влагой воздуха, аналитически чистые образцы указанных соединений не были выделены.

Установлено, что дикарбоксилаты арилвисмута диспропорционируют в растворе диметилсульфоксида по следующим схемам (схемы 35, 36) [131].

$$2 \operatorname{ArBi}[\operatorname{OC}(O)R]_2 \to \operatorname{Ar}_2\operatorname{Bi}OC(O)R + \operatorname{Bi}[\operatorname{OC}(O)R]_3$$
(35)

$$3 \operatorname{ArBi}[\operatorname{OC}(O)R]_2 \rightarrow \operatorname{Ar}_3\operatorname{Bi} + 2 \operatorname{Bi}[\operatorname{OC}(O)R]_3$$
(36)

Однако трифенилвисмут не был получен при нагревании дибензоата фенилвисмута до 100 °C даже по истечении длительного времени.

Н.И. Анищенко с сотр. показали, что фенильные лиганды в трифенилвисмуте легко обмениваются при комнатной температуре на остатки сильных карбоновых кислот с образованием трикарбоксилатов висмута Bi[OC(O)R]₃ [133]. Так, по реакции трифенилвисмута с хлоруксусной кислотой (растворитель – хлороформ) с выходом 90 % получен *mpuc*(хлорацетат) висмута Bi[OC(O)CH₂Cl]₃. Трикарбоксилаты висмута могут быть получены из оксида висмута Bi₂O₃ и органических кислот HOC(O)R (R = H, Me, Me₂CHCH₂, *p*-C₅H₁₁) кипячением в бензоле в течение 15–30 минут. Установлено также, что продуктом взаимодействия бромида висмута и ацетата таллия является триацетат висмута. Трикарбоксилаты висмута представляют собой кристаллические вещества, нерастворимые в таких органических растворителях, как бензол, хлороформ и диэтиловый эфир, гидролизующиеся под действием влаги воздуха до соединений RC(O)OBi(OH)₂ [131]. Кристаллическое и молекулярное строение триацетата висмута установлено в работе [134].

Дикарбоновые кислоты, такие как щавелевая, малоновая, янтарная и малеиновая, реагируют с трифенилвисмутом с расщеплением двух связей Bi-C и образованием гетероциклических соединений [135]. Например, щавелевая кислота реагирует с трифенилвисмутом в кипящем ацетоне по следующей схеме (схема 37).

$$HO(O)CC(O)OH + Ph_{3}Bi \xrightarrow{Me_{2}C=O} Ph - Bi \xrightarrow{O - C = O} + 2 PhH$$

$$O - C = O + 2 PhH$$

$$O - C = O$$

$$(37)$$

Нитрофенол, *n*-крезол и 2,4,6-трихлорфенол расщепляют все три связи Ві-С в триарилвисмуте при небольшом нагревании (75–80 °С) [136]. Однако сероводород расщепляет связи Ві-С в трифенилвисмуте с образованием сульфида висмута и бензола уже при комнатной температуре [137].

Тиофенол полностью дефенилирует трифенилвисмут при нагревании его раствора в ксилоле при 75–130 °С в течение 15 ч, при этом образуется *mpuc*(тиофенолят) висмута [137]. Кипячение смеси трифенилвисмута и тиофенола в хлороформе, бензоле или толуоле в течение 2 ч приводит к образованию только *бис*(тиофенил)фенилвисмута – PhBi(SPh)₂. Действие на трифенилвисмут 2-меркаптобензойной кислоты сопровождается образованием гетероциклического соединения (схема 38) [138].



Расщепление связей Ві-С в трифенилвисмуте при действии на него меркаптокарбоновых кислот изучили авторы работы [139]. Установлено, что строение образующихся соединений зависит от концентрации кислоты в реакционной смеси и природы растворителя, в котором проводят реакцию. При мольном соотношении трифенилвисмута и 2-меркаптобензойной кислоты 1:3 в хлороформе или метаноле происходило расщепление трех связей Ві-С и образование соединения BiX₃ (X – остаток кислоты). Полное деарилирование трифенилвисмута наблюдалось и при соотношении исходных реагентов 1:2, однако целевой продукт имел иное строение – с одним монодентатным и одним бидентатным меркаптоацилатными лигандами (схема 39).

$$Ph_{3}Bi + 2 HSC_{6}H_{4}C(O)OH \rightarrow [(SC_{6}H_{4}C(O)O]BiSC_{6}H_{4}C(O)OH + 3 PhH$$
(39)

Реакции между эквимолярными количествами 3-меркаптопропионовой или 2-меркаптобензойной кислотами и трифенилвисмутом в ацетоне приводили к расщеплению двух связей Bi-C; в случае избытка кислоты схема реакции не изменялась (схема 40).

$$Ph_{3}Bi + HSRC(O)OH \rightarrow PhBi[SRC(O)O] + 2 PhH$$
 (40)

Аналогично реагирует с меркаптокислотами триметилвисмут. Установлено, что соединения, полученные из меркаптоуксусной и 3-меркаптопропионовой кислот, общей формулы Bi[SR(O)CO][SR(O)COH] содержали свободную карбоксильную группу и замещенную меркаптогруппу, в то время как продукты общей формулы Bi[SR(O)CO][HSR(O)CO], полученные из 2-меркаптопропионовой или 2-меркаптобензойной кислот, содержали свободную меркаптогруппу и замещенную группу и замещенную группу. Соединения были нерастворимы в органических растворителях (за исключением пиридина) и имели, вероятно, полимерное строение. Производные висмута PhBi[SR(O)CO] и MeBi[SR(O)CO], имеющие σ-связанный органический лиганд, также не растворялись в органических растворителях.

Р.С. Andrews с сотр. изучили взаимодействие трифенилвисмута с 2-меркаптобензотриазолом, 2-меркаптобензоксазолом, 2-этоксибензойной кислотой, 1-меркапто-2-пропанолом и салициловой кислотой при мольном соотношении исходных реагентов 1:3 без растворителя и нашли, что при температурах 110–130 °С протекает расщепление преимущественно всех трех связей Bi-C и имеет место образование соответствующих тиолатов и карбоксилатов висмута общей формулы BiX₃ с выходом 52–97 % [140]. Строение *трис*(2-этоксибензоата) висмута, имеющего димерное строение, доказано методом РСА. В отличие от трибензоата висмута, представляющего собой полимер с тридентатными бензоатными лигандами [141], полимеризация фрагментов Bi_2X_6 в *трис*(2-этоксибензоате) висмута с 2-этоксибензоате) висмута с 2-этоксибензоатными лигандами соседних молекул.

Отщеплением всех трех фенильных лигандов в трифенилвисмуте и образованием *mpuc*(2,2-6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)висмута сопровождалось взаимодействие Ph₃Bi с 2,2-6,6тетраметилгептан-3,5-дионом (180 °C) [142].

Трис(трифторметансульфонил)амид висмута является продуктом реакции три(*п*-толил)висмута с *бис*(трифторметансульфонил)амином (схема 41) [143].

$$p\text{-Tol}_{3}\text{Bi} + 3 \text{HN}[OS(O)CF_{3}]_{2} \rightarrow \text{Bi}\{N[OS(O)CF_{3}]_{2}\}_{3} + 3 \text{TolH}$$
(41)

Взаимодействие хлоридов металлов и металлоидов (PCl₃, AsCl₃, SbCl₃, TiCl₄, TlCl₃, SnCl₄, CuCl₂, SiCl₄ и HgCl₂) с трифенилвисмутом приводило к расщеплению одной и более связей Bi-C в зависимости от условий проведения реакций и природы используемого хлорида [144, 145]. Основным продуктом реакции эквимолярных количеств хлоридов металлов с трифенилвисмутом при комнатной температуре в хлороформе являлся хлорид дифенилвисмута. В более жестких ус-

ловиях (кипящий хлороформ, 5–6 ч) образуются значительные количества дихлорида фенилвисмута и даже треххлористый висмут.

Показано, однако, что трифенилвисмут не реагирует с дихлоридами кадмия, палладия, марганца, никеля и кобальта [146], а нитрат серебра с трифенилвисмутом в хлороформе образует комплекс состава Ph₂Ag · AgNO₃ и трихлорид висмута [147].

Хлорсодержащие соединения, такие как SO₂Cl₂, MeCOCl и SO₂Cl, отщепляют одну фенильную группу от трифенилвисмута, превращая последний в хлорид дифенилвисмута. Подобным образом реагируют интергалогениды. Например, продуктом реакции хлористого иода с трифенилвисмутом является хлорид дифенилвисмута и иодбензол, бромциана – цианид дифенилвисмута и бромбензол, иодциана – цианид дифенилвисмута и иодбензол [131].

Полное дефенилирование трифенилвисмута гидрохлоридом триметиламина с образованием треххлористого висмута и бензола наблюдалось при 130 °C в запаянной стеклянной трубке, однако три- α -нафтилвисмут в аналогичных условиях частично превращался в хлорид ди- α -нафтилвисмута; при этом из продуктов реакции были также выделены нафталин и хлорид висмута [148].

Связи Ві-С в трифенилвисмуте расщепляются также при действии оксида селена (IV) в бензольно-спиртовом растворе с образованием фенилселеновой кислоты [149].

Оксид серы (IV) внедряется по связи Bi-C в трифенилвисмуте с образованием бензолсульфината дифенилвисмута, который был также получен из трифенилвисмута и бензолсульфиновой кислоты в кипящей смеси бензол-хлороформ. Установлено, что и при комнатной температуре в растворе эфира отщепляется одна фенильная группа (схема 42) [150].

$$Ph_{3}Bi + Ph(O)SOH \rightarrow Ph_{2}BiOS(O)Ph + PhH$$
 (42)

Бензолсульфинат и 4-метилбензолсульфинат ртути, однако, полностью дефенилируют трифенилвисмут (хлороформ или метанол, 20 °C).

G.B. Deacon с сотр. получили бензолсульфонат дифенилвисмута и 4-метилбензолсульфонат ди-*n*-толилвисмута по реакции оксида серы (VI) с триарилвисмутом или деарилированием триарилвисмута аренсульфоновой кислотой (схемы 43, 44) [151].

$$Ar_3Bi + SO_3 \rightarrow Ar_2BiOSO_2Ar$$
 (43)

$$Ar_{3}Bi + HOSO_{2}Ar \rightarrow Ar_{2}BiOSO_{2}Ar + PhH$$

$$Ar = Ph; C_{6}H_{4}Me-4$$
(44)

Реакция три-*n*-толилвисмута с бензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.) приводит к образованию *бис*(бензолсульфоната) *n*-толилвисмута, который, однако, в индивидуальном виде не был выделен. По данным ПМР-спектроскопии, в реакционной смеси содержались *p*-TolBi(OSO₂Ph)₂ и, как предполагают авторы, O=BiOSO₂Ph; *p*-TolBi(OSO₂Ph)₂ был идентифицирован сравнением положения сигналов *o*-протонов в его спектре и в спектре *p*-Tol₂BiOSO₂Ph. В работе [152] описан синтез *бис*(аренсульфонатов) арилвисмута и аренсульфонатов диарилвисмута из триарилвисмута и аренсульфоновых кислот в эфире (1:2 и 1:1 мольн. соответственно).

Трифторметансульфоновая кислота, в зависимости от соотношения исходных реагентов, может отщеплять один, два или три фенильных лиганда от атома висмута в трифенилвисмуте. Реакции осуществляются уже при комнатной температуре в растворе хлористого метилена [153].

В литературе отсутствует информация о роли кислорода и природы растворителя в реакциях деарилировании триарилвисмута кислотами. Между тем примеры окисления кислородом соединений трехвалентной сурьмы в литературе были описаны [107]. Показано, что продуктом реакции трифенилвисмута с 3-метилбензойной кислотой (20 °C, 2 ч) в хлороформе, независимо от соотношения исходных реагентов, в атмосфере воздуха является трикарбоксилат висмута [43, 154]. Образующиеся в реакциях вещества, содержащие углерод, водород и висмут, имели одина-ковую температуру плавления (268 °C с разл.) и их состав соответствовал формуле *mpuc*(3-метилбензоата) висмута, высокая температура плавления которого предполагала для него полимерное строение (схема 45).

$$Ph_{3}Bi + 3 HOC(O)C_{6}H_{4}Me-3 \rightarrow Bi[OC(O)C_{6}H_{4}Me-3]_{3} + 3 PhH$$

$$(45)$$

Действительно, по данным PCA, комплекс Bi[OC(O)C₆H₄Me-3]₃ в кристалле представляет собой трехмерный координационный полимер [Bi(O₂CC₆H₄Me-3)₃]_∞ (рис. 3).



Рис. 3. Строение *трис*(3-метилбензоата) висмута

В отдельно выделенном фрагменте BiX₃ хелатные карбоксилатные лиганды координируются с атомом висмута несимметрично. Расстояния Bi-O(1,2), Bi-O(3,4) и Bi-O(5,6) равны соответственно 2,218; 2,625; 2,258; 2,530 и 2,255; 2,560 Å. Молекулы *mpuc*(3-метилбензоата) висмута связаны в кристалле посредством донорно-акцепторных взаимодействий Bi···O с атомами кислорода карбоксилатных групп соседних молекул, то есть карбоксилатные лиганды являются тридентатными хелатно-мостиковыми. При этом расстояния Bi-O(2) и Bi-O(2)' соизмеримы (2,625 и 2,659 Å соответственно), в то время как два других карбоксилатных лиганда связаны с атомами висмута соседних молекул менее прочно: расстояния Bi-O(3)'' и Bi-O(5)'' равны соответственно 3,202 и 3,060 Å, что, однако, значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3,9 Å). При эквимолярном соотношении трифенилвисмута и 3-метилбензойной кислоты основным продуктом реакции является дикарбоксилат фенилвисмута. Его образование также имеет место в гептане при любых мольных соотношениях реагентов. Установлено, что по аналогичным схемам реагируют с трифенилвисмутом 2-метилбензойная, 4-метилбензойная, фенилантраниловая и 3-нитробензойная кислоты [43].

Установлено, что в присутствии кислорода воздуха взаимодействие трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой в толуоле при любом соотношении реагентов (90 °C, 2 ч) протекает с образованием крупных кристаллов тетраядерного комплекса $Bi_4O_2[OC(O)C_6H_2F_3-3,4,5]_8 \cdot 2 C_6H_5Me$ (27) (рис. 4) [155]. Поглощение кислорода воздуха в реакции было доказано специальным опытом (схема 46).

 $4 \text{ Ph}_{3}\text{Bi} + 8 \text{ C}_{6}\text{H}_{2}\text{F}_{3}\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_{2} \rightarrow \text{Bi}_{4}\text{O}_{2}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_{6}\text{H}_{2}\text{F}_{3}]_{8} \cdot 2 \text{ C}_{6}\text{H}_{5}\text{Me} + 8 \text{ PhH} + 2 \text{ Ph-Ph}$ (46)

Четыре атома висмута в комплексе связаны между собой мостиковыми карбоксилатными лигандами и атомами кислорода. Каждый центральный атом Ві соединен с одним из терминальных атомов висмута посредством двух мостиковых карбоксилатных лигандов и мостикового атома О, а с другим терминальным атомом Ві – посредством одного мостикового карбоксилатного лиганда и мостикового атома О. Мостиковые атомы кислорода при этом одновременно связывают два центральных атома висмута. Длины связей между мостиковыми атомами кислорода и атомами висмута (2,083; 2,119 и 2,276 Å) меньше, чем сумма их ковалентных радиусов (2,31 Å [62]). Два терминальных структурно эквивалентных атома висмута имеют в своей координационной сфере еще по одному карбоксилатному лиганду и координированной сольватной молекуле толуола.



Рис. 4. Строение комплекса Bi₄O₂[OC(O)C₆H₂F₃-3,4,5]₈ · 2 C₆H₅Me

Следует отметить, что реакция трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой независимо от соотношения исходных реагентов, проведенная в растворе бензола или *n*-ксилола при 20 $^{\circ}$ C, сопровождалась образованием комплексов аналогичного строения Bi₄O₂[OC(O)C₆H₂F₃-3,4,5]₈. 2PhH и Bi₄O₂[OC(O)C₆H₂F₃-3,4,5]₈ · 2C₆H₄Me₂-1,4 [156]. Появление кристаллов комплексов на стенках стеклянной запаянной ампулы, содержащей кислород воздуха, наблюдалось уже через 0,25 ч. Структурные единицы полученных трех комплексов содержат две пары структурно неэквивалентных атомов висмута: два атома висмута – центральные и два – терминальные. Атомы кислорода в четырехчленном цикле BiOBiO трехкоординированы. Центр цикла является центром инверсии структурной единицы комплекса. Бидентатные 3,4,5-трифторбензоатные лиганды выполняют разные структурные функции. Мостиковые карбоксилатные лиганды координируются на атомах Ві несимметрично; терминальные атомы висмута имеют в своей координационной сфере по одному хелатному карбоксилатному лиганду. Расстояния между терминальными и центральными атомами висмута меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]) и составляют 3,806, 3,715; 3,825; 3,825 и 3,843; 3,843 Å соответственно. Такие аномально короткие расстояния Ві...Ві (величина удвоенного ковалентного радиуса атома висмута равна 3,16 Å [62]) можно объяснить «жесткой» структурой четырехъядерного фрагмента Bi₄O₂, обусловленной наличием в нем кислородных мостиков и мостиковых карбоксилатных лигандов. В координационную сферу терминальных атомов Ві комплексов входят сольватные молекулы растворителя: толуол, бензол и *n*-ксилол, при этом расстояния Bi---η⁶-арен составляют (3,156; 3,024 и 3,131 Å соответственно. Проведенный с использованием Кембриджского банка структурных данных анализ полиядерных комплексов висмута, содержащих в своем составе кроме мостиковых атомов хлора, брома, иода, кислорода еще и η^6 -молекулы арена, показал, что расстояния Ві… п⁶-арен в таких соединениях изменяются в интервале 2,243–3,797 Å. Следует заметить, что, несмотря на широкий диапазон значений указанных расстояний (среднее значение 3.073 Å) близко к обнаруженным в трех комплексах.

Установлено, что в *о*- и *м*-ксилоле при температуре 20 °C взаимодействие трифторбензойной кислоты с трифенилвисмутом независимо от мольного соотношения реагентов приводило к отщеплению двух фенильных групп и образованию *бис*(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута, в кристалле которого молекулы объединены в димеры посредством мостиковых карбоксилатных лигандов (рис. 5) (схема 47) [154].

$$2 \operatorname{Ph_3Bi} + 4 \operatorname{C_6H_2F_3C(O)OH} \rightarrow \{\operatorname{PhBi}[\operatorname{OC}(O)\operatorname{C_6H_2F_3}]_2\}_2 + 4 \operatorname{PhH}$$
(47)



Рис. 5. Строение бис(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута

Расстояния Bi-O(1) и Bi-O(2) в цикле составляют 2,620 и 2,304 Å соответственно. Мостиковые карбоксилатные лиганды являются тридентатными, при этом расстояние Bi···O(1)' равно 2,674 Å. Кроме того, в координационной сфере каждого атома висмута находятся по одной хелатной карбоксилатной группе (расстояния Bi···O(3) и Bi-O(4) составляют 2,498 и 2,301 Å) и по одному фенильному лиганду (длина связи Bi-C равна 2,223 Å). Поскольку реакции трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой в ароматических растворителях проводились в одних и тех же условиях, то разные направления реакции можно объяснить лишь геометрическими параметрами молекул растворителя. Устойчивость многих элементоорганических соединений связывается с объемом заместителей при атоме металла: чем больше телесный угол заместителя, тем бо́льшие стерические затруднения могут возникнуть у центрального атома [157]. Действительно, объем бензольного лиганда – наименьший в ряду ароматических соединений, а с увеличением числа заместителей в кольце арена возрастает объем лиганда, наибольшее значение которого в нашем случае наблюдается для *о-* и *м*-ксилола [158]. Можно предположить координацию атомов висмута с молекулами кислорода и арена с последующим образованием четырехъядерного карбоксилатного комплекса висмута (схема 48).



* арильные заместители в карбоксилатных лигандах не показаны.

Отметим, что в хлороформе независимо от соотношения трифенилвисмута и 3,4,5-трифторбензойной кислоты имеет место образование трикарбоксилата висмута.

Найдено, что трифенилвисмут дефенилируется 1-адамантанкарбоновой кислотой (1:3 мольн.) при нагревании (90 °C) в гептане, толуоле или хлороформе с образованием трикарбоксилата висмута [43]. Изменение мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2 мольн.) и условий проведения реакции (20 °C) не уменьшает полноту замещения фенильных групп (схема 49).

$$Ph_{3}Bi + 3 HOC(O)C_{10}H_{15} \rightarrow Bi[OC(O)C_{10}H_{15}]_{3} + 3 PhH$$
(49)

Бесцветные кристаллы соединения имели высокую температуру плавления (318 °C 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⁻¹). Из данных РСА следовало, что его кристалл состоит из тетрамеров, образующих шестнадцатичленный цикл, включающий атомы висмута (4), кислорода (8) и углерода (4) (рис. 6).



Рис. 6. Вид *трис*(адамантанкарбоксилата)висмута (адамантановые фрагменты не показаны)

Все атомы висмута симметрически эквивалентны. Расстояния между ближайшими и противоположными атомами висмута составляют 4,218 и 5,073 Å соответственно (при удвоенном вандер-ваальсовом радиусе атома висмута 4,8 Å [62]). Карбоксилатные лиганды выполняют различные структурные функции. Каждый атом висмута имеет в своем окружении терминальный хелатный адамантанкарбоксилатный лиганд, несимметрично координированный на атом висмута (расстояния Bi(1)-O(3,4) составляют 2,191 и 2,573 Å соответственно), и тетрадентатный карбоксилатный лиганд, в котором длины связей Bi(1)-O(1,2) равны 2,659 и 2,235 Å соответственно. При этом атом кислорода O(1) координируется и на два соседних атома висмута (расстояния Bi(1)-O(1) равны 2.955 Å, что почти на 1 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов). В карбоксилатных группах расстояния С(21)-О(3) и С(21)-О(4), С(11)-О(1) и С(11)-О(2) равны 1,299 и 1,200; 1,209 и 1,290 Å соответственно, что согласуется с асимметричной координацией лигандов. Углы O(1)C(11)O(2) и O(3)C(21)O(4) равны 121,4 и 121,0°. Плоскости этих карбоксилатных лигандов компланарны, угол O(1)Bi(1)O(4) равен 174,9°. Четыре эквивалентных мостиковых адамантанкарбоксилатных лиганда симметрично координируются на два соседних атома висмута (расстояния Bi(1)-O(5) равны 2,296 Å). Валентный угол O(5)C(31)O(5)# несколько превышает теоретическое значение и составляет 124,8°. Угол O(5)Bi(1)O(5)# в цикле равен 157,1°. Торсионный угол Bi(1)O(5)C(31)O(5) составляет 38,5°, поэтому мостиковые карбоксилатные лиганды можно расценивать как хелатные (расстояния Bi(1)-O(5)# равны 3,634 Å). Учитывая, что все наблюдаемые расстояния Ві-О в комплексе меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода (3.9 Å [62]), можно принять координационное число атомов Bi равным десяти. Насыщение координационной сферы атомов висмута в комплексе объясняет его высокую гидролитическую и термическую стабильность. Повышение донорных свойств карбонильных атомов кислорода можно объяснить наличием адамантильных радикалов, имеющих большой положительный индуктивный эффект (+1).

Авторами работ [43, 159] изучены реакции дефенилирования трифенилвисмута алифатическими галогенсодержащими карбоновыми кислотами в различных растворителях, при различных температурах и мольных соотношениях реагентов в присутствии кислорода воздуха.

Показано, что в хлороформе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой, независимо от соотношения реагентов и температуры, протекает по одной схеме с отщеплением всех фенильных групп и образованием трикарбоксилата висмута (схема 50).

$$CHCl_{3}$$

$$Ph_{3}Bi + 3 Cl_{3}C(O)COH \rightarrow Bi[OC(O)CCl_{3}]_{3} + 3 PhH$$
(50)

Бромуксусная кислота в указанных условиях реагирует с трифенилвисмутом аналогично.

Дефенилирование трифенилвисмута трихлоруксусной кислотой в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию преимущественно *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута (мольное соотношение pearentroв 1:2) и *mpuc*(трихлорацетата) висмута (1:3 мольн.) (схемы 51, 52).

$$Ph_{3}Bi + 2 Cl_{3}C(O)COH \rightarrow PhBi[OC(O)CCl_{3}]_{2} + 2 PhH$$
(51)

$$Ph_{3}Bi + 3 Cl_{3}C(O)COH \rightarrow Bi[OC(O)CCl_{3}]_{3} + 3 PhH$$

$$(52)$$

Минорным продуктом первой реакции является трикарбоксилат висмута, а второй – дикарбоксилат фенилвисмута. При эквимолярном соотношении исходных реагентов также имеет место синтез *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута. Нагревание реакционной смеси до 90 °C в реакциях 78, 79 увеличивает выход основного продукта до 91 %. В алифатическом растворителе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой приводит преимущественно к образованию дикарбоксилата фенилвисмута. Хлоруксусная и бромуксусная кислоты реагируют с трифенилвисмутом аналогично трихлоруксусной кислоте. Как в гептане, так и в толуоле, при нагревании или без нагревания, при различном соотношении исходных реагентов образуется смесь висмутсодержащих карбоксилатов, в которых основным продуктом является дикарбоксилат фенилвисмута (мольное соотношение 1:1, 1:2) или трикарбоксилат висмута (1:3 мольн.). В реакциях дефенилирования трифенилвисмута хлоруксусной и бромуксусной кислотами обнаружены небольшие количества дикарбоксилата трифенилвисмута (до 4 %), образующегося, как полагали [43], в результате протекания следующих окислительно-восстановительных реакций, например схемы 53, 54).

$$2 \operatorname{Ph_3Bi} + 4 \operatorname{ClCH_2C}(O)OH + O_2 \rightarrow 2 \operatorname{Ph_3Bi}[OC(O)CH_2Cl]_2 + 2 \operatorname{H_2O}$$

$$\operatorname{Ph_3Bi} + 2 \operatorname{ClCH_2C}(O)OH \rightarrow \operatorname{Ph_3Bi}[OC(O)CH_2Cl]_2 + \operatorname{H_2}$$
(53)
(54)

Увеличение объема газа в системе не наблюдалось. Поглощение кислорода было зафиксировано специальными опытами, что свидетельствует о синтезе дикарбоксилата трифенилвисмута по схеме (79). Подобные реакции муравьиной, уксусной и бензойной кислот описаны для триметилсурьмы, однако выход дикарбоксилата триметилсурьмы через 20 ч достигал 8 % [107]. Можно предположить, что синтез дикарбоксилата фенилвисмута даже при недостатке кислоты связан с его устойчивостью, обусловленной насыщением координационной сферы атома Bi (III).

По данным PCA, хлорацетатные лиганды в *бис*(хлорацетате) фенилвисмута являются тридентатными хелатно-мостиковыми, связывающими через атомы кислорода соседние молекулы в полимерные цепочки (рис. 7) [160].





Фенильная группа практически перпендикулярна плоскости O(3)C(9)O(4) одного из карбоксилатных лигандов (углы C(3)Bi(1)O(3) и C(3)Bi(1)O(4) составляют 84,0 и 91,2° соответственно). Один из атомов кислорода второго карбоксилатного лиганда (O(2)) также лежит в указанной плоскости, однако другой атом кислорода (O(1)) карбоксильной группы несколько приближен к *ипсо*-атому углерода фенильного лиганда (расстояние O(1)···C(3) составляет 3,16 Å против 3,70 Å для расстояния O(2)···C(3)). Длины связей Bi-O в экваториально расположенном хлорацетатном лиганде (2,36 и 2,55 Å) менее различаются между собой по значению с подобными расстояниями в другом карбоксилатном лиганде (2,30 и 2,67 Å), причем наименьшая длина связи Bi-O наблюдается для выступающего из экваториальной плоскости атома О(1). Межмолекулярные расстояния Bi(1)…O(1A) и Bi(1)…O(4A) составляют 2,78 и 2,93 Å соответственно, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов указанных элементов. Атомы хлора в хлорметильных группах симметрично располагаются относительно друг друга, при этом в кристалле пространство напротив фенильной группы заполнено атомом хлора соседней молекулы (расстояние Bi(1)…Cl(1A) составляет 3,61 Å, что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Ві и Сl (4,20 Å [62]), поэтому координационный полиэдр центрального атома имеет вид искаженной гексагональной бипирамиды.

3. Реакции перераспределения лигандов с участием висмуторганических соединений

Реакция перераспределения лигандов в ряду висмуторганических соединений, в которой пентафенилвисмут является фенилирующим агентом, была открыта на примере взаимодействия пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута, *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута и *бис*(2,4-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута в 1998 г. [161–164]. Установлено, что основными продуктами реакций (толуол, 20 °C, 1 ч) являются нитрат, 2,5-диметилбензолсульфонат и 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута.

Введение в реакцию с пентафенилвисмутом *бис*(алкансульфонатов) трифенилвисмута [16], *бис*(нафталинсульфонатов) трифенилвисмута и *бис*(4-оксибензолсульфоната) трифенилвисмута, имеющего функциональную группу в ароматическом ядре, не оказывает влияния на схему протекания реакции. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда несколько снижает выход целевого продукта (схема 55) [43, 164].

$$Ph_{5}Bi + Ph_{3}Bi(OSO_{2}R)_{2} \rightarrow 2Ph_{4}BiOSO_{2}R$$

$$R = Ph; CH_{2}Ph; C_{5}H_{11}; i-C_{5}H_{11}; CF_{3}; C_{10}H_{7}-1; C_{10}H_{7}-2; C_{6}H_{3}Me_{2}-3,4; C_{6}H_{4}(OH-4)$$
(55)

Температуры плавления и ИК-спектры сульфонатов тетрафенилвисмута, полученных по реакции перераспределения лигандов, совпадали с аналогичными характеристиками соединений, синтезированных из пентафенилвисмута и соответствующей сульфоновой кислоты. Выходы целевых продуктов достигали 86 %. Рассматриваемые реакции протекают в течение нескольких минут, о чем можно судить по изменению пурпурной окраски, присущей растворам пентафенилвисмута. Перераспределение лигандов в ряду арильных соединений пятивалентного висмута, видимо, протекает через промежуточное образование комплексов ионного типа [Ph₄Bi]⁺[Ph₄BiX₂]⁻. В пользу этого предположения говорит факт выделения продукта реакции общей формулы Ph₄BiX с высоким выходом.

Для доказательства общего характера реакции перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятивалентного висмута были использованы диароксиды трифенилвисмута, *бис*(трихлорацетат) трифенилвисмута, диперренат трифенилвисмута, а также дифторид и динитрит трифенилвисмута.

Установлено, что взаимодействие пентафенилвисмута с диароксидами трифенилвисмута протекает с образованием предполагаемого продукта реакции – ароксида тетрафенилвисмута (схема 56) [13–15].

$$\begin{array}{rcl} Ph_{5}Bi &+ Ph_{3}Bi(OAr)_{2} &\rightarrow 2 \ Ph_{4}BiOAr \\ Ar = C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(Cl\text{-}4); \ C_{6}H_{2}Cl_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{3}Br_{2}\text{-}2,4; \ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(NO_{2}\text{-}4); \\ C_{6}H_{3}(NO_{2})_{2}\text{-}2,4; \ C_{6}H_{3}Cl_{2}\text{-}2,6; \ C_{6}H_{2}(NO_{2})_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(Me\text{-}4); \\ C_{6}H_{2}Br_{3}\text{-}2,4,6; \ C_{6}H_{2}(Br_{2}\text{-}2,6)(t\text{-}Bu\text{-}4). \end{array}$$

$$(56)$$

Реакции проводили в растворе толуола при 20 °С (нагревание исключается в связи с термической нестабильностью пентафенилвисмута).

Выходы ароксидов тетрафенилвисмута, полученных из пентафенилвисмута и диароксидов трифенилвисмута достигали 90 %. Температуры плавления и ИК-спектры соединений общей формулы Ph₄BiOAr были идентичны аналогичным характеристикам веществ, синтезированных из пентафенилвисмута и фенолов.

По аналогичной схеме (20 °С, толуол, 1 ч) реагируют с пентафенилвисмутом дифторид, динитрит, диперренат и *бис*(трихлорацетат) трифенилвисмута (схемы 57–59) [16, 43].

$$Ph_5Bi + Ph_3BiF_2 \rightarrow 2 Ph_4BiF$$
 (57)

$$Ph_5Bi + Ph_3Bi(NO_2)_2 \rightarrow 2 Ph_4BiNO_2$$
 (58)

$$Ph_5Bi + Ph_3Bi[OC(O)CCl_3]_2 \rightarrow 2 Ph_4BiOC(O)CCl_3$$
 (59)

Предложенный новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута, фторида тетрафенилвисмута (76 %), нитрита тетрафенилвисмута (70 %), перренат тетрафенилвисмута (64 %) и трихлорацетата тетрафенилвисмута (62 %) позволяет получать более одного моля целевого продукта из расчета на один моль исходного пентафенилвисмута.

Таким образом, пентафенилвисмут в указанных выше реакциях проявляет себя в качестве эффективного фенилирующего агента, конвертирующего с высоким выходом производные общей формулы Ph_3BiX_2 в соединения висмута общей формулы Ph_4BiX .

Было исследовано взаимодействие µ-оксобис(аренсульфонатотрифенилвисмута) с пентафенилсурьмой [43]. Установлено, что продуктами реакции (толуол, 20 °C, 24 ч) являются аренсульфонат тетрафенилсурьмы (79–82 %) и трифенилвисмут (71–79 %). Образование последнего можно объяснить разложением неустойчивого µ-оксобис(тетрафенилвисмута), получающегося в результате реакции перераспределения лигандов (схема 60, 61).

$$[Ph_{3}BiOSO_{2}Ar]_{2}O + 2 Ph_{5}Sb \rightarrow 2 Ph_{4}SbOSO_{2}Ar + [(Ph_{4}Bi)_{2}O]$$

$$[(Ph_{4}Bi)_{2}O] \rightarrow 2 Ph_{3}Bi + Ph-O-Ph$$
(60)
(61)

$$Ar = C_6H_3Me_2-2,5; C_6H_3Me_2-2,4; C_6H_4Me-4$$

Ковалентные производные пятивалентного висмута – нитрат, фторид, хлорид и бромид тетрафенилвисмута были получены аналогичным образом (схема 62) (толуол, 20 °C, 18 ч) с выходом до 70 % [165].

$$Ph_{5}Sb + Ph_{3}BiX_{2} \rightarrow Ph_{4}SbX + Ph_{4}BiX$$

$$X = NO_{3}, F, Cl, Br$$
(62)

В результате взаимодействия пентафенилсурьмы с аренсульфонатом дифенилвисмута (или пента-*n*-толилсурьмы с аренсульфонатом ди-*n*-толилвисмута) (эфир, 20 °C, 48 ч) происходит переаспределение лигандов между атомами сурьмы и висмута и образование триарилвисмута (88–97 %) и аренсульфоната тетраарилсурьмы с выходом до 99 % (схема 63) [166].

$$Ar_{5}Sb + Ar_{2}BiOSO_{2}Ar' \rightarrow Ar_{3}Bi + Ar_{4}SbOSO_{2}Ar'$$
(63)

$$Ar = Ph; C_{6}H_{4}Me-4;$$

$$Ar' = Ph; C_{6}H_{3}Me_{2}-3,4; C_{6}H_{3}Me_{2}-2,5; C_{6}H_{3}Me_{2}-2,4; C_{6}H_{4}Me-4$$

По аналогичной схеме реагируют пентафенилсурьма и *бис*(аренсульфонаты) фенилвисмута (эфир, 20 °C, 48 ч), при этом образуются аренсульфонаты тетрафенилсурьмы (95–99 %) и аренсульфонаты дифенилвисмута (73–78 %) (схема 64).

$$Ph_{5}Sb + PhBi(OSO_{2}Ar)_{2} \rightarrow Ph_{4}SbOSO_{2}Ar + Ph_{2}BiOSO_{2}Ar$$
(64)
Ar = C₆H₄Me-4; C₆H₃Me₂-2,4; C₆H₃Me₂-3,4; C₆H₃Me₂-2,5; C₆H₃(COOH-3)(OH-4)

В реакциях дибромида и динитрата трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, 90 °C, 4 ч) соединение висмута является одновременно и фенилирующим и окисляющим агентом [16]. Образование трифенилвисмута в этих реакциях можно объяснить диспропорционированием в условиях реакции производных трехвалентного висмута несимметричного строения (схемы 65, 66).

$$Ph_{3}BiX_{2} + Ph_{3}Sb \rightarrow Ph_{4}SbX + Ph_{2}BiX$$
(65)

$$3 \operatorname{Ph}_{2}\operatorname{BiX} \rightarrow 2 \operatorname{Ph}_{3}\operatorname{Bi} + \operatorname{BiX}_{3}$$

$$X = \operatorname{Br}, \operatorname{NO}_{3}$$
(66)

Бромид и нитрат тетрафенилсурьмы были выделены с выходами 90 и 86 % соответственно, трифенилвисмут – с выходом 95 %.

Фенилирующая способность пентафенилвисмута в реакциях с элементоорганическими производными, в качестве которых были выбраны олово-, германий-, кремний- и ртутьорганические соединения была доказана на реакциях пентафенилвисмута с галогенидами триорганилолова, – кремния и ртути (толуол, 20 °C, 1 ч), когда продуктами реакций являлись фенилорганильные соединения олова, кремния и ртути, образующиеся с выходом до 94 % (схема 67) [167].

$$\begin{array}{rcl} Ph_5Bi &+& R_3SnX \rightarrow & R_3SnPh &+& Ph_3Bi &+& PhX \\ && R = Ph, Bu; X = Cl, Br \end{array} \tag{67}$$

4. Синтез нейтральных комплексных соединений висмута

Нейтральные комплексные соединения трехвалентного висмута обычно синтезируют из солей трехвалентного висмута и *n*-донорных лигандов, дентатность которых, главным образом, определяет координационное число (КЧ) атома висмута.

Так, попытка синтеза триароксида висмута из хлорида висмута (III) и ароксида натрия в растворе тетрагидрофурана (THF) привела к образованию сольватных димеров, в которых атомы висмута имеют КЧ равное пяти (схема 68) [168].

$$2 \operatorname{BiCl}_{3} + 2 \operatorname{NaOAr} + 2 \operatorname{THF} \rightarrow [\operatorname{BiCl}_{2}(\operatorname{THF})(\mu - \operatorname{OAr})]_{2} + 2 \operatorname{NaCl}$$
(68)
Ar = C₆H₃Me₂-2,6; C₆H₂Me₃-2,4,6

Реакция хлорида висмута с 1,3-ди(метилтио)пропаном в растворе хлористого метилена приводит к появлению желтой окраски раствора, обусловленной синтезом комплекса [BiCl₃(MeSCH₂CH₂CH₂SMe)] [169].

Более сложное строение имеет смешанный изопропоксид титана и висмута BiTi₂(μ -O)(μ -OPr-i)₄(OPr-i)₅, полученный взаимодействием оксоизопропоксида висмута и тетра(изопропокси)титана, в котором КЧ атома висмута равно 5 [170]. В этой же работе синтезирован комплекс пятикоординированного висмута [Bi₂(μ -OPr-i)₂(OPr-i)₂(η ²-acac)₂]_{∞} из ацетилацетоната висмута (III) и тетра(изопропокси)титана.

Четырехъядерный кластер {[$Mo_3(BiI_3)OS_3(\mu-OAc)_2(Py)_2$](μ -O)₂} · 2 H₂O, имеющий строение двойного кубана, был получен из BiI₃ и [$Mo_3(\mu$ -O)(μ -O)₃(μ -OAc)₂(dtp)(Py)] (dtp = S₃P(OEt)₂⁻, Py – пиридин) [171]. Атомы висмута в комплексе шестикоординированы.

Комплексы гексакоординированного висмута (III) представлены в литературе большим числом соединений. Например, из тригалогенида висмута и соли щелочного металла ML (либо кислоты HL), где L – бидентатный лиганд, синтезировали тиоцианатные [172, 173], селеноцианатные [172] и комплексы с ципрофлоксацином [174] (схема 69).

$$BiHal_3 + 3 ML \rightarrow BiL_3 + 3 MHal$$

$$L = NCS, NCSe$$
(69)

Синтез и строение гидрата $[Bi(S)NCS(dmit)_3] \cdot 2 H_2O$ (dmit = 1,3-диметил-2(*3H*)имидазолтион) описаны в [175]. В этой же работе сообщается о получении из нитрата висмута, роданида аммония и dmit комплекса $[Bi(SCN)(NCS)_2(dmit)_3]$, который также был структурно охарактеризован. Атомы висмута в обоих комплексах имеют КЧ равное шести. Особенностью второго комплекса является одновременное присутствие роданидного и изотиоцианатных лигандов.

Из нитрата висмута и 2-меркаптоэтанола (H₂meret) были получены серосодержащие комплексы [Bi(Hmeret)₂](NO₃)·H₂O, [Bi(Hmeret)(meret)], [Bi(Hmeret)₃], обладающие антибактерицидным действием [176].

Присоединением 1,2-*бис*(диметиларсин)бензола к галогенидам висмута синтезированы аддукты, имеющие димерное строение, в которых КЧ атомов висмута равно шести (схема 70) [177].

$$2 \operatorname{BiX}_{3} + 2 \operatorname{o-C_{6}H_{4}(AsMe_{2})_{2}} \rightarrow \{\operatorname{BiX}_{3}[\operatorname{o-C_{6}H_{4}(AsMe_{2})_{2}}]\}_{2}$$
(70)
X = Cl, Br, I

Прибавление к хлориду висмута макроциклического триазалиганда (Me₃[9]aneN₃) приводит к образованию аддукта желтого цвета, в котором шестикоординированный атом висмута связан донорно-акцепторными взаимодействиями с тремя атомами азота (схема 71) [178].

$$BiCl_3 + Me_3[9]aneN_3 \rightarrow BiCl_3(Me_3[9]aneN_3)$$
(71)

Использование в аналогичной реакции производного тиоэфира MeSi(CH₂SMe)₃ приводит к образованию аддукта, имеющего димерное строение (схема 72) [179].

$$2 \operatorname{BiCl}_{3} + 2 \operatorname{MeSi}(\operatorname{CH}_{2}SMe)_{3} \rightarrow \{\operatorname{BiCl}_{3}[\operatorname{MeSi}(\operatorname{CH}_{2}SMe)_{3}]\}_{2}$$
(72)

Атомы висмута в полученном биядерном соединении обладают искаженной октаэдрической координацией.

Синтез, строение и некоторые реакции порфириновых комплексов висмута описаны в работах [180–182]. В качестве исходных реагентов использовались хлорид, иодид или пентагидрат нитрата висмута и тетра-*n*-хлорфенилпорфирин (схема 73). Строение полученных комплексов доказано методом РСА.

$$2 \operatorname{BiX}_{3} + 2 \operatorname{tpClpp} \to [\operatorname{Bi}(\operatorname{tpClpp})(\mu - X)]_{2}$$
(73)

X = Cl, I, NO₃ t*p*Clpp = 5,10,15,20-тетра-*n*-хлорфенилпорфирин

Комплексы являются димерами, в которых атомы висмута соединены между собой хлоро-, нитро- или иодными мостиками.

Нейтральные комплексы Bi (III) были получены при перекристаллизации хлорида висмута из ТНF, ацетата висмута из пиридина или N-метилимидазола (MeIm) (схемы 74–76) [183].

$$BiCl_3 + 2 THF \rightarrow [Bi(Cl)(\mu - Cl_2)(THF)_2]_{\infty}$$
(74)

$$Bi[OC(O)CH_3]_3 + 2 Py \rightarrow Bi[(OC(O)CH_3)]_3(Py)_2$$
(75)

 $Bi[OC(O)CH_3]_3 + 4 MeIm \rightarrow Bi[(OC(O)CH_3)]_3(MeIm)_3 \cdot MeIm$ (76)

В первом комплексе атом висмута имеет октаэдрическую координацию, в двух последних атомы висмута восьмикоординированы.

Синтез комплекса $[Bi(mpo)_3]_2$ (Hmpo = N-оксид 2-меркаптопиридина) из нитрата висмута и Nampo в растворе спирта описали авторы работы [184]. В полученном биядерном комплексе атомы висмута восьмикоординированы, причем расстояние между соседними атомами висмута (3,803 Å) много меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]).

О получении комплексов висмута (III), содержащих другие тридентатные лиганды [2,6-(Ph₂P(O)CH₂)₂C₅H₃NO и 2,6-(EtO)₂P(O)CH₂)₂C₅H₃NO], сообщили авторы работы [185]. Лиганды синтезировали по реакции Арбузова из 2,6-*бис*(хлорметил)пиридина и метоксидифенилфосфина или триэтилфосфита, соответственно. Комплексы получали смешением растворов лиганда и нитрата висмута в хлороформе и диметилформамиде. За счет повышения дентатности нитратных лигандов КЧ центрального атома увеличено до восьми.

Растворение оксида висмута в 75%-ной хлорной кислоте с последующим прибавлением циклена (cyclen) сопровождается образованием комплекса [Bi(cyclen)(H_2O)(ClO₄)₃], в котором атомы висмута имеют квадратно-антипризматическую координацию с четырьмя атомами азота циклена, атомом кислорода воды и тремя атомами кислорода перхлоратных лигандов (схема 77) [186].

$$2 \bigvee_{H} H H H H H H = Bi_2O_3 + 6 HClO_4 \longrightarrow 2 Bi(cyclen)(H_2O)(ClO_4)_3 + H_2O$$

$$(77)$$

В работе [187] описан синтез комплекса хлорида висмута с краунтиоэфиром (схема 78). Атомы висмута в полученном комплексе восьмикоординированы.

$$2 \operatorname{BiCl}_3 + [24]\operatorname{aneS}_8 \rightarrow (\operatorname{BiCl}_3)_2([24]\operatorname{aneS}_8)$$
(78)

Нагреванием смеси висмута, родия и иода при высокой температуре получен неорганический кластер RhBi₇Br₈ [188]. Фталоцианиновый комплекс висмута (Bi₂Pc₃, Pc = $[C_{32}H_{16}N_8]^{2^-}$) синтезирован из Bi₂Se₃ и 1,2-дицианобензола при 220 °C [189].

О синтезе *бис(трет*бутиламидо)циклодифосфозанового комплекса висмута из хлорида висмута и соответствующего катионного комплекса лития сообщили авторы работы [190] (схема 79).



Таким образом, в нейтральных комплексах висмута(III) атом висмута высококоординирован. Повышение координационного числа атома висмута достигается введением полидентатных лигандов в молекулы BiX₃ (реакции обмена) или присоединением к ним нейтральных молекул, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами (реакции присоединения). Комплексы могут иметь мономерное, димерное или полимерное строение.

5. Синтез ионных комплексов с Ві- содержащими катионами или анионами

Синтез катионных комплексов висмута является мало изученным. Одним из примеров синтеза комплексов с висмутсодержащим катионом является реакция бромида дифенилвисмута с замещенным фосфорамидом в присутствии тетрафторбората серебра (схема 80) [191].

$$Ph_{2}BiBr + AgBF_{4} + 2 OP(NMe_{2})_{3} \rightarrow [Ph_{2}Bi\{OP(NMe_{2})_{3}\}_{2}]^{+}[BF_{4}]^{-} + AgBr$$

$$(80)$$

В структуре иодида дифталоцианина висмута [BiPc₂]I_{1,5}, полученного из металлического висмута, 1,2-дицианобензола и иода при 200 °C, атомы висмута восьмикоординированы [192, 193].

Анионных комплексов трехвалентного висмута в литературе описано гораздо больше.

Так, например, из гидроксида висмута и хлорида аминогуанидиния (CN_4H_7Cl) в 20%-ном растворе соляной кислоты синтезирован комплекс [CN_4H_7]⁺₃[BiCl₆]³⁻ [194].

Другой анионный комплекс висмута (III) получен американскими учеными из ароксида висмута (III) и ароксида натрия (схема 81) [195].

$$THF$$
¹/₂ n [Bi(OC₆F₅)₃(C₆H₅Me)]₂ + n NaOC₆F₅ \rightarrow {Na[Bi(OC₆F₅)₄(THF)]}_n

$$-C_6H_5Me$$
(81)

В кристалле комплекса четырехугольные циклы BiO₂Bi образуют полимерную цепочку, соединяясь между собой через трехкоординированные атомы кислорода ароксильных групп. При изменении соотношения исходных реагентов образуется кластер более сложного строения (схема 82) [195].

$$[Bi(OC_{6}F_{5})_{3}(C_{6}H_{5}Me)]_{2} + 4 NaOC_{6}F_{5} \rightarrow Na_{4}[Bi_{2}O(OC_{6}F_{5})_{8}(THF)_{4}] + F_{5}C_{6}OC_{6}F_{5}$$
(82)
- C₆H₅Me

Если в первом комплексе атомы висмута имеют КЧ 5, то во втором их КЧ увеличиваются до шести.

Комплекс висмута (III), в трехъядерном анионе которого шестикоординированные атомы висмута связаны между собой иодными мостиками, получен из иодида висмута и иодида тетрабутиламмония (схема 83) [196].

$$3 \operatorname{BiI}_3 + 3 [\operatorname{Bu}_4 N]^{\mathrm{I}} \rightarrow [\operatorname{Bu}_4 N]^{+}_{3} [\operatorname{Bi}_3 I_{12}]^{3-}$$
(83)

Несколько иное строение имеет комплекс, синтезированный из натриевой соли пентафтортиофенола и хлорида висмута (схема 84) [197].

$$THF$$

$$BiCl_3 + 4 \operatorname{NaSC}_6F_5 \rightarrow \operatorname{Na}[Bi(SC_6F_5)_4] + 3 \operatorname{NaCl}$$
(84)

Изменение соотношения исходных реагентов в реакции приводит к образованию нейтральных полиядерных комплексов, например $[Bi(SC_6F_5)_3]_2$. В этом комплексе, так же как и в других ароксильных или иодсодержащих комплексах, атомы висмута связаны между собой через гетероатомы.

Бромид висмута реагирует с триметилсилиловым эфиром селенофенола в присутствии третичных фосфинов с образованием полиядерных ионного (22 %) и нейтрального (25 %) селенолятов висмута (III) (схема 85) [198].

$$Et_{2}O$$
20 BiBr₃ + 2 PPr₃ + 58 Me₃SiSePh \rightarrow 2 [HPPr₃]⁺[Bi₄(SePh)₁₃]⁻ +
+ 2 Bi₆(µ-SePh)₆(SePh)₁₀Br₂ + 56 Me₃SiBr + (Me₃Si)₂ (85)

Синтез нескольких 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолатных комплексов висмута (III) из иодида висмута и соответствующей динатриевой соли описан в работе [199]. Установлено, что в кристаллах комплекса присутствуют полимерные цепочки, в которых шестикоординированные атомы висмута связаны между собой через тридентатные 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолатные лиганды.

Синтез и структуры аналогичных комплексов с катионами тетрафениларсония, полученных из бромида висмута и соответствующей цинковой соли в диметилсульфоксиде (dmso), приведены в другой работе [200]. Как и в предыдущем случае, в кристалле присутствуют полимерные цепочки. Несмотря на наличие сольватных молекул dmso в кристалле, донорно-акцепторных взаимодействий между атомами висмута и молекулами растворителя не наблюдается.

Возможность использования аренсульфонатов Bi (III) в синтезе комплексных соединений, содержащих атомы висмута в анионе, исследована в работе [201]. Найдено, что реакция хлорида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута в растворе эфир-бензол (4:1) при комнатной температуре приводит к образованию ди-*µ*-(2,5-диметилбензол-сульфонато)*бис*[фенилдихлоровисмата (III)] тетрафенилсурьмы (схема 86).



При эквимолярном соотношении реагентов образуются комплексы висмута с биядерными анионами другого состава: $[Ph_4Sb]^+_2[Ph_2Bi_2X_4Y_2]^{2-}$ (Y = Cl, Br). Аналогичный комплекс $[Ph_4Sb]^+_2[Ph_2Bi_2X_4Br_2]^{2-}$ (X = $OSO_2C_6H_4Me-4$) был получен из дибромида трифенилсурьмы и *бис*(4-метилбензолсульфоната) фенилвисмута.

Синтез серии комплексов висмута, содержащих анионы $[BiP_2S_7]^-$, $[Bi_2(PS_4)_3]^{3-}$ и $[Bi_{16}P_{25}S_{75}]^-$, описан в работе [202]. В качестве реагентов высокотемпературной реакции (400 °C) использовали сульфиды металлов, металлический висмут и элементарную серу.

Предположено, что реакции перераспределения лигандов с участием арильных соединений пятивалентного висмута протекают через промежуточное образование комплексов ионного строения, стабильность которых определяется числом электроноакцепторных лигандов в анионе [43]. Поэтому были предприняты попытки синтеза подобных комплексов из аренсульфонатов

тетрафенилвисмута и иодида висмута (III). Интерес к получению комплексных соединений висмута обусловлен также найденными для некоторых из них ценными свойствами: сегнетоактивность, сверхпроводимость, различные по природе фазовые переходы [194]. При изучении взаимодействия аренсульфонатов тетрафенилвисмута и -сурьмы с иодидом висмута(III) были обнаружены новые аспекты реакций перераспределения лигандов.

Впервые установлено, что избыток 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута фенилирует иодид висмута (ацетон, 20 °C, 24 ч) с образованием красно-оранжевых кристаллов комплекса $[(Ph_4Bi)_2SO_3C_6H_3Me_2-2,5]^+_2[Ph_2Bi_2I_6]^{2-}$ с висмуторганическим анионом (схема 87) [203–205].

$$Me_{2}C=O$$
6 Ph₄BiX + 2 BiI₃ \rightarrow [(Ph₄Bi)₂X]⁺₂[Ph₂Bi₂I₆]²⁻ + 2 Ph₃BiX₂

X = OSO₂C₆H₃Me₂-2,5
(87)

Однозарядные катионы комплекса состоят из двух фрагментов Ph_4Bi , соединенных между собой мостиковой 2,5-диметилбензолсульфонатной группой. Атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода аренсульфонатной группы в аксиальных положениях (аксиальные углы C(41)Bi(1)O(1) и C(81)Bi(2)O(2) составляют 175,8 и 170,5°) (рис. 8).



Рис. 8. Строение катиона [(Ph₄Bi)₂SO₃C₆H₃(Me₂-2,5)]⁺

Длины связей Bi-C во фрагментах Ph₄Bi изменяются в интервале 2,163–2,223 Å. Расстояния Bi(1)…O(1) и Bi(2)…O(2) (2,831 и 2,947 Å соответственно) сравнимы с подобными расстояниями в аренсульфоната х тетрафенилвисмута (2,635–2,915 Å) и значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов Bi и O (2,31 Å [62]). Расстояния S-O выравнены (1,442–1,455 Å). Удлинение одной из связей O(1)-S (1,455 Å) соответствует более тесному контакту Bi(1)…O(1). В центросимметричном двухзарядном биядерном анионе $[Ph_2Bi_2I_6]^{2-}$ атомы висмута объединены двумя мостиковыми атомами иода (величины углов BiIBi и IBiI составляют 97,3° и 82,7; 90,8; 92,2; 94,2°) (рис. 9).



Рис. 9. Строение аниона [Ph₂Bi₂I₆]²⁻

Атомы висмута имеют тетрагонально-пирамидальную координацию. В экваториальной плоскости расположены четыре атома иода, в аксиальной – атом углерода фенильного лиганда. С учетом стереохимически активной роли неподеленной электронной пары, так называемого «фантом-лиганда», координационный узел PhBiI₄ можно описать как искаженный октаэдр (углы I(3)Bi(3)I(1) и I(2)Bi(3)I(1)' составляют 169,8 и 176,8°). Атомы иода и висмута лежат в одной плоскости; фенильные кольца в анионе перпендикулярны к ней (углы CBiI находятся в интервале 90,0–95,2°) и расположены по разные ее стороны. Реакции 2,4-диметилбензолсульфоната, 4-метилбензолсульфоната и фенилметансульфоната тетрафенилвисмута с иодидом висмута (ацетон, 20 °C, 24 ч, 3:1 мольн.) приводили к образованию комплексов с аналогичными анионами [43].

При взаимодействии аренсульфонатов тетрафенилсурьмы с иодидом висмута (2:1 мольн.) в диметилсульфоксиде (dmso) также имеет место фенилирование соли висмута (III). Продуктом реакции является сольват дифенилбис(µ2-иодо)тетраиододивисмутата (III) тетрафенилстибония с dmso (схема 88) [206].

$$4Ph_4SbOSO_2Ar + 2BiI_3 \rightarrow [Ph_4Sb]^+{}_2[Ph_2Bi_2I_6]^{2-} \cdot dmso + 2Ph_3Sb(OSO_2Ar)_2$$

$$Ar = C_6H_3Me_2-2,5; C_6H_3(OH-4)(COOH-3); C_6H_3Me_2-2,4; C_6H_4Me-4$$
(88)

Анион $[Ph_2Bi_2I_6]^{2-}$ комплекса изоструктурен аниону тетрафенилвисмутониевого комплекса, молекула dmso не координирует на атомы металла.

При проведении реакции аренсульфоната тетрафенилвисмута с иодидом висмута (2:1 мольн.) в пиридине, донорные свойства которого выше, чем у dmso, наряду с фенилированием Bi(III) наблюдается вхождение в его координационную сферу молекулы растворителя (схема 89).

$$C_{5}H_{5}N$$
2 Ph₄BiOSO₂Ar + BiI₃ \rightarrow [Ph₄Bi]⁺[PhBiI₃(C₅H₅N)]⁻ + Ph₃Bi(OSO₂Ar)₂ (89)
X = C₆H₄Me-4; C₆H₃Me₂-2,5; C₆H₃(OH-4)(COOH-3)

Комплекс представляет собой желтые кристаллы, устойчивые к влаге и кислороду воздуха [16, 204, 205]. По данным РСА, комплекс состоит из катионов тетрафенилвисмутония и анионов [PhBiI₃(C₅H₅N)]⁻ (рис. 10).



Рис. 10. Строение комплекса [Ph₄Bi]⁺ [PhBil₃(C₅H₅N)]⁻

Атом висмута в катионе имеет несколько искаженную тетраэдрическую координацию (углы CBiC составляют 106,3–114,6°). Расстояния Bi-C в Ph₄Bi-фрагментах изменяются в интервале 2,193–2,224 Å. В анионе три атома иода компланарны с атомами азота пиридинового лиганда и висмута. Длина связи Bi-N (2,678 Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и азота (2,32 Å [62]). Углы I(2)Bi(1)I(3) и I(1)Bi(1)N равны 170,6 и 176,0°; это свидетельствует об искаженной октаэдрической конфигурации аниона, шестую вершину в котором занимает неподеленная электронная пара.

В литературе описаны комплексы, в которых присутствуют фенилсодержащие анионы [Ph₂Bi₂Hal₆]²⁻, синтезированные из дигалогенида фенилвисмута и солей пиридиния или аммония [207, 208]. С целью получения комплекса с *о*-толильным и фенильным (при условии фенилирования) лигандами в анионе было исследовано взаимодействие бромида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) *о*-толил-висмута (4:1 мольн., эфир-бензол, 20 °C). Выбор *бис*(аренсульфоната) арилвисмута обусловлен его устойчивостью, в отличие от дигалогенидов арилвисмута, склонных к диспропорционированию [26]. Несмотря на четырехкратный избыток соли тетрафенилстибония, фенилирования производного висмута (III) не происходило, а наблюдалось замещение всех лигандов при атоме висмута. Из реакционной смеси был выделен комплекс [Ph₄Sb]⁺₄[Bi₄Br₁₆]⁴⁻ с неорганическим анионом (схема 90) [209].

$$16 \operatorname{Ph}_{4}\operatorname{SbBr} + 4 \operatorname{o-TolBi}(\operatorname{OSO}_{2}\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{3}\operatorname{Me}_{2}\text{-}2,5)_{2} \rightarrow [\operatorname{Ph}_{4}\operatorname{Sb}]^{+}_{4}[\operatorname{Bi}_{4}\operatorname{Br}_{16}]^{4-}$$
(90)

Структурными единицами комплекса являются катионы [Ph₄Sb]⁺ и тетраядерные четырехзарядные анионы [Bi₄Br₁₆]⁴⁻, которые состоят из двух пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей Bi-Br заметно различаются. Расстояния Bi-Br_{терм} изменяются в интервале 2,649–2,770 Å, в то время как мостиковые атомы брома связаны с атомами висмута менее прочными связями (расстояния Bi-Br_{мост} имеют значения 2,786–3,246 Å). Длины связей атомов брома (КЧ = 2) с атомами висмута отличаются между собой: длинным связям Bi(1)-Br(5) (3,116 Å), Bi(2)-Br(3) (3,228 Å) соответствуют короткие расстояния Bi(2)-Br(5) (2,934 Å), Bi(1)-Br(3) (2,786 Å); расстояния между атомами брома (КЧ=3) и атомами висмута Bi(1), Bi(2), Bi(1)' равны 2,975; 3,142 и 3,246 Å. В анионах [Bi₄Br₁₆]⁴⁻ расстояния Bi(1)...Bi(2) (4,093 Å) и Bi(1)...Bi(1)' (4,610 Å) меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов атомов висмута, что обусловлено наличием в анионах бромидных мостиков. Два типа катионов [Ph₄Sb]⁺ незначительно различаются между собой; расстояния Sb-C изменяются в интервале 2,05–2,11 Å, а углы CSbC – 105,3–114,3°. Однако присутствие внутримолекулярного контакта между атомом сурьмы одного из тетрафенилстибониевых катионов и атомом брома Sb(1)…Br(7) (3,934(2) Å) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов – 4,10 Å [62]) приводит к искажению тетраэдрической координации атома сурьмы и плотной упаковке ионов в кристалле.

Эквимолярные количества сульфосалицилата тетрафенилвисмута и иодида висмута в ацетоне реагируют с образованием красно-оранжевых кристаллов ионного комплекса (схема 91) [210].

$$Me_{2}C=O$$

$$Ph_{4}BiX + 6BiI_{3} \rightarrow [Ph_{4}Bi]^{+}_{4}[Bi_{4}I_{16}]^{4} \cdot 2Me_{2}C=O + 2BiX_{3} + 2Ph_{3}Bi + 2PhI$$

$$X = OSO_{2}C_{6}H_{3}(OH-4)(COOH-3)$$
(91)

Из данных РСА следует, что в комплексе два независимых катиона тетрафенилвисмутония имеют несколько различную геометрию (рис. 11).



Рис. 11. Строение аниона [Bi₄I₁₆]⁴⁻

В одном из них координация атома висмута искаженная тетраэдрическая (длины связей Bi-C лежат в интервале 2,184–2,207 Å, а валентные углы CBiC – 106,0–113,7°). В координационной сфере другого катиона находится молекула ацетона (расстояние Bi···O составляет 3,094 Å), что приводит к появлению в тетраэдрической структуре вклада тригонально-бипирамидальной составляющей: заметное отклонение валентных углов CBiC от идеального для тетраэдра значения (102,1–120,8°). Четырехъядерный центросимметричный анион [Bi₄I₁₆]^{4–} в комплексе состоит из двух пар объединенных по общим ребрам октаэдров BiI₆. Атомы Bi(2) и Bi(2)#1 имеют в своем окружении по три концевых и мостиковых атомов иода (расстояния Bi-I составляют 2,909–2,947 Å и 3,284–3,337 Å соответственно), а атомы Bi(1) и Bi(1)#1 – по два концевых и четыре мостиковых атомов иода (соответствующие связи равны 2,898; 2,904 и 3,027–3,312 Å).

Отметим, что анион комплекса $[Ph_4Sb]^+_4[Bi_4I_{16}]^4 \cdot 2$ Me₂C=O, полученного из эквимолярных количеств иодида тетрафенилсурьмы и иодида висмута (ацетон, 20 °C), изоструктурен аниону предыдущего комплекса (схема 92) [204].

$$Me_2C=O$$

$$4 Ph_4SbI + 4 BiI_3 \rightarrow [Ph_4Sb]^+_4[Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2 Me_2C=O$$
(92)

При увеличении количества иодида висмута (мольное соотношение аренсульфоната тетрафенилвисмута и иодида висмута 1:2) наблюдается образование комплекса с пятиядерным трехзарядным анионом (**132**) (рис. 12) (схема 93) [211].

$$Me_2C=O$$

$$3 Ph_4BiOSO_2Ar + 6 BiI_3 \rightarrow [Ph_4Bi]^+{}_3[Bi_5I_{18}]^{3-} + Bi(OSO_2Ar)_3$$

$$Ar = C_6H_3(OH-4)(COOH-3), C_{10}H_7-1$$
(93)



Рис. 12. Строение аниона [Bi₅I₁₈]³⁻

В центросимметричном анионе $[Bi_5I_{18}]^{3-}$ октаэдрически координированные атомы Bi попарно объединены тройными иодными мостиками. Концевой атом Bi(3) соединен с соседним атомом Bi(2) менее прочными связями Bi(3)-I(4-6), чем Bi(2)-I(4-6) (3,423–3,582 и 2,940–2,954 Å соответственно). Концевые связи Bi(3)-I(7,8,9) 2,842–2,860 Å – самые короткие в анионе $[Bi_5I_{18}]^{3-}$.

Одним из продуктов реакции аренсульфоната тетрафенилсурьмы и иодида висмута (ацетон, 20 °C) является комплекс $[Ph_4Sb]^+_3[Bi_5I_{18}]^{3-}$ (схема 94) [204].

$$Me_{2}C=O$$
8 Ph₄SbOSO₂Ar + 6 BiI₃ \rightarrow [Ph₄Sb]⁺₃[Bi₅I₁₈]³⁻ + Bi(OSO₂Ar)₃ (94)
Ar = C₆H₃Me₂-2,5; C₆H₃(OH-4)(COOH-3); C₆H₃Me₂-2,4; C₆H₄Me-4

Таким образом, при действии избытка аренсульфоната тетрафенилвисмута (-сурьмы) на иодид висмута происходит его фенилирование. Строение аниона в образующемся комплексе определяется природой растворителя, который может входить в координационную сферу атома висмута в анионе. Однако наличие в реакционной смеси избыточного количества фенилирующего агента (Ph₄SbBr) не является единственным условием образования продукта фенилирования. На возможность переноса фенильной группы также оказывает влияние природа фенилирующего агента и субстрата. Увеличение концентрации соли висмута(III) в реакционной смеси приводит к образованию комплекса с неорганическим полиядерным анионом, количество атомов висмута в котором возрастает при изменении соотношения реагентов (1:1, 1:2).

1

С целью изучения влияния природы ониевого соединения, соотношения исходных реагентов и природы растворителя на строение висмутсодержащего аниона в комплексах были изучены реакции солей аммония и фосфония с иодидом висмута.

Из эквимолярных количеств иодида триэтаноламмония и иодида висмута при 20 °C в ацетоне был синтезирован $\delta uc(\mu_3$ -иодо)*тетракис*(μ_2 -иодо)декаиодотетрависмутат(III) триэтаноламмония (схема 95):

$$Me_2C=O$$

$$4 \left[(HOC_2H_4)_3NH \right] I + 4 BiI_3 \rightarrow \left[(HOC_2H_4)_3NH \right]^+ \left[Bi_4I_{16} \right]^{4-}$$
(95)

В двух типах кристаллографически независимых катионов комплекса атомы азота обладают незначительно искаженной тетраэдрической координацией (углы CNC составляют 110,3–113,2°). Геометрические параметры тетраядерных центросимметричных анионов $[Bi_4I_{16}]^{4-}$ практически не отличаются от аналогичных, описанных выше.

Продуктом реакции иодида висмута с иодидом аммония (1:1 мольн.) в пиридине является комплекс, состоящий из катионов аммония, октаэдрических моноядерных анионов [BiI₄(C₅H₅N)₂]⁻ и сольватных молекул пиридина (схема 96):

$$[NH_4]I + BiI_3 \rightarrow [NH_4]^+ [BiI_4(C_5H_5N)_2]^- \cdot 3 C_5H_5N$$
(96)

Атом висмута имеет незначительно искаженную октаэдрическую координацию (углы N(1)Bi(1)I(2), N(2)Bi(1)I(4) и I(3)Bi(1)I(1) равны 167,95, 168,59 и 171,46°), расстояния Bi-N и Bi-I составляют 2,577; 2,652 Å и 2,954–3,078 Å соответственно.

Увеличение концентрации аммонийной соли в реакционной смеси приводит к полной замене иодолигандов при атоме Bi(III). Так, взаимодействие иодида висмута с хлоридом диэтиламмония в растворе ацетона при комнатной температуре сопровождается образованием гексахлоровисмутата диэтиламмония (схема 97):

$$Me_{2}C=O$$
6 [Et₂NH₂]Cl + BiI₃ \rightarrow [Et₂NH₂]⁺₃[BiCl₆]³⁻ + 3 [Et₂NH₂]I (97)

Октаэдрический анион комплекса, по данным рентгеноструктурного анализа, мало искажен (углы ClBiCl равны 174,71°), а длины связей Bi-Cl (2,683; 2,877 Å) незначительно превышают сумму ковалентных радиусов данных атомов (2,57 Å [62]).

Таким образом, строение висмутсодержащего аниона в аммонийных комплексах зависит от разных факторов: размеров аммонийного катиона, соотношения исходных реагентов и природы растворителя.

Как и ожидалось, соли трифенилалкилфосфония не фенилируют иодид висмута. Так, в результате реакции бромида трифенилметилфосфония с иодидом висмута (2:1 мольн., ацетон) образуется комплексное соединение $[Ph_3MeP]^+_6[BiI_3Br_3]^{3-}[Bi_2I_6Br_3]^{3-} \cdot Me_2C=O$ с разнолигандными анионами (схема 98) [212].

$$Me_2C=O$$

$$6 [Ph_3MeP]Br + 3 BiI_3 \rightarrow [Ph_3MeP]^+_{6} [BiI_3Br_3]^{3-} [Bi_2I_6Br_3]^{3-} \cdot Me_2C=O$$
(98)

В состав комплекса кроме катионов трифенилметилфосфония входят два типа анионов: октаэдрические $[BiI_3Br_3]^{3-}$ с симметричным расположением относительно центрального атома трех атомов брома и трех атомов иода, а также центросимметричные биядерные анионы $[Bi_2I_6Br_3]^{3-}$ с тремя мостиковыми атомами иода и терминальными фрагментами BiI_3 и $BiBr_3$ (рис. 13).



Рис. 13. Строение анионов комплекса

Взаимодействие двух молей иодида трифенилметилфосфония с молем иодида висмута в ацетоне приводит к образованию комплекса с моноядерным анионом (схема 99) [213]:

$$Me_2C=O$$

$$2 [Ph_3MeP]I + BiI_3 \rightarrow [Ph_3MeP]^+_2[BiI_5]^{2-}$$
(99)

Атомы фосфора в катионах трифенилметилфосфония имеют тетраэдрическую координацию (углы СРС составляют 109,42 и 109,52°); длина связи Р-С_{ме} (1,779 Å) несколько короче связей Р-С_{Ph} (1,793 Å). Геометрия аниона – идеальная тригонально-бипирамидальная (расстояния Bi-I_{акс} и Bi-I_{экв} равны 3,048 и 3,003 Å соответственно, углы IBiI составляют 180, 120 и 90°).

При замене растворителя в указанной реакции на пиридин имело место образование сольвата комплекса с пиридином, в котором молекула *n*-донорного растворителя входит в координационную сферу атома висмута (схема 100) [214].

$$2 [Ph_3MeP]I + BiI_3 \rightarrow [Ph_3MeP]^+_2 [BiI_5(C_5H_5N)]^{2-} \cdot C_5H_5N$$
(100)

В октаэдрическом анионе $[BiI_5(C_5H_5N)]^{2-}$ длина связи Bi-N составляет 2,628 Å, а углы N(1)BiI(5), I(1)BiI(3) и I(2)BiI(4) равны 173,86; 169,03 и 172,52° соответственно.

Взаимодействие иодида тетрафенилфосфония с иодидом висмута (2:1 мольн.) в dmso приводит к образованию красно-вишневых кристаллов ионного комплекса (схема 101) [214].

$$\frac{dmso}{2 \operatorname{Ph}_4\operatorname{PI} + \operatorname{BiI}_3 \rightarrow [\operatorname{Ph}_4\operatorname{P}]^+{}_2[\operatorname{BiI}_5 \cdot \operatorname{dmso}]^{2-}}$$
(101)

Атомы фосфора в катионах структуры имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС составляют 107,65–112,71°), расстояния Р-С равны 1,789–1,803 Å. Атом висмута в анионе дополнительно координирован атомом кислорода молекулы Me₂S=O (длина связи Bi-O составляет 2,533 Å) и имеет искаженную октаэдрическую координацию (*mpahc*-углы OBiI и IBiI – 171,04 и 166,36°). Расстояния Bi(1)-I(1,2,3) (2,968–3,069 Å) заметно меньше, чем Bi(1)-I(4,5) (3,112; 3,137 Å). Подобные реакции в растворах ацетона и пиридина приводили к образованию комплексов [Ph₄P]⁺₂[BiI₅]²⁻ и [Ph₄P]⁺₂ [BiI₅(C₅H₅N)]²⁻ · C₅H₅N [43].

При уменьшении концентрации соли фосфония в реакционной смеси строение образующегося комплекса изменяется. Так, продуктом реакции иодида трифенилэтилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (3:2 мольн.) являлся комплекс, состоящий из трех типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов трифенилэтилфосфония и анионов [Bi₂I₉]³⁻ (схема 102) [211]:

$$Me_2C=O$$
3 [Ph₃EtP]I + 2 BiI₃ \rightarrow [Ph₃EtP]⁺₃[Bi₂I₉]³⁻ (102)

Координация атомов фосфора в катионах $[Ph_3PEt]^+$ приближается к тетраэдрической (углы CPC 107,5–114,1°), расстояния P-C 1,785–1,801 Å. В биядерных анионах $[Bi_2I_9]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы IBiI составляют 167,59; 169,84 и 174,97°), концевые фрагменты BiI₃ (Bi(2)-I(7,8,9) 2,924; 2,924 и 2,952 Å) находятся в заслоненной конформации. Пары расстояний между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (Bi(1)-I(4) 3,360 Å и Bi(2)-I(4) 3,290 Å), Bi(1)-I(5) 3,189 Å и Bi(2)-I(5) 3,282 Å, Bi(1)-I(6) 3,322 Å и Bi(2)-I(6) 3,224 Å) неэквивалентны.

При взаимодействии эквимолярных количеств иодида трифенилметилфосфония и иодида висмута в ацетоне образуется комплекс с трехъядерным анионом, в котором каждая из концевых группировок BiI₃ связана с центральным атомом Bi двумя µ₂- и одним µ₃-иодными мостиками (схема 103) [211]:



Атомы Ві в анионе $[Bi_3I_{12}]^{3-}$ имеют искаженную октаэдрическую координацию. Расстояния Ві-І для монодентатных лигандов равны 2,883–2,915 Å, 3,011–3,426 Å – для би- и 3,309–3,360 Å – для тридентатного атома I(1); углы IBiI лежат в интервале 83,79–97,19°. Фрагмент Bi(1)Bi(2)I(1)Bi(3) планарен со средним отклонением атомов 0,030 Å. Угол BiBiBi составляет 101,54°. Точечная симметрия этого аниона близка к С_{2v}.

Увеличение длины алкильного радикала в исходной соли трифенилалкилфосфония приводит к синтезу комплексов с анионом другого строения. Так, взаимодействие иодида трифенилизопропилфосфония с иодидом висмута приводило к образованию комплекса с трехъядерным линейным висмутсодержащим анионом (схема 104) [211]:

$$Me_2C=O$$

$$3 [Ph_3(i-Pr)P]I + 3 BiI_3 \rightarrow [Ph_3(i-Pr)P]^+_3 [Bi_3I_{12}]^{3-} \cdot 2 Me_2C=O$$
(104)

В центросимметричных анионах $[Bi_3I_{12}]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическое окружение; каждый концевой фрагмент BiI₃ (Bi-I_{терм} 2,838–2,899 Å) связан с центральным атомом тремя мостиковыми атомами иода (Bi(1)-I(1,2,3) 3,341–3,481 Å), в то же время расстояния между центральным атомом Bi и мостиковыми атомами иода значительно короче (Bi(2)-I(4,5,6) – 3,054–3,084 Å). Сольватные молекулы ацетона не координированы с атомами висмута.

В аналогичной реакции иодида трифенилбутилфосфония с иодидом висмута в ацетоне получен комплекс с биядерным анионом, в котором октаэдрические атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода (µ₂-I-Bi 3,151 Å) (схема 105) [43]:

$$Me_2C=O$$

$$2 [Ph_3BuP]^{+}\Gamma + 2 BiI_3 \longrightarrow [Ph_3BuP]^{+}_2 [Bi_2I_8 \cdot 2 Me_2C=O]^{2-}$$
(105)

Атомы Ві и мостиковые атомы иода компланарны с четырьмя терминальными атомами иода (Ві І_{терм} 2,926; 2,995 Å). Два оставшихся положения при атоме висмута занимают *транс*ориентированные по отношению друг к другу атом иода (Ві-І 2,853 Å) и молекула *п*-лиганда (Ві-О 2,747 Å).

В подобных условиях реакция эквимолярных количеств иодида трифенилпропилфосфония с иодидом висмута приводит к образованию комплекса $[Ph_3PrP]^+_4[Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2$ Me₂C=O с центро-симметричным четырехъядерным анионом (схема 106) [43].



Практически квадратный центральный фрагмент Bi₂I₂ компланарен с четырьмя мостиковыми атомами иода при терминальных атомах висмута, которые находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Молекулы сольватного ацетона не принимают участия в образовании координационных связей с атомами металла.

Взаимодействие иодида трифенилалкилфосфония с иодидом висмута в dmso приводило к образованию комплексов (схема 107), анионы которых содержат молекулы координированного растворителя:

$$\frac{\text{dmso}}{2 \left[\text{Ph}_{3}\text{AlkP}\right]^{+}\text{I}^{-} + 2 \text{BiI}_{3} \rightarrow \left[\text{Ph}_{3}\text{AlkP}\right]^{+}_{2}\left[\text{Bi}_{2}\text{I}_{8} \cdot 2 \text{ dmso}\right]^{2-}$$
(107)
Alk = *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-Bu, *n*-Am

В тетраэдрических катионах комплексов углы СРС (106,4–114,8°) близки к теоретическому значению. Наибольший интервал изменения углов СРС наблюдается для катиона трифенилизобутилфосфония (106,9–114,8°), а наименьший – для катиона трифениламилфосфония (109,1– 111,8°). Атомы висмута в анионах комплексов имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы IBiI лежат в интервале 89,78–98,37°, *транс*-углы IBiI и OBiI составляют 165,97–176,00°. В биядерных центросимметричных анионах атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода, которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода. Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода и молекула *n*-лиганда. В анионах комплексов наблюдается эффект *транс*-влияния аксиально расположенных атомов иода и кислорода: короткой связи Bi-O соответствует длинная связь Bi-I и наоборот. Поскольку сингония кристаллов, структура которых построена из комплексных анионов $[Bi_2I_8 \cdot 2dmso]^{2^-}$ и катионов трифенилалкилфосфония, одинакова (триклинная), а параметры элементарной ячейки близки между собой, можно предположить, что наблюдаемые отличия анионов комплексов объясняются только строением алкильного заместителя в катионе трифенилалкилфосфония.

Найдено, что комплекс с координированной молекулой ацетона при перекристаллизации из диметилсульфоксида количественно превращается в соединение, содержащее в координационной сфере атома-комплексообразователя молекулу диметилсульфоксида (схема 108):

$$[Ph_{3}BuP]^{+}_{2}[Bi_{2}I_{8} \cdot 2 Me_{2}C=O]^{2-} \rightarrow [Ph_{3}BuP]^{+}_{2}[Bi_{2}I_{8} \cdot 2 dmso]^{2-}$$
(108)

Дальнейшее увеличение концентрации иодида висмута в реакционной среде приводит к усложнению структуры аниона. Так, при взаимодействии иодида трифенилизоамилфосфония с иодидом висмута (1:2 мольн.) образуется комплекс с восьмиядерным анионом (схема 109) [210]:

$$Me_2C=O$$

$$4 \left[Ph_3(i-Am)P\right]^+ I^- + 8 BiI_3 \rightarrow \left[Ph_3(i-Am)P\right]^+_4 \left[Bi_8I_{28}\right]^{4-} \cdot 2 Me_2C=O$$
(109)

Кристалл комплекса состоит из двух типов кристаллографически независимых катионов трифенилизоамилфосфония, восьмиядерных анионов и молекул ацетона, которые не имеют тесных контактов с атомами Р и Ві. Координация атомов фосфора в катионах фосфония близка к тетраэдрической (углы СРС изменяются в интервалах 106,3–111,1°); восьмиядерные анионы $[Bi_8I_{28}]^4$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гекса-

координированными атомами висмута, причем длины связей Bi-I заметно различаются. Расстояния Bi-I_{терм} изменяются в интервале 2,853–2,868 Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями (µ₂-I-Bi 2,999–3,290 Å), (µ₃-I-Bi 3,176–3,435 Å).

Таким образом, реакции иодида тетраорганилфосфония с иодидом вимута при мольном соотношении 2:1 независимо от природы катиона и растворителя дают комплексы с одинаковыми моноядерными анионами, при этом молекулы сильного донорного растворителя могут входить во внутреннюю координационную сферу аниона. Увеличение концентрации иодида висмута приводит к усложнению строения аниона в комплексе. При эквимолярных соотношениях исходных реагентов строение аниона определяется размером алкильного заместителя в катионе при атоме фосфора. В случае большого размера алкильного заместителя в катионе и избытка иодида висмута образуется комплекс с восьмиядерным анионом.

Отметим, что в анионах большинства полученных комплексов атом висмута имеет несколько искаженную октаэдрическую координацию, что возможно при условии стереохимической инертности его неподеленной электронной пары (анионы $[Bi_4Br_{16}]^4$, $[Bi_4I_{16}]^4$, $[Bi_5I_{18}]^3$, $[BiI_4(C_5H_5N)_2]^-$, $[BiCl_6]^{3^-}$, $[BiI_3Br_3]^{3^-}$, $[Bi_2I_6Br_3]^3^-$, $[BiI_5(C_5H_5N)]^{2^-}$, $[BiI_5(dmso)]^{2^-}$, $[Bi_2I_9]^{3^-}$, $[Bi_3I_{12}]^3^-$, $[Bi_2I_8(2Me_2C=O)]^{2^-}$, $[Bi_2I_8(2dmso)]^{2^-}$, $[Bi_8I_{28}]^4^-$). В литературе описано достаточное число соединений типа AX₆E, в которых центральный атом содержит в валентной оболочке семь электронных пар. Их структура, как правило, соответствует конфигурации октаэдра, получаемой без учета неподеленной электронной пары Е [215]. Однако «исчезновение» неподеленной электронной пары в идеальном тригонально-бипирамидальном анионе $[BiI_5]^{2^-}$ является неожиданным. Обычно соединения типа AX₅E имеют конфигурацию квадратной пирамиды или, с учетом E - конфигурацию октаэдра, где она занимает одно из аксиальных положений, как например, в анионах $[Ph_2Bi_2I_6]^{2^-}$, $[PhBiI_3(C_5H_5N)]^-$.

Литература

1. Разуваев, Г.А. Исследование реакций пентафенилвисмута / Г.А. Разуваев, Н.А. Осанова, В.В. Шарутин // Докл. АНСССР. – 1975. – Т. 225, № 3. – С. 581–582.

2. Wittig, G. Pentaphenylwismut / G. Wittig, K. Clauß // Lieb. Ann. – 1952. – Bd. 578, № 1. – P. 136–146.

3. Шарутин, В.В. Синтез и строение производных тетрафенилвисмута(V): Ph₄BiCl, [Ph₄Bi·DMSO-O][PtBr₃·DMSO-S] и [Ph₄Bi]₂[PtCl₆] / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии (в печати).

4. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.

5. Consistent Van Der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.

6. Сенчурин, В.С. Синтез и строение фенильных производных висмута(V) Ph₃Bi[OC₆H₃(NO₂)₂-2,5]₂· 0.5PhH, Ph₄BiOC₆H₃(NO₂)₂-2,5 и Ph₄BiBr / В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 320–326. DOI:10.31857/S0044457X20030125.

7. Шарутин, В.В. Исследование кристаллических структур гидросульфата тетрафенилвисмута, 2,4–динитробензолсульфоната тетрафенилвисмута и аддукта нитрата тетрафенилвисмута с водой /В.В Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. структ. химии. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 775–782. DOI: 10.26902/JSC_.

8. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part XI. Reactions with Sterically Hindered Phenols / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Gianotti F. Halley // Tetrahedron. – 1988. – V. 44, N_{2} 14. – P. 4483–4494. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)86150–0.

9. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 8. Phenylation and Oxidation of Alcohols by Tetraphenylbismuth Ester / D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell C. Picon // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1987. – V. 1. – P. 251–259. DOI: 10.1039/P19870000251.

10. Structural Studies of Crystalline Pentavalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, E.T.H. Dau, W.B. Motherwell et al. // Helv. Chim. Acta. – 1984. – V. 67, № 2. – P. 586–599. DOI: 10.1002/hlca.19840670227.

11. Tetraphenylbismuth Monotrifluoroacetat; a New Reagent for Regioselective Aryl Ether Formation / D.H.R. Barton, J.C. Blazejewski, B. Charpiot et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1981. – № 10. – P. 503–504. DOI: 10.1039/C39810000503.

12. Hoppe, S. Synthesis and Structure of Pentavalent Bismuth (V) Alkoxides and Ligand Redistribution Equilibria in Solution / S. Hoppe, K.H. Whitmire // Organometallics. $-1998. - N \ge 17. - P. 1347 - 1354.$ DOI: 10.1021/om970760r.

13. Синтез и строение 2,4,6–трибромфенокситетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 935–938.

14. Шарутин, В.В. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 343–344.

15. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – № 1. – С. 28.

16. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – № 1. – С. 16–25.

17. Abramovitch, R.A. Newer Methods of Arylation / R.A. Abramovitch, D.H.R. Barton, J.P. Finet // Tetrahedron. – 1988. – V. 44, № 11. – P. 3039–3071. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)85938–X.

18. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 2. The Phenylation of Phenols / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.C. Blazejewski et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1985. – P. 2657–2665. DOI: 10.1039/P19850002657.

19. Barton, D.H.R. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part X. Studies on the Phenylation and Oxidation of Phenols / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.-P. Finet // Tetrahedron. – 1987. – V. 43, N_2 2. – P. 323–332. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)89960–9.

20. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. –2003. – Т. 29, № 5. – С. 341–345.

21. Синтез и кристаллическая структура гидрата бензолсульфоната и 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 502–507.

22. Шарутин, В.В. Внедрение оксида серы SO₃ по связи Ві–С в пентафенилвисмуте / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 1. – С. 162.

23. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4дисульфофенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.

24. Сенчурин, В.С. Комплексы золота [Ph₄Bi][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = CL, Br). Синтез и строение / В.С. Сенчурин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem190306.

25. Faraglia, G. Phenylbismuth (III) and Triphenylbismuth (V) Complexes with Oxine Derivatives. The Crystal Structure of Chloro(2-methyl-8-quinolinolato) Triphenylbismuth (V) / G. Faraglia, R. Graziani, L. Volponi // J. Organometal. Chem. – 1983. – V. 253, № 3. – P. 317–327. DOI: 10.1016/S0022–328X(00)99227–1.

26. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский // Сурьма, висмут. – М.: Наука, 1976. – 483 с.

27. High Metal Coordination Numbers in Group 15 Organometallics: Crystal Structures of Triphenylbismuthbis(trifluoroacetate) and Triphenylantimonybis-(trifluoroacetate) / G. Ferguson, B. Kaiwer, C. Glidewell et al. // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 419. – P. 283–291. DOI: 10.1016/0022–328X(91)80241–B.

28. A Novel Method for the Formation of the Tetraphenylbismuthonium Cation / G.O. Doak, G.G. Long, S.K. Kakar et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – V. 88, N_{2} 10. – P. 2342–2343. DOI: 10.1021/ja00962a062.

29. Beaumont, R.E. Organobismuth (V) Compounds. Part VII. Preparation Characterization, and Vibrational Spectra of Four- and Five-coordinate Tetraphenylbismuth (V) Derivatives / R.E. Beaumont, R.G. Goel // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1973, № 13. – P. 1394–1398. DOI:10.1039/dt9730001394.

30. Goel, R.G. Organobismuth(V) Compounds. Part II. Acetonyltriphenylbismuthon Perchlorate and Tetrafluoroborate / R.G. Goel, H.S. Prassad // J. Chem. Soc. A. – 1971, № 3. – P. 562–563. DOI: 10.1039/J19710000562.

31. Dahlmann, J. Synthesis of Triorganoamidoarsenic, -Antimony and -Bismuth Halides / J. Dahlmann, K. Winsel // J. Prakt. Chem. – 1979. – V. 321, № 3. – P. 370–378. DOI: 10.1002/prac.19793210304.

32. Ouchi, A. Synthesis and Properties of Some Alhylthioacetato and Arylthioacetato Derivatives of Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) / A. Ouchi, H. Honda, S. Kitazima // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – V. 37. – P. 2559–2561. DOI: 10.1016/0022–1902(75)80893–1.

33. Arnauld, T. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. New Preparative Methods for Aryl Bismuth(V) Carboxylates and Sulfonates / T. Arnauld, D.H.R. Barton, E. Doris // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38, № 3. – P. 365–366. DOI: 10.1016/S0040–4039(96)02305–2.

34. Niyogi, D.G. Reactions of Fluorinated Acid Anhydrides, $(CF_3SO_2)_2O$ and $(FSO_2)_2O$ with Organometallic Substrates of Group 15 (As, Sb and Bi) / D.G. Niyogi, S. Singh, R.D. Verma // J. Fluor. Chem. – 1995. – V. 70. – P. 237–240. DOI: 10.1016/0022–1139(94)03122–G.

35. Goel, R.G. Organobismuth Compounds. III. Preparation and Infrared Spectra of Triphenylbismuth(V) Derivatives of Dibasic Acids / R.G. Goel, H.S. Prassad // Can. J. Chem. -1971. - V. 49, $N \ge 15. - P. 2529-2532$. DOI: 10.1139/v71-417.

36. Domagala, M. *Bis*[2-furoato(1-)]triphenylbismuth(V) / M. Domagala, H. Preut, F. Huber // Acta Crystallogr. – 1988. – V. C44. – P. 830–832. DOI: 10.1107/S0108270188000563.

37. Ruther, R. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)2$ (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V. 539. – P. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.

38. Barton, D.H.R. m-Oxo-*bis*(chlorotriphenylbismuth): a Mild Reagent for the Oxidation of the Hydroxy Group, Especially in Allylic Alcohols / D.H.R. Barton, J.P. Kitchin, W.B. Motherwell // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1978, N 24. – P. 1099–1100. DOI: 10.1039/C39780001099.

39. Akiba, K. Synthesis and Halogenolysis of Stable Pentacoordinate Bismuth Compounds (10-Bi-5): Formation of 1-Chloro-1,1-Diaryl-3,3-*bis*(trifluoromethyl)-3*H*-2,1-Benzoxabismuth / K. Akiba, K. Ohdoi, Y. Yamamoto // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, No 31. – P. 3817–3820. DOI: 10.1016/S0040–4039(00)82123–1.

40. Термолиз арильных производных пятивалентного висмута в присутствии трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, О.П. Болотова и др. // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56, № 3. – С. 330–333.

41. Organobismuth (III) and Organobismuth (V) Complexes Containing Pyridyl and Amino Functional Groups. Syntheses and Characterizations of BiAr₃ {Ar = p-C₆H₄(NMe₂), p-C₆H₄CH₂(NPr₂), p-C₆H₄[CH₂N(2-Py)2]}; BiAr₃L₂, [BiAr₃Cl]₂O, [BiAr₄][PF₆] and [BiAr₄]₂[Ag₂Cl₄] {Ar = p-C₆H₄(NMe₂) or p-C₆H₄[CH₂N(2-Py)₂] L = Cl, CH₃CO₂, CF₃CO₂} / A. Hassan, S.R. Breeze, S. Courtenay et al. // Organometallics. –1996. – V. 15. – P. 5613–5621. DOI: 10.1021/om960641w.

42. Додонов, В.А. Синтез и некоторые реакции диацилатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 1. – С. 73–80.

43. Егорова, И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Егорова. – Нижний Новгород, 2008. – 298 с.

44. Синтез и строение *бис*(2–фениламинобензоата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, М.А. Казаков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1156–1159.

45. Синтез и строение *бис*(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.

46. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. –2011. – Т. 56, № 10. – С. 1644–1646.

47. Шарутин. В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов три-мета-толилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 42–46. DOI: 10.7868/S0044457X14010164.

48. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(пентахлорбензоата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2014. –Т. 59, № 6. – С. 734–736. DOI: 10.7868/S0044457X14060208.

49. Синтез и строение дикарбоксилатов *mpuc*(5-бром-2-метоксифенил)висмута: [(C₆H₃(Br-2)(MeO-5)]₃Bi[OC(O)CHal₃]₂ (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056. DOI: 10.7868/S0044457X17080050.

50. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты триарилвисмута $Ar_3Bi[OC(O)R]_2$, Ar = p-Tol, $R = CH_2Cl$; Ar = Ph, $R = C_6H_4OMe$ -2, CH=CHPh / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 159–164. DOI: 10.1134/S0044457X1902018.

51. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2016. –Т. 61, № 3. – С. 334–337. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.

52. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 8. – С. 1023–1027. DOI: 10.7868/S0044457X16080158.

53. Синтез и строение *бис*(2,4,6-трибромфеноксида) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 25–28.

54. Синтез и строение *бис*(2,6-дибром-4-хлорфенокси)трифенилвисмута и дибромида трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 9. – С. 1475–1480.

55. Синтез и строение диароксидов трифенилвисмута $Ph_3Bi(OAr)_2$, Ar = C₆H₃(Br₂-2,4), C₆H₂(Br₂-2,6)(NO₂-4), C₆H₂[(NO₂)₃-2,4,6] / В.В. Шарутин, И.В.Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 14–21.

56. Синтез и строение µ-оксо*бис*(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута)/ В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 2000–2004.

57. Синтез, строение и реакции *μ*-оксо*бис*(аренсульфонатотриарилвисмута) / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 9. – С. 1466–1471.

58. Реакции *бис*(аренсульфонатов) триарилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1310–1311.

59. Goel, G. Organobismuth Compounds. VIII. Far-I.R. and Raman Spectra of Triphenylbismuth (V) Derivatives: Ph_3BiX_2 , Ph_3BiO and $(Ph_3BiX)_2O / G$. Goel, S. Prasad // Spectrochim. Acta. Part 32A. – 1976. – P. 569–573.

60. Rüther, R. μ -*oxo-bis*(triorganoantimon- und bismutsulfonate). Kristallstruktur von {[(CH₃)₃SbOH₂]₂O}(O₃SC₆H₅)₂ / R. Rüther, F. Huber, H. Preut // J. Organometal. Chem. – 1988. – V. 342, No 2. – P. 185–200. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7.

61. Захаров, Л.Н. Стерические эффекты в молекулах пятиковалентных соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута / Л.Н. Захаров, В.В. Шарутин, Н.А. Осанова // Межвуз. сб. - Горьк. гос. ун-та, 1984. – С. 59–62.

62. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

63. Unexpected Formation of Triarylbismuth Diformates in the Oxidation of Triarylbismuthines with Ozone at Low Temperatures / H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1993, N 20. – P. 2411–2415. DOI: 10.1039/P19930002411.

64. Взаимодействие *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 1. – С. 87–90.

65. Finet, J.-P. Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds / J.-P. Finet // Oxford. Pergamon Press, – 1998. – V. 18. – 308 p.

66. Suzuki, H. Organobismuth Chemistry / H. Suzuki, Yo. Matano // Elsevier, 2001. – 637 p.

67. Freedman, L.D. Preparation, Reaction and Physical Properties of Organobismuth Compound / L.D. Freedman, G.O. Doak // Chem. Rev. – 1982. – V. 82, № 1. – P. 15–57. DOI: 10.1021/cr00047a002.

68. Elliott, G.I. Arylation with Organolead and Organobismuth Reagents / G.I. Elliott, J.P. Konopelski // Tetrahedron. – 2001. – V. 57, No 27. – P. 5683–5705. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4.

69. Comparative Arylation Reactions with Pentaphenylbismuth and Triphenylbismuth Carbonate / D.H.R. Barton, J.C. Blazeyewski, B. Charpiot et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980, № 17. – P. 827–829. DOI: 10.1039/C39800000827.

70. Functional Group Oxidation by Pentavalent Organobismuth Reagents / D.H.R. Barton, J.P. Kitchin, D.J. Lester et al. // Tetrahedron. – 1981. – V. 37. – Suppl. 1 – P. 73–79. DOI: 10.1016/0040-4020(81)85042-9.

71. Oxidation of Organic Substrates by Pentavalent Organobismuth Reagents / D.H.R. Barton, D.J. Lester, W.B. Motherwell et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1979, № 16. – P. 705–707. DOI: 10.1039/C39790000705.

72. On Cardiactive Steroids. VI. The Syntesis of 17λ -methyl Cardenolides / K.S. Atwal, S.P. Sahoo, T.Y.R. Tsai et al. // Heterocycles. -1982. - V. 19, No 4. - P. 641-646. DOI: 10.3987/R-1982-04-0641.

73. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part VI. Comparative Migratory Aptitudes of Aryl Groups in the Arylation of Phenols and Enols by Pentavalent Bismuth Reagents / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.P. Finet et al. // Tetrahedron. – 1986. – V. 42, No 12. – P. 3111–3122. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87378-6.

74. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 7. The Possible Role of Radical Mechanisms in the Phenylation Process for Bismuth (V), and Related Lead (IV), Iodine (III) and Antimony (V) Reagents / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Gianotti et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1987. – P. 241–249. DOI: 10.1039/P19870000241.

75. Додонов, В.А. Реакции окисления первичных и вторичных спиртов диацетатом трифенилвисмута / В.А. Додонов, Т.Г. Брилкина, А.В. Гущин // Журн. общ. химии. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2380.

76. Реакции диалкоксидов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Д.Ф. Гришин и др. // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54, № 1. – С. 100–103.

77. Додонов, В.А. Ди(*трет*-бутил-перокси)трифенилвисмут как окислитель спиртов и ароматических углеводородов / В.А.Додонов, Т.И. Зиновьева, И.Н. Осадчая // Журн. общ. химии. – 1988. – Т. 58, № 3. – С. 712–715.

78. Окислительное карбонилирование (кетонизация) метиленовых групп в дибензиле под действием алюминий и висмуторганических пероксидных производных / В.А. Додонов, Е.А. Забурдаева, Н.В. Долганова и др. // Журн. общ. химии. –1997. –Т. 67, № 6. – С. 988–992.

79. Observation on the Cleavage of the Bismuth-Carbon Bond in Bi V Compounds; a new Arylation Reaction / D.H.R. Barton, D.J. Lester, W.B. Motherwell et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980, № 5. – P. 246–247. DOI: 10.1039/C39800000246.

80. Synthesis and X-ray Crystal Structure of Some Hindered Polyphenylated Ketones / D.H.R. Barton, T.B. Papoula, J. Guilhem et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1982, № 13. – P. 732–734. DOI: 10.1039/C39820000732.

81. Pentavalent Organobismuth Reagents. Phenylation of Enols and of Enolate and Other Anions / D.H.R. Barton, J.C. Blazejewski, B. Charpiot et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1985. – V. 1. – P. 2667–2675. DOI: 10.1039/P19850002667.

82. Direct Observation and Chemistry of Biradicals from Photochemical Decarbonylation of α-Phenylated Cycloalkanones/ D.H.R. Barton, B. Charpiot, K.U. Ingold et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107, № 12. – P. 3607–3611. DOI: 10.1021/ja00298a034.

83. Barton, D.H.R. Regiospecific Arylation by Asidbase Controlled Reactions of Tetraphenylbismuth Ester / D.H.R. Barton, B. Charpiot, W.B. Motherwell // Tetrahedron Lett. – 1982. – V. 23, № 33. – P. 3365–3368. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87616-9.

84. David, S. Clycol-Cleavage Reagents Also act on Stannylene Derivatives / S. David, A. Thieffry // Tetrahedron Lett. – 1981. – V. 22, N_{2} 30. – P. 2885–2888. DOI: 10.1016/S0040-4 039(01)81777-9.

85. David, S. Selective Phenylation in Mild Conditions of one Hydroxy Group in Glycols with Triphenylbismuth Diacetate: a New Specific glycol Reaction. / S. David, A. Thieffry // Tetrahedron Lett. – 1981. – V. 22, № 50. – P. 5063–5066. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)92420-7.

86. David, S. Conversion of one Hydroxy Group in a Diol to a Phenyl Ether with Triphenylbismuth Diacetate, a new Glycol Reaction Showing Strong Axial Preference in Six-Membered Rings / S. David, A. Thieffry // J. Org. Chem. – 1983. – V. 48. – P. 441–442. DOI: 10.1021/jo00152a007.

87. Barton, D.H.R. The Catalytic Effect of Copper Ions in the Phenylation Reaction of David and Thieffry / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Pichon // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986. – V. 48, $N_{\rm D}$ 1. – P. 65–66. DOI: 10.1039/C39860000065.

88. Додонов, В.А. Мягкое фенилирование первичных и вторичных спиртов диацетатом трифенилвисмута в присутствии солей меди / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54, № 9. – С. 2157–2158.

89. Додонов, В.А. Диацилаты трифенилвисмута - новые реагенты в тонком органическом синтезе / В.А. Додонов, А.В. Гущин // Изв. АН., Сер. хим. – 1993, № 12. – С. 2043–2048.

90. Mild Aryl Ether Formation in the Semisynthesis of the Novel Macrolide Immunosuppressant L-732,531 / K.M.J. Brands, U.H. Dolling, R.B. Jobson et al. // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63, № 19. – P. 6721–6726. DOI: 10.1021/jo980451q.

91. Preparation and *in Vitro* Activity of Aryl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolides Ascomycin and L-683,742 / P.J. Sinclair, F. Wong, M. Wyvratt et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1995. – V. 5, № 10. – P. 1035–1038. DOI: 10.1016/0960-894X(95)00161-L.

92. Preparation and *in Vitro* Activities of Naphthyl and Indolyl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolide Ascomycin / P.J. Sinclair, F. Wong, M.J. Staruch et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1996. – V. 6, № 18. – P. 2193–2196. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00398-8.

93. Sheppard, G.S. Copper(II) Pivalate/oxone: an Improved Promoter System for Aryl Transfer via Organo-bismuth Reagents / G.S. Sheppard // Synlett. – 1999, № 8. – P. 1207–1210. DOI: 10.1055/s-1999-2816.

94. Synthesis and Biological Studies of a New Ginkgolide C Derivative: Evidence That the Cardioprotective Effect of Ginkgolides is Unrelated to PAF Inhibition / S. Pietri, T. Liebgott, J.P. Finet et al. // Drug Dev. Res. -2001. - V.54, No 4. - P.191-201. DOI: 10.1002/ddr.10029.

95. Lubinkowski, J.J. Reactions of Diarylbromonium Salts with Sodium Alkoxides / J.J. Lubinkowski, W.E. McEwen // Tetrahedron Lett. – 1972. – V. 13, № 47. – P. 4817–4820. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94437-5.

96. Diaryliodonium Salts. II. The Phenylation of Organic and Inorganic Bases / F.M. Beringer, A. Brier1ey, M. Drexler et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, № 11. – P. 2708–2712. DOI: 10.1021/ja01107a047.

97. Додонов, В.А. Каталитическое фенилирование первичных и вторичных аминов диацетатом трифенилвисмута в присутствии меди / В.А. Додонов, А.В. Гущин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 2. – С. 466–467.

98. Barton, D.H.R. Metallic Copper Catalysis of N-Arylation of Amines by Triarylbismuth Diacylates / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 31. – P. 3615–3618. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84863-7.

99. Barton, D.H.R. Copper Catalysed *o*-Phenylation of Phenols and Enols by Pentavalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 31. –P. 3619–3622. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84864-9.

100. Barton, D.H.R. Copper Catalysed Phenylation of Indoles by Triphenylbismuth Bistrifluoroacetate / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, № 10. – P. 1115–1118. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)86664-2.

101. Barton, D.H.R. *N*-phenylation of Amino Asid Derivatives / D.H.R. Barton, J.P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1989. – V. 30, № 8. – P. 937– 940. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95284-5.

102. Heck, R.F. The Arylation of Allylic Alcohols with Organopalladium Compounds. A New Synthesis of 3-Aryl Aldehydes and Ketones / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, N_{2} 20. – P. 5526–5531. DOI: 10.1021/ja01022a035.

103. Heck, R.F. Allylation of Aromatic Compounds with Organopalladium Salts / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5531–5534. DOI: 10.1021/ja01022a036.

104. Heck, R.F. The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones / R.F. Heck // J. Am. Chem.Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5535–5538. DOI: 10.1021/ja01022a037.

105. Heck, R.F. Aromatic Haloethylation with Palladium and Copper Halides / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. -1968. - V. 90, No 20. - P. 5538-5542. DOI: 10.1021/ja01022a038.

106. Heck, R.F. The Addition of Alkyl- and Arylpalladium Chlorides to Conjugated Dienes / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5542–5546. DOI: 10.1021/ja01022a039.

107. Гущин, А.В. Получение органических производных сурьмы (V), висмута (V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук / А.В Гущин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.

108. Гущин, А.В. Фенильные производные сурьмы (III, V) и висмута (III, V) в присутствии солей палладия как реагенты *С*-фенилирования метилакрилата / А.В. Гущин, Д.В. Моисеев, В.А. Додонов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 10. – С. 1669–1673.

109. Реакции некоторых сульфонатов трифенилвисмута(V) с метилакрилатом в условиях палладиевого катализа / А.В. Гущин, Ю.Б. Малышева, Д.Ю. Косов и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1301–1304.

110. Реакция сочетания производных тетрафенилвисмута(V) с метилакрилатом в условиях катализа палладием / А.В. Гущин, Ю.Б. Малышева, Д.Ю. Косов и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1305–1308.

111. Катализируемое палладием *С*-фенилирование метилакрилата дикарбоксилатами трифенилвисмута / Ю.Б. Малышева, Д.В. Моисеев, А.В. Гущин и др. // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 11. – С. 1849–1853.

112. Barton, D.H.R. Copper Salts Catalysis of *N*-Phenylation of Amines by Trivalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, J.P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28, $N \ge 8. - P. 887-890$. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81015-7.

113. Barton, D.H.R. A Catalic Method for α -Glycol Cleavage / D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, A. Stobic // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1981. – P. 1232–1233. DOI: 10.1039/C39810001232.

114. Barton, D.H.R. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part IX. Cleavage Reactions of α -Glycols / D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell // Tetrahedron. – 1986. – V. 42, № 20. – P. 5627–5636. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88167-9.

115. Reactions of *tris*(2,6-dimethoxyphenyl) Stibine and *tris*(2,6-dimethoxy-phenyl) Bismuthine and Their Derivatives / M. Wada, S. Miyake, S. Hayashi et al. // J. Organometal. Chem. – 1996. – V. 507, N_{2} 1. – P. 53–63. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05716-3.

116. Synthesis and Characterization of Arylbismuth Compounds Using 2,4,6-Triphenylphenyl as a Bulky Ligand / X.W. Li, J. Lorberth, W. Massa et al. // J. Organometal. Chem. – 1995. – V. 485, № 1. – P. 141–147. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05011-Y.

117. Молекулярная и кристаллическая структура трицимантренилвисмута (ЦТМ)₃Ві / Л.Н. Захаров, Ю.Т. Стручков, В.В. Шарутин и др. // Коорд. химия. – 1980. – Т. 6, № 5. – С. 805–806.

118. Кристаллическая и молекулярная структура *mpuc*(5-бром-2-метоксифенил)висмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 14. – С. 43–46.

119. Two-step Synthesis of Triarylmetals (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6-dimethoxybenzenethiol / M. Wada, S. Natsume, S. Suzuki et al. // J. Organometal. Chem. – 1997. – V. 548, № 2. – P. 223–227. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00421-X.

120. Normann, D. The Preparations and Properties of *tris*(perfluoroorgano)Bismuth Compound Bi(R_f)₃ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 , n- C_4F_7 , n- C_6F_{13} , n- C_8F_{17} , C_6F_5) / D. Normann, W. Turra // J. Organometal. Chem. – 1987. – V. 334, No 3. – P. 323–328. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80094-3.

121. Pasenok, S. Diphenyl(trifluoromethyl) Bismuth and Phenylbis(trifluoromethyl) Bismuth – new Organoperfluoroalkyl Derivatives of Trivalent Bismuth / S. Pasenok, D. Naumann, W. Turra // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 417, № 3. – P. C47–C49. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80204-W.

122. Alkoxy(siloxy) Complexes of *Tin*, Lead and Bismuth / K.W. Terry, K. Su, T.D. Tilley et al. // Polyhedron. – 1998. – V. 17, № 5-6. – P. 891–897. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00260-X.

123. Synthesis and Crystal Structure of a Three-coordinate Bismuth Alkoxide with Bismuth β -phenyl Secondary Interactions Bi(OCPh₃)₃ / T.A. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra et al. // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – P. 2451–2455. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00857-9.

124. Whitmire, K.H. C-F Bond Activation in the Reaction of BiCl₃ with Sodium 2,4,6-tris(trifluoromethyl) Phenoxide / K.H. Whitmire, H.W. Roesky, S. Brooker // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 402, \mathbb{N} 1. – P. C4–C7. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80091-W.

125. Breunig, H.J. Syntheses and Structures of $(R_2Bi)_2E$ (E = S, Te) and *cyclo*-(RSbSe)₂[W(CO)₅]₂ [R = CH(SiMe_3)₂] / H.J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork // J. Organometal. Chem. – 2002. – V. 664, № 1. – P. 130–135. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01973-3.

126. Synthesis and Crystal Structure of E.O.Fischer's «Red Crystalline Modification of *Tris*-cyclopentadienylbismuth ($^{1}h-C_{5}H_{5}$)₃Bi» / J. Lorberth, W. Massa, S. Wocaldo et al. // J. Organometal. Chem. – 1995. – V. 485, Nº 1. – P. 149–152. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05012-Z.

127. Ashe, A.J. Manganese Carbonyl Complexes of 2,5-dimethylbismolyl. The Crystal and Molecular Structure of (η^1 -2,5-dimethylbismolyl) Manganese Pentacarbonyl / A.J. Ashe, J.W. Kampf, D.B. Puranik // J. Organometal. Chem. – 1993. – V. 447, No 2. – P. 197–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)80238-7.

128. Holmes, N.J. Triphenylbismuthine Complexes of Group 6 Metal Carbonyls: X-ray Crystal Structures of $[M(CO)_5(BiPh_3)]$ (M = Mo or W) / N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster // J. Organometal. Chem. – 1997. – V. 545–546. – P. 111–115. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00236-2.

129. Troyanov, S.I. Crystal and Molecular Structure of Bismuth (III) 2,2-dimetylpropanoate / S.I. Troyanov, A.P. Pisarevsky // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – P. 335–336. DOI: 10.1039/C39930000335.

130. Peach, M.E. Liquidhydrogen Chloride as Ionizing Solvent. Part III. Solubilities and Reactions of some Derivatives of Groyps IV, V and VI / M.E. Peach, T.C. Waddington // J. Chem. Soc. – 1961. – N° 3. – P. 1238–1245. DOI: 10.1039/jr9610001238.

131. Peach, M.E. Liguidhydrogen Bromide Solvent System: Reaction of Group V Derivatives / M.E. Peach // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – V. 39, N_{2} 4. – P. 565–567. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80566-6.

132. Deacon, G.B. The Preparation and Reactivity of Arylbismuth(III) Dicarboxylates and Diarylbismuth(III) Carboxylates / G.B. Deacon, W.R. Jackson, J.M. Pfeiffer // Aust. J. Chem. – 1984. – V. 37. – P. 527–535. DOI: 10.1071/CH9840527.

133. Триацилаты висмута / Н.И. Анищенко, Е.М. Панов, О.П. Сюткина и др. // Журн. общ. химии. – 1979. – Т. 49, № 6. – С. 1185–1187.

134. Троянов, С.И. Кристаллическая структура Bi(O₂CCH₃)₃ / С.И. Троянов, А.П. Писаревский // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 909–913.

135. Geogiades, A. Reactions of Triphenylbismuthan with Aliphatic Dicarbonic Acids / A. Geogiades, H.P. Latscha // Ztschr. Naturforsch. B. – 1980. – V. 35. – P. 1000–1001.

136. Котон, М.М. Взаимодействие ароматических соединений олова, свинца и висмута с фенолами / М.М. Котон // Журн. общ. химии. – 1947. – Т. 17, № 7. – С. 1307–1308.

137. Котон, М.М. Реакции металоорганических соединений с фенолами / М.М. Котон, Е.П. Москвина, Ф.С. Флоринский // Журн. общ. химии. – 1949. – Т. 19, № 9. – С. 1675–1678.

138. Gilman, H. The Products of the Cleavage of Triarylbismuth Derivatives by-SH-Containing Compounds / H. Gilman, H.L. Yale // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, № 6. – P. 2880–2881. DOI: 10.1021/ja01150a134.

139. Praeckel, U. Preparation and Characterization of Monoorganobismuth (III) Derivatives of Mercaptocarbonic Acids / U. Praeckel, F. Huber // Ztschr. Naturforsch. B. – 1981. – V. 36. – P. 70–73.

140. Solvent-free Synthesis of Bismuth Thiolates and Carboxylates / P.C. Andrews, G.B. Deacon, W.R. Jackson et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 4634–4638. DOI: 10.1039/b209347b.

141. Rae, A.D. Disordered Structure of Polymeric Bismyth Tribenzoate $[Bi(C_6H_5COO)_3] / A.D. Rae, G.J. Gainsford, T. Kemmitt // Acta Crystallogr. – 1998. – V. B54. – P. 438–442. DOI: 10.1107/S0108768197017862.$

142. Synthesis, X-ray Structure and Bonding of tris(2,2,-6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)Bismuth (III) / L. Armelao, G. Bandoli, M. Casarin et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 275-276. – P. 340–348. DOI: 10.1016/S0020-1693(97)06105-7.

143. Bismuth (III) *bis*(trifluoromethanesulfonyl) Amide / A. Picot, S. Repichet, C. Le Roux et al. // J. Fluor. Chem. – 2002. – V. 116. – P. 129–134. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00122-7.

144. Solomakhina, F.Kh. The Reaction of Triphenylbismuth with Some Metal Chlorides and Mercury / F.Kh. Solomakhina // Trudy Tashkent. Farm. Inst. – 1957, N_{2} 1. – P. 321–333. Chem. Abstr. – 1961. – V. 55, N_{2} 16. – p15385.

145. Манулкин, З.М. К вопросу об отщеплении радикалов в металлоорганических соединениях / З.М. Манулкин, А.Н. Татаренко // Журн. общ. химии. – 1951. – Т. 21, № 1. – С. 93–98.

146. Postel, M. Bismuth Derivatives for Oxidation of Organic Compounds / M. Postel, E. Dunach // Coord. Chem. Rev. – 1996. – V. 155. – P. 127–144. DOI: 10.1016/0010-8545(96)90179-4.

147. Solomakhina, F.Kh. Reaction of Triphenylbismuth with Chlorides and Silver Nitrate / F.Kh. Solomakhina // Trudy Tashkent. Farm. Inst. – 1960. – V. 2. – P. 317–325; Chem. Abstr. – 1962. – V. 57, N 29. – p11230.

148. Котон, М.М. Реакции хлоргидрата триметиламина с металлоорганическими соединениями / М.М. Котон // Журн. общ. химии. – 1948. – Т. 18, № 5. – С. 937.

149. Reaction of Triarylderivatives of Group 5 wint Selenium Dioxide / S.I.A. Sheikn, M.S. Patel, B.C. Smitn et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977, N_{2} 7. – P. 641–644. DOI: 10.1039/DT9770000641.

150. Deacon, G.B. The Formation of Bismuth-carbon Bonds by Sulphur Dioxide Elemination / G.B. Deacon, G.D Fallon, P.W. Felder // J. Organometal. Chem. – 1971. – V. 26. – P. C10–C12. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80581-1.

151. Synthesis of Arylbismuth (III) Sulfonates from Triarilbismuth Compounds and Arenesulfonic Acids or Sulfur Trioxid / G.B. Deacon, P.W. Felder, M. Domagala et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – V. 113, \mathbb{N} 1. – P. 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.

152. Аренсульфонаты дифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 5. – С. 737–739.

153. An Efficient Method for the Preparation of Bismuth (III) Trifluoromethanesulfonate / M. Labrouiller, C. Le Roux, H. Gaspard et al. // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40, № 2. – P. 285–286. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02397-1.

154. Синтез и строение *трис*(3-метилбензоата) висмута [Bi(O₂CC₆H₄CH₃-3)₃]_∞и бис(3,4,5трифторбензоата) фенилвисмута [PhBi(µ-O₂CC₆H₂F₃-3,4,5)(O₂CC₆H₂F₃-3,4,5)₂]₂ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 331–335.

155. Синтез и строение четырехъядерного комплекса висмута $Bi_4(O)_2(O_2CC_6H_2F_3-3,4,5)_8 \cdot 2\eta^6$ -С₆H₅Me / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 12. – С. 902–908.

156. Синтез и строение четырехъядерных комплексов висмута Bi₄(O)₂(O₂CC₆H₂F₃-3,4,5)₈ · 2 C₆H₆и Bi₄(O)₂(O₂CC₆H₂F₃-3,4,5)₈ · 2 C₆H₄Me₂-1,4 / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 1. – С. 4–11.

157. Tolman, C.A. Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects / C.A. Tolman // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, № 10. – P. 2956–2965. DOI: 10.1021/ja00713a007.

158. Захаров, Л.Н. Структурный аспект термической устойчивости металлоорганических соединений / Л.Н. Захаров, Г.А. Домрачев, Ю.Т Стручков // Журн. структ. химии. – 1983. – Т. 24, № 3. – С. 75–82.

159. Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 7. – С. 47–48.

160. Синтез и строение *бис*(хлорацетата) фенилвисмута / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 5. – Р. 336–339.

161. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1470–1473.

162. Аренсульфонаты тетра- и триарилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999, № 12. – С. 2350–2354.

163. Шарутина, О.К. Арильные соединения сурьмы (V). Синтез, строение, реакционная способность: дис. ... д-ра хим. наук / О.К. Шарутина. – Иркутск, 2001. – 287 с.

164. Синтез и строение сульфонатов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003, № 2. – С. 13–17.

165. Реакции пентафенилвисмута и -сурьмы с элементоорганическими соединениями Ph₃EX₂ (E = Sb, Bi; X = F, Cl, Br, NO₃) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 345–346.

166. Арилирование аренсульфонатов арил- и диарилвисмута пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 12. – С. 2033– 2034.

167. Пентафенилсурьма и -фосфор в реакциях фенилирования органических соединений ртути, кремния, олова и висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 2. – С. 222–223.

168. Neutral and Anionic Aryloxy Halides of Bismuth (III) / H. Hodge, S.C. James, N.C. Norman et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 4049–4054. DOI: 10.1039/a806647g.

169. Genge, R.J.Bismuth(III) Thioether Chemistry: the Synthesis and Structure of $[Bi_4Cl_{12}(MeSCH_2CH_2CH_2SMe)_4]_n \cdot nH_2O$, a Highly Unusual Network Involving Bi_4Cl_4 Rings and Bridging Dithioether Ligands / R.J. Genge, W. Levanson, G. Reid // Chem. Commun. – 1998. – P. 2159–2160. DOI: 10.1039/A805674I.

170. The Guest for Mixed-Metal Oxide Precursors Based on Bismuth: Synthesis and Molecular Structure of $BiTi_2(\mu$ -O)(μ -OPrⁱ)_4(OPrⁱ)_5 and $[Bi_2(\mu$ -OPrⁱ)_2(OPrⁱ)_2(η^2 -acac)_2]_{\infty} (acac = acetylacetone) / S. Parola, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 4631–4635. DOI: 10.1039/a705365g.

171. The Synthesis and Structural Characterization of a Novel Bi–Mo Double Cubane Cluster Coupled by Two Bridging Oxygen Atoms { $[Mo_3 (BiI_3)OS_3 (\mu-OAc)_2 (py)_3]_2 (\mu-O)_2$ } ·2 (H₂O) / S.-F. Lu, J.-Q. Huang, Q.-J. Wu et al. // Polyhedron. – 1998. – V. 18, No 1–2. – P. 281–287. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00296-4.

172. Farrugia, L.J. Syntheses and X-ray Crystal Structures of the Bismuth (III) Thiocyanate and Selenocyanate Complexes $[K_3(dmpu)_4][Bi(SCN)_6]$ and $[K_3(dmpu)_4][Bi(SeCN)_6]$ (dmpu = N,N'-dimethylpropylene urea) / L.J. Farrugia, C.L. Carmalt, N.C. Norman // Inorg. Chem. Acta. – 1996. – V. 248. – P. 263–266. DOI: 10.1016/0020-1693(95)05017-5.

173. X-ray Crystal Structures of $Cs_2K[Bi(C_2H_2N_2S_3)(SCN)_3]$ (1) and $Cs_2K[Bi(SeCN)_6]$ (2). An Unusual Pentagonal-Pyramidal Coordination of Bi^{III} in (1) / L. Sieron, M. Bukowska-Strzyzewska, A. Cyganski et al. // Polyhedron. – 1996. – V. 15, No 22. – P. 3923–3931. DOI: 10.1016/0277-5387(96)00148-9.

174. Turel, I. Crystal Structure and Characterization of the Dismuth (III) Compound with Quinolone Family Member (Ciprofloxacin). Antibacterial Study / I. Turel, I. Leban, N. Bukovec // J. Inorg. Biochem. – 1997. – P. 241–245. DOI: 10.1016/S0162-0134(96)00218-8.

175. Main Group Metal Halide Complexes with Sterically Hindered Thioureas XV. The Crystal and Molecular Structures of Two Unique Monomeric Bismuth (III) Thiocyanate Complexes with 1,3-dimetyl-2(3*H*)-imidazolethione / D.J. Williams, T. Carter, K.L. Fahn et al. // Inorg. Chem. Acta. – 1995. – V. 228. – P. 69–72. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04314-L.

176. Bismuth 2-Mercaptoethonol Complexes: Structural Characterization, Antibactericidal Activity Toward Helicobacter Pylory and Inhibitory Effect Toward H. Pylory-Produced Urease / E. Asato,Y. Akamine, R. Nukada et al. // J. Inorg. Biochem. – 1997. – V. 67 – № 1–4, pp. P. 146. DOI: 10.1016/S0162-0134(97)80024-4.

177. Synthesis and Properties of Antimony (III) and Bismuth (III) Halide Complexes of Diphosphines and Diarsines. Crystal Structures of $Bi_2I_6[o-C_6H_4(AsPh_2)_2]_2$, $Sb_2Br_6[o-C_6H_4(PPh_2)_2]_2$, $Sb_2Cl_6[o-C_6H_4(AsPh_2)_2]_2$ and $BiCl_3\{o-C_6H_4[P(O)Ph_2]_2\} / A.R.$ Genge, N.J. Hill, W. Levanson et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – P. 1007–1012. DOI: 10.1039/b010179f.

178. Azamacrocyclic Complexation of Bismuth (III): Formation and Structure of *fac*-(BiCl₃(Me₃[9]aneN₃) where Me₃[9]aneN₃ = 1.4.7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane / G.R. Willey, L.T. Daly, M.D. Rudd et al. // Polyhedron. – 1995. – V. 14, No 2. – P. 315–318. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00348-I.

179. Bismuth (III) Thioether Chemistry: Synthesis and Structure of Coordination Polymer Derived from $BiCl_3$ and $MeSi(CH_2SMe)_3 / H.W.$ Yim, K.C. Lam, A.L. Rheingold et al. // Polyhedron. – 2000. – V. 19. – P. 849–853. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00328-4.

180. Michaudet, L. Synthesis and Structure of an Unprecedented Bismuth Porphyrin / L. Michaudet, P. Richard, B. Boitrel // Chem. Commun. – 2000. – № 17. – P. 1589–1590. DOI: 10.1039/B004394J.

181. Structural Characterization of the First Mononuclear Bismuth Porphyrin / B. Boitrel, Z. Halime, L. Michaudet et al. // Chem. Commun. – 2003. – P. 2670–2671. DOI: 10.1039/B309615G.

182. Bismuth Porphyrin Complexes: Synthesis and Structural Studies / B. Boitrel, M. Breede, P.J. Brothers et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2003. – P. 1803–1807. DOI: 10.1039/B210318D.

183. Bismuth (III) Coordination Compounds. Synthesis, Characterization and X-ray Structures of $[Bi(Cl)(\mu - Cl)(THF)_2]_{\infty}$, $Bi(O_2CMe)_3(Solv = py, x = 2 \text{ or } MeIm, x = 4)$ and $[Bi(\mu - OCH_2CMe_3)(OCH_2CMe_3)_2(Solv)]_2$ (Solv – HOCH_2CMe_3 or py) / T.J. Boyle, D.M. Pedrotty, B. Scott et al. // Polyhedron. – 1998. – V. 17, Nº 11–12. – P. 1959–1974. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00485-3.

184. Synthesis and Crystal Structure of Bi(mpo)₃ (Hmpo = 2-mercaptopyridine N-oxide) / D.-Z. Niu, L.L. Mu, S.Z. Yu et al. // J. Chem. Cryst. – 2003. – V. 33, № 1. – P. 27–31. DOI: 10.1023/A:1021395615863.

185. Synthesis and Molecular Structures of Complexes of Bismuth (III) Nitrate with Tridentate Ligands: 2,6-*Bis*(-CH₂ P((XO)R₂) Substituted Pyridine-N-oxides / U. Engelhardt, B.M. Rapko, E.N. Duesler et al. // Polyhedron. – 1995. – V. 14, $N \ge 17-18$. – P. 2361–2369. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00061-V.

186. Synthesis, Stability and Structure of the Complex of Bismuth (III) with the Nitrogen-Donor Macrocycle 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane. The Role of the Lone Pair on Bismuth (III) and Lead (II) in Determining Coordination Geometry / R. Luckay, I. Cukrowski, J. Mashishi et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977. – $N \ge 5$. – P. 901–908. DOI: 10.1039/a605068i.

187. Cadmium (II), Bismuth (III), Lead (II) and Thallium (I) Crown Thioether Chemistry: Synthesis and Crystal Structures of $[(CdI_2)_2([24]aneS_8], [(BiCl_3)_2([24]aneS_8], Pb_2([28]aneS_8][ClO_4]_4 and [Tl([24]aneS_8] ([24]aneS_8 = 1,4,7,10,13,16,19,22-Octathiacyclotetracosane; ([28]aneS_8 = 1,4,8,11,15,18,22,25-octathiacyclotetracosine) / A.J. Blake, D. Fenske, W.-S. Li et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – No 23. – P. 3961–3968. DOI: 10.1039/a805137b.$

188. King, R.B. Möbius Aromaticity in Bipyramidal Rhodium-Centered Bismuth Cluster / R.B. King // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2003. – № 3. – P. 395–397. DOI: 10.1039/B211440M.

189. Bismuth Triple-Decker Phthalocyanine: Synthesis and Structure / J. Janczak, R. Kubiak, J. Richter et al. // Polyhedron. – 1999. – V. 18. – P. 2775–2780. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00185-0.

190. Polycyclic *bis*(amido) Cyclodiphosphazane Complexes of Antimony (III) and Bismuth (III): Syntheses, Molecular Structures and Solution Behaviour / D.I. Moser, I. Schranz, M.C. Gerrety et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – N_{2} 5. – P. 751–758. DOI: 10.1039/a807207h.

191. A Cationic, Four-Coordinate, Ten-Electron Bismuth (III) Complex: Synthesis and Structure of $[Ph_2Bi(HMPA)_2][BF_4]$ (HMPA = hexamethylphosphoramide) / C.J. Carmalt, N.C. Norman, A.G. Orpen, S.E. Stratford // J. Organometal. Chem. – 1993. – V. 460, No 2. – P. C22–C24. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83156-P.

192. Janczak, J. Mixed Valence, Tetradisordered Structure of Iodine-Doped Bismuth (III) Diphthalocyanine / J. Janczak, R. Kubiak, F. Hahn // Inorg. Chem. Acta. – 1998. – V. 281. – P. 195–200. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00185-6.

193. Kubiak, R. Crystal Structure of a Novel Bismuth Phthalocyanide-Bismuth Iodide Complex / R. Kubiak, K. Ejsmont // J. Mol. Struct. – 1999. – V. 474, N_{23} – P. 275–281. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00580-8.

194. Синтез и кристаллическая структура гексахлоровисмутата (III) аминогуанидиния (1+) / Р.Л. Давидович, В.Б. Логвинова, В.В. Ткачев и др. // Коорд. химия. – 1995. – Т. 21, № 11. – С. 819–823.

195. Jolas, J.L. Oligomerization and Oxide Formation in Bismuth Aryloxides: Synthesis, Characterization and Structures of $[NaBi(OC_6F_5)_4(THF)]_{\infty}$ and $[Na_4Bi_2(\mu_6-O)(OC_6F_5)_8(THF)_4 / J.L. Jolas, S. Hoppe, K.H. Whitmire // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – P. 3335–3340. DOI: 10.1021/ic961481j.$

196. Structure of a New Iodbismuthate: tetra(*n*-butyl) Ammonium 1,2;1,2;1,2;2,3'2,3;2,3-hexa- μ -iodo-1,1,1,3,3,3-hexaiodotribismuthate (III) (3:1) / U. Geiser U, E. Wade, H.H. Wang et al. // Acta Crystallogr. – 1990. – V. C46. – P. 1547–1549. DOI: 10.1107/S0108270190003006.

197. Farrugia, L.J. Bismuth (III) Thiolates: Syntheses and the Structures of a Neutral Thiolate and a Thiolato Anion / L.J. Farrugia, F.J. Lawlor, N.C. Norman // Polyhedron. – 1995. – V. 14, № 2. – P. 311-314. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00359-M.

198. DeGroot, M.W. Polynuclear Bismuth Selenolates: Rings en Route to Clusters / M.W. DeGroot, J.F. Corrigan // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – №8. – P. 1235–1236. DOI: 10.1039/b001417f.

199. Two Novel Polymeric Bismuth (III) Complexes with Dmit: Syntheses and Structures of ${[Et_4N]_2[Bi_2(dmit)_4]\cdot Et_2O]_n}$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) / T. Sheng, X. Wu, P. Lin et al. // Polyhedron. – 1999. – V. 18, No 7. – P. 1049–1054. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00392-1.

200. Synthesis and Properties of bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)bismuthate(1-) salts, [Q][Bi(dmit)₂]. Crystal Structure of [AsPh₄][Bi(dmit)₂]· ½ DMSO: Comparison of the Solid Structures of [Q][Bi(dmit)₂] and [Q][Sb(dmit)₂] / N.M. Comerlato, L.A.S. Costa, R.A. Howie et al. // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – No 5. – P. 415–421. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00643-4.

201. Реакции галогенидов тетра- и трифенилсурьмы с *бис* (аренсульфонатами) фенилвисмута. Образование нового 8-членного макроцикла, содержащего атомы Bi, O, S в кольце / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 923–930.

202. McCarthy, T. Synthesis in Molten Alkali Metal Polythiophosphate Fluxes. The New Quaternary Bismuth and Antimony Thiophosphates $ABiP_2S_7$ (A = K, Rb), $A_3M(PS_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; M = Sb, Bi), $Cs_3Bi_2(PS_4)_3$, and $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ / T. McCarthy, M.G. Kanatzidis // J. All. Comp. – 1996. – V. 236. – Nº 1–2. – P. 70–85. DOI: 10.1016/0925-8388(95)02161-2.

203. Реакции 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута с трииодидом висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 9. – С. 1576.

204. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов: $[(Ph_4BiO)_2S(O)C_6H_3Me_2-2,5]_2^+[Ph_4Bi_2I_6]^{2-}, [Ph_4Bi]^+[PhBi(C_5H_5N)I_3]^-, [Ph_4Sb]_4^+ \cdot [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_4Sb]_3^+[Bi_5I_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 925–934.

205. Фенилпиридинотрииодовисмат (III) тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – Т. 2. – С. 20.

206. Синтез и кристаллическая структура кристаллосольвата фенилтрииодовисмутата тетрафенилстибония с диметил-сульфоксидом [Ph₄Sb]₂⁺ [Ph₂BI₂I₆]²⁻·2Me₂S=O B.B. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 11. – С. 1821–1825.

207. Structural Studies on Phenylbismuth Halides and Halogenoanions / W. Clegg, R.J. Errington, G.A. Fisher et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992, № 12. – P. 1967–1975. DOI: 10.1039/DT9920001967.

208. James, S.C. Piridine Adducts of Arylbismuth (III) Halides / S.C. James, N.C. Norman, A.G. Orpen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999, № 16. – P. 2837–2843. DOI: 10.1039/A900823C.

209. Реакция бромида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) *о*-толилвисмута. Образование тетраядерного аниона [Bi₄Br₁₆]⁴⁻ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, М.В. Левчук и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 9. – С. 654–658.

210. Синтез и строение комплексов висмута [Ph₃MeP]₆⁺ [BiI₃Br₃]³⁻ [Bi₂I₆Br₃]³⁻· H₂O, [Ph₄Bi]⁴⁺ [Bi₄I₁₆]⁴⁻ · 2Me₂CO и [Ph₄Sb]₃⁺[Bi₅I₁₈]³⁻/ В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1847–1857.

211. Синтез и строение комплексов висмута $[Ph_3MeP]_2^+ [BiI_{3,5}Br_{1,5}(C_5H_5N)]^{2-} \cdot C_5H_5N$, $[Ph_4Bi]^{4+}$ $[Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_3(изо-Am)P]_4^+ [Bi_8I_{28}]^{4-} \cdot 2Me_2C=O$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69.

212. Синтез новых комплексов висмута [Ph₃MeP]₆[BiI₃Br₃][Bi₂I₆Br₃] · H₂O₂ и [Ph₃MeP]₆[BiI₃Br₃][Bi₂I₆Br₃] / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. хи-мии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1393–1394.

213. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов $[Ph_3MeP]_6^+$ $[BiI_5]^{2-}$ и $[Ph_3MeP]_6^+$ $[BiI_5 + C_5H_5N]^{2-} + C_5H_5N / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 468–472.$

214. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[Ph_4P]^+_2$ $[Hg_4I_{10}]^{2-}$ и $[Ph_4P]^+_2$ $[BiI_5(Me_2S=O)]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.

215. Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул–М / Р. Гиллеспи, И. Харгиттаи. – М.: Мир, 1992. – 296 с. Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. Е-mail: sharutin50@mail.ru.

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, кафедра экологии химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. Е-mail: mosunovatv@susu.ru

Поступила в редакцию 11 мая 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200301

SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION OF ARYL BISMUTH COMPOUNDS

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru T.V. Mosunova, mosunovatv@susu.ru South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

> On the basis of analysis of the literature published in the period from the end of the 20th century to the beginning of the 21st century, the methods of preparation, some reactions, structure features of organic bismuth compounds, as well as examples of their possible use, have been systematized and described. Over the past ten years, the number of works in the field of bismuth compounds has increased significantly, and their inclusion in this review would substantially enhance the scope of this article. However, some later references have still been included in the review due to their particular importance. In 1950–1952, the Nobel laureate G. Wittig first obtained pentaphenyl compounds of phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth and studied some of their reactions. Since then, few foreign researchers continued Wittig's studies in the field of reactivity of pentaphenyl bismuth since the synthesis experiment was quite complex, and its reproduction for many researchers seemed an impossible task. In 1974, one of the authors of the present article synthesized pentaphenyl bismuth for the first time in Russia and published a series of papers on its reactivity. Another Nobel laureate, D. Barton, drew attention to the published works. He was interested in the fascinating results obtained by Russian chemists. In the last years of his life, D. Barton concentrated his efforts in the direction of using organobismuth compounds in fine organic synthesis. A series of remarkable papers were published, the results of which allowed the chemist to be nominated for the second time for the title of Nobel laureate in chemistry, but this did not happen. Research on the reactivity of pentaphenyl bismuth and its derivatives is currently continued in Russia only at the South Ural State University. The following review covers the description of modern achievements in the field of synthesis methods, the study of the reactivity and structural features of bismuth compounds.

Keywords: aryl derivatives of bismuth, synthesis methods, structural features.

References

1. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Sharutin V.V. [A Study of the Reactions of Pentaphenylbismuth]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1975, vol. 225, no. 3, pp. 581–582. (in Russ.)

2. Wittig G., Clauß K., Pentaphenylwismut. Lieb. Ann, 1952, Bd 578, no. 1, pp. 136–146.

3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Derivatives of Tetraphenylbismuth(V): Ph₄BiCl, [Ph₄Bi·DMSO-*O*][PtBr₃·DMSO-*S*] и [Ph₄Bi]₂[PtCl₆]]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, (in press).

4. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Alvarez S., Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838, DOI: 10.1039/B801115J.

5. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. J. Phys. Chem. A., 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

6. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Phenyl Bismuth(V) Derivatives $Ph_3Bi[OC_6H_3(NO_2)_{2-2,5}]_2 \cdot 0.5PhH$, $Ph_4BiOC_6H_3(NO_2)_{2-2,5}$ and Ph4BiBr: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2020, vol. 65, no. 3, pp. 323–328. DOI: 10.31857/S0044457X20030125.

7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [The Study of Crystal Structures of Hydrosulphate of Tetraphenylbismuth, 2,4-Dinitrobenzenesulfonic of Tetraphenylbismuth and Adduct Nitrate Tetraphenylbismuth water]. *Russ. J. Struct. Chem.*, 2020, vol. 61, no. 5, pp. 775–782. (in Russ.)

8. Barton D.H.R., Finet J.P.. Gianotti C. Halley F. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part XI. Reactions with Sterically Hindered Phenols. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 14, pp. 4483–4494. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)86150–0.

9. D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell, Picon C. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 8. Phenylation and Oxidation of Alcohols by Tetraphenylbismuth Ester. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1987, vol. 1, pp. 251–259. DOI: 10.1039/P19870000251.

10. Barton D.H.R., Charpiot B., Dau E.T.H., Motherwell W.B., Pascard C., Picon C. Structural Studies of Crystalline Pentavalent Organobismuth Compounds. *Helv. Chim. Acta*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 586–599. DOI: 10.1002/hlca.19840670227.

11. Barton D.H.R., Blazejewski J.C., Charpiot B. Motherwell.W.B. Tetraphenylbismuth Monotrifluoroacetat; a New Rreagent for Regioselective Aryl Ether Formation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981, no. 10, pp. 503–504. DOI: 10.1039/C39810000503.

12. Hoppe S., Whitmire K.H. Synthesis and Structure of Pentavalent Bismuth (V) Alkoxides and Ligand Redistribution Equilibria in Solution. *Organometallics*, 1998, vol. 17, no. 7, pp. 1347–1354. DOI: 10.1021/om970760r.

13. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of 2,4,6-Tribromophenoxytetraphenylbismuth. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 31, no. 2, pp. 884–887. DOI: 10.1007/s11173-005-0009-2.

14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V. New Method of Synthesis of Tetraphenylbismuth Aroxides. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 2, pp. 310. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025525.32960.4c.

15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Tsiplukhina T.V. [A New Method for the Synthesis of Tetraphenylbismuth Aroxides]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2004, no. 1, pp. 28. (in Russ.).

16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Tsiplukhina T.V., Dorofeeva O.A. Synthesis and Structure of Aryl Bismuth Compounds. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie*. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2004, no. 1, pp. 16–25.

17. Abramovitch R.A., Barton D.H.R., Finet J.-P. Newer Methods of Arylation. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 11, pp. 3039–3071. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)85938–X.

18. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Blazejewski J.C., Charpiot B., Finet J.P., Lesten D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B., Stanforth S.P. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 2. The Phenylation of Phenols. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1985, no. 1, pp. 2657–2665. DOI: 10.1039/P19850002657.

19. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet J.-P. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part X. Studies on the Phenylation and Oxidation of Phenols. *Tetrahedron*, 1987, vol. 43, no. 2, pp. 323–332. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)89960–9.

20. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Gerasimenko A.V. Tetraphenylbismuth 2,4-Dimethylbenzenesulfonate: Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, pp. 317–321. DOI: 10.1023/A:1023619616897.

21. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Popov D.Yu. Synthesis and Crystal Structure of Tetraphenylbismuth Benzenesulfonate Hydrate and Tetraphenylbismuth 3,4-Dimethylbenzenesulfonate. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 7, pp. 468–473. DOI: 10.1023/A:1024722812183.

22. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. Insertion of SO_3 into the Bi–C Bond in Pentaphenylbismuth. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 153. DOI: 10.1023/A:1015382304377.

23. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Sstructures of Organoantimony and Organobismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. J. Coord. Chem., 2007, vol. 33, no. 3, pp. 168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037.

24. Senchurin V.S. Gold Complexes [Ph₄Bi][Au(CN)₂Hal₂] (Hal = Cl, Br). Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 50–58. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem190306.

25. Faraglia G., Graziani R., Volponi L. Phenylbismuth (III) and Triphenylbismuth (V) Complexes with Oxine Derivatives. The Crystal Structure of Chloro(2-methyl-8-quinolinolato)triphenylbismuth (V). *J. Organometal. Chem.*, 1983, vol. 253, no. 3, pp. 317–327. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99227-1.

26. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyanskiy N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut.* [Organoelemental Chemistry Methods. Antimony, Bismuth]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 483 p.

27. Ferguson G., Kaiwer B., Glidewell C., Smith S. High Metal Coordination Numbers in Group 15 Organometallics: Crystal Structures of Triphenylbismuthbis(trifluoroacetate) and Triphenylantimony*bis*-(trifluoroacetate). *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 419, no. 3, pp. 283–291. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80241-B.

28. Doak G.O., Long G.G., Kakar S.K., Freedman L.D. A Novel Method for the Formation of the Tetraphenylbismuthonium Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, no. 10, pp. 2342–2343. DOI: 10.1021/ja00962a062.

29. Beaumont R.E., Goel R.G. Organobismuth (V) Compounds. Part VII. Preparation Characterization, and Vibrational Spectra of Four- and Five- Coordinate Tetraphenylbismuth (V) Derivatives. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, no. 13, pp. 1394–1398. DOI: 10.1039/dt9730001394.

30. Goel R.G., Prassad H.S. Organobismuth(V) Compounds. Part II. Acetonyltriphenylbismuthon Perchlorate and Tetrafluoroborate. *J. Chem. Soc. A.*, 1971, no. 3, pp. 562–563. DOI: 10.1039/J19710000562.

31. Dahlmann J., Winsel K. Synthesis of Triorganoamidoarsenic, -Antimony and -Bismuth Halides *J. Prakt. Chem.*, 1979, vol. 321, no 3, pp. 370–378. DOI: 10.1002/prac.19793210304.

32. Ouchi A., Honda H., Kitazima S. The Synthesis and Properties of Some Alhylthioacetato and Arylthioacetato Derivatives of Triphenylantimony(V) and bismuth(V). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, pp. 2559–2561. DOI: 10.1016/0022-1902(75)80893-1.

33. Arnauld T., Barton D.H.R., Doris E. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. New Preparative Methods for Aryl Bismuth(V) Carboxylates and Sulfonates. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol. 38, no. 3, pp. 365–366. DOI: 10.1016/S0040-4039(96)02305-2.

34. Niyogi D.G., Singh S., Verma R.D. Reactions of Fluorinated Acid Anhydrides, $(CF_3CO_2)_2O$, $(CF_3SO_2)_2O$ and $(FSO_2)_2O$ with Organometallic Substrates of Group 15 (As, Sb and Bi). *J. Fluor. Chem.*, 1995, vol. 70, no. 2, pp. 237–240. DOI: 10.1016/0022-1139(94)03122-G.

35. Goel R.G., Prassad H.S. Organobismuth Compounds. III. Preparation and Infrared Spectra of Triphenylbismuth(V) Derivatives of Dibasic Acids. *Can. J. Chem.*, 1971, vol. 49, no. 15, pp. 2529–2532. DOI: 10.1139/v71-417.

36. Domagala M., Preut H., Huber F. *Bis*[2-furoato(1-)]triphenylbismuth(V). *Acta Cryst.*, 1988, vol. C44, pp. 830–832. DOI: 10.1107/S0108270188000563.

37. Ruther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi). Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, vol. 539, pp. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.

38. Barton D.H.R., Kitchin J.P., Motherwell W.B μ-Oxo-*bis*(Chlorotriphenylbismuth): a Mild Reagent for the Oxidation of the Hydroxy Group, Especially in Allylic Alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, no. 24, pp. 1099–1100. DOI: 10.1039/C39780001099.

39. Akiba K., Ohdoi K., Yamamoto Y. Synthesis and Halogenolysis of Stable Pentacoordinate Bismuth Compounds(10-Bi-5): Formation of 1-Chloro-1,1-Diaryl-3,3-*Bis*(Trifluoromethyl)-3*H*-2,1-Benzoxabismuth. *Tetrahedron Lett.*, 1988, vol. 29, no. 31, pp. 3817–3820. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)82123-1.

40. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Bolotova O.P., Kuzina V.I. [Thermolysis of Aryl Derivatives of Pentavalent Bismuth in the Presence of Triphenylarsine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 3, pp. 330–333. (in Russ.)

41 Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S., Deslippe C., Wang S. Organobismuth (III) and Organobismuth (V) Complexes Containing Pyridyl and Amino Functional Groups. Syntheses and Characterizations of BiAr₃ {Ar = $p-C_6H_4(NMe_2)$, $p-C_6H_4CH_2(NPr_2)$, $p-C_6H_4[CH_2 N(2-Py)_2]$ }; BiAr₃L₂, [BiAr₃Cl]₂O, [BiAr₄][PF₆] and [BiAr₄]₂[Ag₂Cl₄] {Ar = $p-C_6H_4(NMe_2)$ or $p-C_6H_4[CH_2 N(2-Py)_2]$ L= Cl, CH₃CO₂, CF₃CO₂}. *Organometallics*, 1996, vol. 15, no. 26, pp. 5613–5621. DOI: 10.1021/om960641w.

42. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Synthesis and Some Reactions of Deacylated Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1985, vol. 55, no. 1, pp. 73–80. (in Russ.)

43. Egorova I.V. Aril'nye Soedineniya Vismuta. Sintez, Stroenie, Primenenie: dis. ... d-ra khim. nauk [Aryl Compounds of Bismuth. Synthesis, Structure, Application: Doct. Sci. dis. (Chemistry)]. Nizhny Novgorod, 2008, 298 p.

44. Sharutin V.V., Egorova I.V., Kazakov M.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(2-Phenylaminobenzoate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1095–1098. DOI: 10.1134/S0036023609070171.

45. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(Phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.

46. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1565–1567. DOI: 10.1134/S0036023611100202.

47. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri-*m*-Tolylbismuth Dicarboxilates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 12, pp. 1470–1474. DOI: 10.1134/S003602361401015X.

48. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(pentachlorobenzoate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 6, pp. 558–560. DOI: 10.1134/S0036023614060199.

49. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Ya.R. *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxulates $[(C_6H_3(Br-2)(MeO-5)]_3Bi[OC(O)CHal_3]_2$ (Hal = F, Cl). Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 8, pp. 1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.

50. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Triarylbismuth Dicarboxylates $Ar_3Bi[OC(O)R]_2$, Ar = p-Tol, $R = CH_2Cl$; Ar = Ph, $R = C_6H_4OMe$ -2, CH=CHPh. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 196–200. DOI: 10.1134/S0036023619020189.

51. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylbismuth *Bis*(3,4-Dimethylbenzenesulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.

52. Sharutin V.V., Sharutina O.K. *Tris*(5-Bromo-2-Methoxyphenyl)Bismuth *Bis*(Benzenesulfonate Solvate with Toluene. Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 8, pp. 975–978. DOI: 10.1134/S0036023616080155.

53. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Triphenylbismuth Bis(2,4,6-Tribromophenoxide): Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 23–26. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000011637.87876.55.

54. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V., Ivanenko T.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Synthesis and Structure of Bis (2,6-Dibromo-4-Chlorophenoxy) Triphenylvismuth and Triphenylvismuth Dibromide]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 49, no. 9, pp. 1475–1480. (in Russ.)

55. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Diaroxides $Ph_3Bi(OAr)_2$, $Ar = C_6H_3(Br_2-2,4)$, $C_6H_2(Br_2-2,6)(NO_2-4)$, and $C_6H_2[(NO_2)3-2,4,6]$. J. Coord. Chem., 2007, vol. 33, no. 1, pp. 12–19. DOI: 10.1134/S1070328407010034.

56. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Egorova I.V., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaydullin A.T. [Synthesis and Structure of μ-oxo*bis*(4-Methylbenzenesulfonato Triphenylvismuth)]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 12, pp. 2000–2004. (in Russ.)

57. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Pavlushkina I.I., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis, Structure and Reactions of μ-Oxo*bis*(arenesulfonatotriarylbismuth). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 9, pp. 1359–1364. DOI:10.1007/s11176-005-0011-x.

58. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Ettenko E.N. Reactions of Triarylbismuth *Bis*(arenesulfonates). *Russ. J. Gen. Chem.* 2001, vol. 71, no. 8, pp. 1236–1237. DOI: 10.1023/A:1013216810752.

59. Goel G., Prasad S. Organobismuth Compounds. VIII. Far-I.R. and Raman Spectra of Triphenylbismuth (V) Derivatives: Ph₃BiX₂, Ph₃BiO and (Ph₃BiX)₂O. *Spectrochim. Acta. Part 32A*, 1976, pp. 569–573.

60. Rüther R., Huber F., Preut H. μ -Oxo-*bis*(triorganoantimon- und bismutsulfonate). Kristallstruktur von {[(CH₃)₃SbOH₂]₂O}(O₃SC₆H₅)₂. *J. Organometal. Chem.*, 1988, vol. 342, no. 2, pp. 185–200. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7.

61. Zakharov L.N., Sharutin V.V., Osanova N.A. [Steric Effects in the Molecules of Five Covalent Compounds of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth]. *Uchenye zapiski GSU*. [Scholarly Notes of Gorky state University], 1984, pp. 59–62. (in Russ.)

62. Batsanov S.S. [The Atomic Radii of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

63. Suzuki H., Ikegami T., Matano Y., Azuma N. Unexpected Formation of Triarylbismuth Diformates in the Oxidation of Triarylbismuthines with Ozone at Low Temperatures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 1993, no. 20, pp. 2411–2415. DOI: 10.1039/P19930002411.

64. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Egorova I.V., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Reaction of Triphenylbismuth *Bis*(arenesulfonates) with Triphenylstibine. Russ. J. Gen. Chem., 2001, vol. 71, no. 1, pp. 79-82. DOI: 10.1023/A:1012385524010.

65. Finet J.-P. Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds. Oxford: Pergamon Press, 1998, vol. 18, 308 p.

66. Suzuki H., Matano Yo. Organobismuth Chemistry. - New York .: Elsevier, 2001, 637 p.

67. Freedman L.D., Doak G.O. Preparation, Reaction and Physical Properties of Organobismuth Compound. *Chem. Rev.*, 1982, vol. 82, no. 1, pp. 15–57. DOI: 10.1021/cr00047a002.

68. Elliott G.I., Konopelski J.P. Arylation with Organolead and Organobismuth Reagents. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, no. 27, pp. 5683–5705. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4.

69. Barton D.H.R., Blazeyewski J.C., Charpiot B., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Comparative Arylation Reactions with Pentaphenylbismuth and Triphenylbismuth Carbonate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, no. 17, pp. 827–829. DOI: 10.1039/C39800000827.

70. Barton D.H.R., Kitchin J.P., Lester D.J. Motherwell W.B., Papoula M.T.B., Functional Group Oxidation by Pentavalent Organobismuth Reagents. *Tetrahedron*, 1981, vol. 37, no. 1, pp. 73–79. DOI: 10.1016/0040-4020(81)85042-9.

71. Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Oxidation of Organic Substrates by Pentavalent Organobismuth Reagents. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, no. 16, pp. 705–707. DOI: 10.1039/C39790000705.

72. Atwal K.S., Sahoo S.P., Tsai T.Y.R., Wiesner K. On Cardiactive Steroids. VI. The Syntesis of 17λ-Methyl Cardenolides. *Heterocycles*, 1982, vol. 19, no. 4, pp. 641–646. DOI: 10.3987/R-1982-04-0641.

73. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet J.-P. Motherwell W.B. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part VI. Comparative Migratory Aptitudes of Aryl Groups in the Arylation of Phenols and Enols by Pentavalent Bismuth Reagents. *Tetrahedron*, 1986, vol. 42, no. 12, pp. 3111–3122. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87378-6.

74. Barton D.H.R., Finet J.-P., Gianotti C., Halley, F. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 7. The Possible Role of Radical Mechanisms in the Phenylation Process for Bismuth (V),

and Related Lead (IV), Iodine (III) and Antimony (V) Reagents. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1987, vol. 1, pp. 241–249. DOI: 10.1039/P19870000241.

75. Dodonov V.A., Brilkina T.G., Gushchin A.V. [The Oxidation of Primary and Secondary Alcohols with Diacetate of Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1981, vol. 51, no. 10, p. 2380. (in Russ.)

76. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Grishin D.F., Brilkina T.G. [Reaction Dialkoxy of Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*. 1984, vol. 54, no. 1, pp. 100–103. (in Russ.)

77. Dodonov V.A., Zinov'eva T.I., Osadchaya I.N. [Di (*tret*-butyl-peroxy) triphenylbismuth as an Oxidizing Agent for Alcohols and Aromatic Hydrocarbons]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1988, vol. 58, no. 3, pp. 712–715. (in Russ.)

78. Dodonov V.A., Zaburdaeva E.A., Dolganova N.V., Stepovik L.P., Zinov'eva T.I. [Oxidative Carbonylation (Ketonization) of Methylene Groups in Dibenzyl Under the Action of Aluminum and Bismuth-Organic Peroxide Derivatives]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 6. pp. 988–992. (in Russ.)

79. Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Observation on the Cleavage of the Bismuth-carbon Bond in Bi^V Compounds: a New Arylation Reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, no. 5, pp. 246–247. DOI: 10.1039/C39800000246.

80. Barton D.H.R., Papoula T.B., Guilhem J., Motherwell W.B., Pascard C., Dau E.T.H. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Some Hindered Polyphenylated Ketones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, no. 13, pp. 732–734. DOI: 10.1039/C39820000732.

81. Barton D.H.R., Blazejewski J.C., Charpiot B., Finet J.P., Motherwell W.B., Papoula T.B., Stanforth S.P. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 3. Phenylation of Enols and of Enolate and other Anions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1985, vol. 1, pp. 2667–2675. DOI: 10.1039/P19850002667.

82. Barton D.H.R., Charpiot B., Ingold K.U., Johnston L.J., Motherwell W.B., Scaiano J.C., Stanforth S.P. Direct Observation and Chemistry of Biradicals from Photochemical Decarbonylation of α -Phenylated Cycloalkanones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, no. 12. pp. 3607–3611. DOI: 10.1021/ja00298a034.

83. Barton D.H.R., Charpiot B., Motherwell W.B. Regiospecific Arylation by Asid/Base Controlled Reactions of Tetraphenylbismuth Esters. *Tetrahedron Lett.*, 1982, vol. 23, no. 33. pp. 3365–3368. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87616-9.

84. Thieffry A. David S., Clycol-Cleavage Reagents Also Act on Stannylene Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 1981, vol. 22, no. 30. pp. 2885–2888. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81777-9.

85. David S., Thieffry A. Selective Phenylation in Mild Conditions of one Hydroxy Group in Glycols with Triphenylbismuth Diacetate: a New Specific Glycol Reaction. *Tetrahedron Lett.*, 1981, vol. 22, no. 50, pp. 5063–5066. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)92420-7.

86. David S., Thieffry A. Conversion of One Hydroxy Group in a Diol to a Phenyl Ether with Triphenylbismuth Diacetate, a New Glycol Reaction Showing Strong Axial Preference in Six-Membered Rings. J. Org. Chem., 1983, vol. 48, no. 4, pp. 441–442. DOI: 10.1021/jo00152a007.

87. Barton D.H.R., Finet J.-P., Pichon C. The Catalytic Effect of Copper Ions in the Phenylation Reaction of David and Thieffry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, vol. 48, no. 1, pp. 65–66. DOI: 10.1039/C39860000065.

88. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Soft Generirovanie Primary and Secondary Alcohols by Triphenylbismuth Diacetate in the Presence of Copper Salts]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1984, vol. 54, no. 9, pp. 2157–2158. (in Russ.)

89. Dodonov V.A., Gushchin A.V. Triphenylbismuth Diacylates as Novel Reagents for Fine Organic Synthesis. *Russ. Chem. Bull.*, 1993, vol. 42, no. 12, pp. 1955–1959. DOI: 10.1007/BF00698873.

90. Brands K.M.J., Dolling U.-H., Jobson R.B., Marchesini G., Reamer R.A., Williams J.M. Mild Aryl Ether Formation in the Semisynthesis of the Novel Macrolide Immunosuppressant L-732,531. *J. Org. Chem.*, 1998, vol. 63, no. 19, pp. 6721–6726. DOI: 10.1021/jo980451q.

91. Sinclair P.J., Wong F., Wyvratt M., Staruch M.J., Dumont F. Preparation and *in Vitro* Activity of Aryl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolides Ascomycin and L-

683,742. Bioorg. Med. Chem. Lett., 1995, vol. 5, no. 10, pp. 1035–1038. DOI: 10.1016/0960-894X(95)00161-L.

92. Sinclair P.J., Wong F., Staruch M.J., Wiederrecht G., Parsons W.H., Dumont F., Wyvratt M. Preparation and *in Vitro* Activities of Naphthyl and Indolyl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolide Ascomycin. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, vol. 6, no. 18, pp. 2193–2196. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00398-8.

93. Sheppard G.S. Copper(II) Pivalate/Oxone: an Improved Promoter System for Aryl Transfer via Organo-bismuth Reagents. *Synlett*, 1999, no. 8, pp. 1207–1210. DOI: 10.1055/s-1999-2816.

94. Pietri S., Liebgott T., Finet J.P., Culcasi M., Billottet L., Bernard-Henriet C. Synthesis and Biological Studies of a New Ginkgolide C Derivative: Evidence that the Cardioprotective Effect of Ginkgolides is Unrelated to PAF Inhibition. *Drug Dev. Res.*, 2001, vol. 54, no. 4. pp. 191–201. DOI: 10.1002/ddr.10029.

95. Lubinkowski J.J., McEwen W.E. Reactions of Diarylbromonium Salts with Sodium alkoxides. *Tetrahedron Lett.*, 1972, vol. 13, no. 47, pp. 4817–4820. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94437-5.

96. Beringer F.M., Brier1ey A., Drexler M., Gindler E.M., Lumpkin C.C. Diaryliodonium Salts. II. The Phenylation of Organic and Inorganic Bases. J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, no. 11, pp. 2708–2712. DOI: 10.1021/ja01107a047.

97. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Catalytic Phenylation of Primary and Secondary Amines with Triphenylvismuth Diacetate in the Presence of Copper]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1985, vol. 55, no. 2, pp. 466–467. (in Russ.)

98. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Metallic Copper Catalysis of N-Arylation of Amines by Triarylbismuth Diacylates. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol. 27, no. 31. pp. 3615–3618. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84863-7.

99. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Catalysed O-Phenylation of Phenols and Enols by Pentavalent Organobismuth Compounds. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol. 27, no. 31, pp. 3619–3622. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84864-9.

100. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Catalysed Henylation of Indoles by Triphenylbismuth Bistrifluoroacetate. *Tetrahedron Lett.*, 1988, vol. 29, no. 10, pp. 1115–1118. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)86664-2.

101. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J.X. *N*-phenylation of Amino Asid Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 1989, vol. 30, no. 8, pp. 937–940. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95284-5.

102. Heck R.F. The Arylation of Allylic Alcohols with Organopalladium Compounds. A New Synthesis of 3-Aryl Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5526–5531. DOI: 10.1021/ja01022a035.

103. Heck R.F. Allylation of Aromatic Compounds with Organopalladium Salts. J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5531–5534. DOI: 10.1021/ja01022a036.

104. Heck R.F. The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5535–5538. DOI: 10.1021/ja01022a037.

105. Heck R.F. Aromatic Haloethylation with Palladium and Copper Halides. J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5538–5542. DOI: 10.1021/ja01022a038.

106. Heck R.F. The Addition of Alkyl- and Arylpalladium Chlorides to Conjugated Dienes. J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5542–5546. DOI: 10.1021/ja01022a039.

107. Gushchin A.V. Poluchenie Organicheskikh Proizvodnykh Sur'my (V), Vismuta (V) i Primenenie Ikh v Organicheskom Sinteze. Dokt. Diss. [Obtaining Organic Derivatives of Antimony (V), Bismuth (V) and Their Use in Organic Synthesis: Doct. Sci. Dis.]. Nizhniy Novgorod, 1998, 283 p.

108. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. Phenyl Derivatives of Antimony(III, V) and Bismuth(III, V) in the Presence of Palladium Salts, as C-Phenylating Agents for Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, pp. 1571–1575. DOI: 10.1023/A:1023335617165.

109. Gushchin A.V., Malysheva Y.B., Kosov D.Y., Sharutin V.V. Palladium-catalyzed Reaction of Some Triphenylbismuth(V) Sulfonates and Phenolates with Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, pp. 1249–1252. DOI: 10.1134/S1070363206080135.

110. Gushchin A.V., Malysheva Y.B., Kosov D.Y., Sharutin V.V. Palladium-catalyzed Coupling of Tetraphenylbismuth(V) Derivatives with Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, pp. 1253–1255. DOI: 10.1134/S1070363206080147.

111. Malysheva Y.B., Moiseev D.V., Gushchin A.V., Dodonov V.A. Palladium-Catalyzed C-Phenylation of Methyl Acrylate with Triphenylbismuth Dicarboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2005, vol. 75 pp. 1766–1770. DOI: 10.1007/s11176-005-0507-4.

112. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Salts Catalysis of *N*-phenylation of Amines by Trivalent Organobismuth Compounds. *Tetrahedron Lett.*, 1987, vol. 28, no. 8, pp. 887–890. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81015-7.

113. Barton D.H.R., Motherwell W.B., Stobic A. A Catalic Method for *A*-glycol Cleavage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, pp. 1232–1233. DOI: 10.1039/C39810001232.

114. Barton D.H.R., Finet J.P., Motherwell W.B. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part IX. Cleavage Reactions of A-glycols. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, vol. 42, no. 20, pp. 5627–5636. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88167-9.

115. Wada M., Miyake S., Hayashi S., Ohba H., Nobuki S., Hayase S., Erabi T. Reactions of Tris(2,6-Dimethoxyphenyl)Stibine and *Tris*(2,6-Dimethoxy-phenyl)Bismuthine and Their Derivatives. *J. Organometal. Chem.*, 1996, vol. 507, no. 1, pp. 53–63. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05716-3.

116. Li X.-W., Lorberth J., Massa W., Wocadlo S. Synthesis and Characterization of Arylbismuth Compounds Using 2,4,6-Triphenylphenyl as a Bulky Ligand. *J. Organometal. Chem.*, 1995, no. 1, pp. 141–147. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05011-Y.

117. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N. [Molecular and Crystal Structure of Tricimanthrenyl Bismuth (DTM) 3Bi]. *J. Coord. Chem.*, 1980, no. 5, pp. 805–806. (in Russ.)

118. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. [Crystal and Molecular Structure of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl) Bismuth]. *Butlerovskie Soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2011, no. 14, pp. 43–46. (in Russ.)

119. Wada M., Natsume S., Suzuki S., Uo A., Nakamura M., Hayase S., Erabi T. Two-step Synthesis of Triarylmetals (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6-dimethoxybenzenethiol. *J. Organometal. Chem.*, 1997, vol. 485, no. 2, pp. 223–227. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00421-X.

120. Normann D., Turra W. The Preparations and Properties of *Tris*(Perfluoroorgano)Bismuth Twostep Synthesis of Triarylmetals (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6dimethoxybenzenethiol Compound $Bi(R_f)_3$ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_4F_7$, $n-C_6F_{13}$, $n-C_8F_{17}$, C_6F_5). *J. Organometal. Chem.*, 1987, vol. 334, no. 3, pp. 323–328. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80094-3.

121. Pasenok S., Naumann D., Turra W. Diphenyl(trifluoromethyl)bismuth and Phenylbis(trifluoromethyl)bismuth – New Organoperfluoroalkyl Derivatives of Trivalent Bismuth. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 417, no. 3, pp. C47–C49. DOI: 0022–328X(91)80204-W.

122. Terry K.W., Su K., Tilley T.D., Rheingold A.L. Alkoxy(siloxy) Complexes of Tin, Lead and Bismuth. *Polyhedron*, 1998, vol. 17, no. 5–6, pp. 891–897. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00260-X.

123. Hanna T.A., Keitany G., Ibarra C., Sommer R.D., Rheingold A.L. Synthesis and Crystal Structure of a Three-coordinate Bismuth Alkoxide with Bismuth β -phenyl Secondary Interactions Bi(OCPh₃)₃. *Polyhedron*, 2001, vol. 20, pp. 2451–2455. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00857-9.

124. Whitmire K.H., Roesky H.W., Brooker S. C-F Bond Activation in the Reaction of BiCl₃ with Sodium 2,4,6-*Tris*(trifluoromethyl)phenoxide. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 402 no. 1, pp. C4–C7. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80091-W.

125. Breunig H.J., Ghesner I., Lork E. Syntheses and Structures of $(R_2Bi)_2E$ (E = S, Te) and *Cyclo*-(RSbSe)₂[W(CO)₅]₂ [R = CH(SiMe₃)₂]. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 664, no. 1, pp. 130–135. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01973-3.

126. Lorberth J., Massa W., Wocaldo S., Sarraje I., Shin S.-H., Li X.-W. Synthesis and Crystal Structure of E.O.Fischer's "Red Crystalline Modification of Tris-cyclopentadienylbismuth (¹h-C₅H₅)₃Bi". *J. Organometal. Chem.*, 1995, vol. 485, no. 1, pp. 149–152. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05012-Z.

127. Ashe A.J., Kampf J.W., Puranik D.B. Manganese Carbonyl Complexes of 2,5dimethylbismolyl. The Crystal and Molecular Structure of $(\eta^{1}-2,5-dimethylbismolyl)$ Manganese Pentacarbonyl. J. Organometal. Chem., 1993, vol. 447, no. 2, pp. 197–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)80238-7.

128. Holmes N.J., Levason W., Webster M. Triphenylbismuthine Complexes of Group 6 Metal Carbonyls: X-ray Crystal Structures of $[M(CO)_5(BiPh_3)]$ (M = Mo or W). J. Organometal. Chem., 1997, vol. 545–546, pp. 111–115. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00236-2.

129. Troyanov S.I., Pisarevsky A.P. Crystal and Molecular Structure of Bismuth (III) 2,2dimetylpropanoate. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, pp. 335–336. DOI: 10.1039/C39930000335.

130. Peach M.E., Waddington, T.C. Liquidhydrogen Chloride as Ionizing Solvent. Part III. Solubilities and Reactions of Some Derivatives of Groyps IV, V and VI. J. Chem. Soc., 1961, no. 3, pp. 1238–1245. DOI: 10.1039/jr9610001238.

131. Peach M.E. Liguidhydrogen Bromide Solvent System: Reaction of Group V Derivatives. J. Inorg. Nucl. Chem., 1997, vol. 39, no. 4, pp. 565–567. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80566-6.

132. Deacon G.B., Jackson W.R., Pfeiffer J. M. The Preparation and Reactivity of Arylbismuth(III) Dicarboxylates and Diarylbismuth(III) Carboxylates, *Aust. J. Chem.*, vol. 37, pp. 527–535. DOI: 10.1071/CH9840527.

133. Anishchenko N.I., Panov E.M., Syutkina O.P., Kocheshkov K.A. [Bismuth Triacylates]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1979, vol. 49, no. 6, pp. 1185–1187. (in Russ.)

134. Troyanov S.I., Pisarevskiy A.P. [Crystal Structure of Bi(O₂CCH₃)₃]. J. Coord. Chem., 1991, vol. 17, no. 7, pp. 909–913. (in Russ.)

135. Geogiades A., Latscha H.P. Reactions of Triphenylbismuthan with Aliphatic Dicarbonic Acids. *Ztschr. Naturforsch. B*, 1980, vol. 35, pp. 1000–1001.

136. Koton M.M. [The Interaction of Aromatic Compounds of Tin, Lead and Bismuth with Phenols]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1947, vol. 17, no. 7, pp. 1307–1308. (in Russ.)

137. Koton M.M., Moskvina E.P., Florinskiy F.S. [Reactions of Organometallic Compounds with Phenols]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1949, vol. 19, no. 9, pp. 1675–1678. (in Russ.)

138. Gilman H., Yale H.L. The Products of the Cleavage of Triarylbismuth Derivatives by-SH-Containing Compounds. J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, no. 6, pp. 2880–2881. DOI: 10.1021/ja01150a134.

139. Praeckel U., Huber F. Preparation and Characterization of Monoorganobismuth (III) Derivatives of Mercaptocarbonic Acids. *Ztschr. Naturforsch. B.*, 1981, vol. 36, pp. 70–73.

140. Andrews P.C., Deacon G.B., Jackson W.R., Maguire M., Scott N.M., Skelton B.W., White A.H. Solvent-free Synthesis of Bismuth Thiolates and Carboxylates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, pp. 4634–4638. DOI: 10.1039/b209347b.

141. Rae A.D., Gainsford G.J., Kemmitt T. Disordered Structure of Polymeric Bismyth Tribenzoate [Bi(C₆H₅COO)₃]. *Acta Crystallogr.*, 1998, vol. B54, pp. 438–442. DOI: 10.1107/S0108768197017862.

142. Armelao L., Bandoli G., Casarin M., Depaoli G., Tondello E., Vittadini A. Synthesis, X-ray Structure and Bonding of *Tris*(2,2,-6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) bismuth (III). *Inorg. Chim. Acta.*, 1998, vol. 275–276, pp. 340–348. DOI: 10.1016/S0020-1693(97)06105-7.

143. Picot A., Repichet S., Le Roux C., Dubac J., Roques N. Bismuth (III) *Bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide. *J. Fluor. Chem.*, 2002, vol. 116, pp. 129–134. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00122-7.

144. Solomakhina F.Kh. The Reaction of Triphenylbismuth with Some Metal Chlorides and Mercury, *Trudy Tashkent. Farm. Inst.*, 1957, vol. 55, no. 1, pp. 321–333.

145. Manulkin Z.M., Tatarenko A.N. [To the Question of Radical Cleavage in Organometallic Compounds], *Russ. J. Gen. Chem.*, 1951, vol. 21, no. 1, pp. 93–98. (in Russ.)

146. Postel M., Dunach E. Bismuth Derivatives for Oxidation of Organic Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, vol. 155, no. 1, pp. 127–144. DOI: 10.1016/0010-8545(96)90179-4.

147. Solomakhina F.Kh. Reaction of Triphenylbismuth with Chlorides and Silver Nitrate. *Trudy Tashkent. Farm. Inst.*, 1960, vol. 2, pp. 317–325.

148. Koton M.M. [Reactions of Trimethylamine Hydrochloride with Organometallic Compounds], *Russ. J. Gen. Chem.*, 1948, vol. 18, no. 5, pp. 937. (in Russ.)

149. Sheikn, S. I. A., Patel M. S., Smith B.C., Waller C.B. J. Reaction of Triarylderivatives of Group 5 Wint Selenium Dioxide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, no. 7, pp. 641–644. DOI: 10.1039/DT9770000641.

150. Deacon G.B., Fallon G.D., Felder P. W. The Formation of Bismuth-Carbon Bonds by Sulphur Dioxide Elimination. *J. Organometal. Chem.*, 1971, vol. 26, pp. C10–C12. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80581-1.

151. Deacon G.B., Felder P. W., Domagala M., Huber F., Ruther R. Synthesis of Arylbismuth (III) Sulfonates from Triarilbismuth Compounds and Arenesulfonic Acids or Sulfur Trioxid. *Inorg. Chim. Acta.*, 1986, vol. 113, no. 1, pp. 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.

152. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Nasonova N.V., Bliznyuk T.N., Belsky V.K. [Diphenylbismuth Arenesulfonates. Synthesis and Structure]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 5, pp. 737–739.

153. Labrouillere M., Le Roux C., Gaspard H., Laporterie A., Dubac J., Desmurs J.R. [An Efficient Method for the Preparation of Bismuth (III) Trifluoromethanesulfonat]. *Tetrahedron Lett.*, 1999, vol. 40, no. 2. pp. 285–286. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02397-1

154 Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Adonin N.A., Starichenko V.F. [Synthesis and Structure of Bismuth*Tris*(3-Methylbenzoate) [Bi($O_2CC_6H_4CH_3-3$)_3]_ ∞ and Phenylbismuth*Bis*(3,4,5-Trifluorobenzoate) [PhBi(μ - $O_2CC_6H_2F_3-3,4,5$)($O_2CC_6H_2F_3-3,4,5$)]_2]. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, pp. 309–313. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000025998.92519.0.

155. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V Tetranuclear Bismuth Complex $Bi_4(O)_2(O_2CC_6H_2F_3-3,4,5,)_8 \cdot 2\eta^6-C_6H_5Me$: Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 12, pp. 838–844. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000008395.98029.6c.

156. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Tetranuclear Bismuth Complexes $Bi_4(O)_2(O_2CC_6H_2F_3-3,4,5)_8 \cdot 2C_6H_6$ and $Bi_4(O)_2(O_2CC_6H_2F_3-3,4,5)_8 \cdot 2C_6H_4Me_2-1,4$: Synthesis and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 1, pp. 2–8. DOI: 10.1007/PL00022074.

157. Tolman C.A. Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects. J. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, no. 10, pp. 2956–2965. DOI: 10.1021/ja00713a007.

158. Zakharov L.N., Domrachev G.A., Struchkov Y.T. Structural Aspect of the Thermal Stability of Organometallic Compounds. *J. Struct. Chem.*, 1983, vol. 24, no. 3, pp. 392–399. DOI: 10.1007/BF00747800.

159. Egorova I.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A. [Reactions of Triphenylbismuth with Carboxylic Acids]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2005, vol. 7. pp. 47–48. (in Russ.)

160. Egorova I.V., Sharutin V.V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A. Synthesis and Structure of Phenylbismuth *Bis*(chloroacetate). *J. Coord. Chem.*, 2006, vol. 32, no. 5. pp. 321–324. DOI: 10.1134/S1070328406050022.

161. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Senchurin V.S., Zakharova A.N., Belsky V.K. [Synthesis and Structure of Tetraphenylbismuth Aarenesulfonates]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 9. pp. 1470–1473.

162. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Kharsika A.N., Lodochnikova O.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylbismuth Arenesulfonate. *Chem. Bull.*, 1999, V. 48. pp. 2325–2329. DOI: 10.1007/BF02498282.

163. Sharutina O.K. Aril'nye Soedineniya Sur'my (V). Sintez, Stroenie, Reaktsionnaya Sposobnost': dis. ... d-ra khim. nauk [Aryl Compounds of Antimony (V). Synthesis, Structure, Reactivity: Doct. Sci. dis.]. Irkutsk, 2001, 287 p.

164. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V.[Synthesis and Structure of Tetraphenylbismuth Sulfonates]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2003, no. 2, pp. 13–17. (in Russ.)

165. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Panova L.P. [Reactions of Pentaphenylbismuth and Antimony with Organoelement Compounds Ph_3EX_2 (E = Sb, Bi; X = F, Cl, Br, NO₃)]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1998, Vol. 68, no. 2, pp. 345–346. (in Russ.)

166. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Ivanenko T.K. [Arylation of Aryl- and Diarylbismuth Arenesulfonates with Pentaarylantimony]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2002, Vol. 72, pp. 1925–1926. DOI: 10.1023/A:1023463212564. (in Russ.)

167. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Petrov B.I. [Phenylation of Organic Derivatives of Mercury, Silicon, Tin, and Bismuth with Pentaphenylantimony and Pentaphenylphosphorus]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, pp. 202–203. DOI: 10.1023/A:1024731719528. (in Russ.)

168. Hodge P., James S.C., Norman N.C. Orgen A.G. Neutral and Anionic Aryloxy Halides of Bismuth (III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, pp. 4049–4054. DOI: 10.1039/a806647g.

169. Genge R.J., Levanson W., Reid G. Bismuth(III) Thioether Chemistry: the Synthesis and Structure of $[Bi_4Cl_{12}(MeSCH_2CH_2CH_2SMe)_4]_n \cdot nH_2O$, a Highly Unusual Network Involving Bi_4Cl_4 Rings and Bridging Dithioether Ligands. *Chem. Commun.*, 1998, pp. 2159–2160. DOI: 10.1039/A805674I.

170. Parola S., Papiernik R., Hubert-Pfalzgraf L.G., Jagner S., Hakansson M. The Quest for Mixedmetal Oxide Precursors Based on Bismuth: Synthesis and Molecular Structure of $BiTi_2(\mu-O)(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_5$ and $[Bi_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_2(\eta^2-acac)_2]_{\infty}$ (acac = acetylacetone)]. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, pp. 4631–4635. DOI: 10.1039/a705365g.

171. Lu S.-F., Huang J.-Q., Wu Q.-J, Huang X.-Y., Wu D.-X., Zheng Y., Rong-Min Yu R.-M. The Synthesis and Structural Characterization of a Novel Bi–Mo Double Cubane Cluster Coupled by Two Bridging Oxygen Atoms { $[Mo_3 (BiI_3)OS_3 (\mu-OAc)_2 (py)_3]_2 (\mu-O)_2$ } ·2 (H₂O)]. *Polyhedron*, 1998, vol. 18, no. 1–2, pp. 281–287. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00296-4.

172. Farrugia L.J., Carmalt C.J., Norman N.C. Syntheses and X-ray Crystal Structures of the Bismuth (III) Thiocyanate and Selenocyanate Complexes $[K_3(dmpu)_4][Bi(SCN)_6]$ and $[K_3(dmpu)_4][Bi(SeCN)_6]$ (dmpu = N,N'-dimethylpropylene urea). *Inorg. Chem. Acta.*, 1996, vol. 248, pp. 263–266. DOI: 10.1016/0020-1693(95)05017-5.

173. Sieron L., Bukowska-Strzyzewska M., Cyganski A., Turek A. X-ray Crystal Structures of $Cs_2K[Bi(C_2H_2N_2S_3)(SCN)_3]$ (1) and $Cs_2K[Bi(SeCN)_6]$ (2). An Unusual Pentagonal-pyramidal Coordination of Bi^{III} in (1). *Polyhedron*, 1996, vol. 15, no. 22, pp. 3923–3931. DOI: 10.1016/0277-5387(96)00148-9.

174. Turel I., Leban I., Bukovec N. Crystal Structure and Characterization of the Bismuth (III) Compound with Quinolone Family Member (Ciprofloxacin). Antibacterial Study. *J. Inorg. Biochem.*, 1997, pp. 241–245. DOI: 10.1016/S0162-0134(96)00218-8.

175. Williams D.J., Carter T., Fahn K.L., Van Derveer D. Main Group Metal Halide Complexes with Sterically Hindered Thioureas XV. The Crystal and Molecular Structures of Two Unique Monomeric Bismuth (III) Thiocyanate Complexes with 1,3-dimetyl-2(3*H*)-imidazolethione. *Inorg. Chem. Acta.*, 1995, vol. 228, pp. 69–72. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04314-L.

176. Asato E., Akamine Y., Nukada R., Mikuriya M., Deguchi S., Yokota Y. Bismuth 2mercaptoethonol Complexes: Structural Characterization, Antibactericidal Activity Toward Helicobacter Pylory and Inhibitory Effect Toward H. Pylory-produced Urease. *J. Inorg. Biochem.*, 1997, vol. 67, no. 1–4, pp. 146. DOI: 10.1016/S0162-0134(97)80024-4.

177. Genge A.R., Hill N.J., Levanson W., Reid G. Synthesis and Properties of Antimony (III) and Bismuth (III) Halide Complexes of Diphosphines and Diarsines. Crystal Structures of $Bi_2I_6[o-C_6H_4(AsPh_2)_2]_2$, $Sb_2Br_6[o-C_6H_4(PPh_2)_2]_2$, $Sb_2Cl_6[o-C_6H_4(AsPh_2)_2]_2$ and $BiCl_3\{o-C_6H_4[P(O)Ph_2]_2\}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, pp. 1007–1012. DOI: 10.1039/b010179f.

178. Willey G.R., Daly L.T., Rudd M.D., Drew M.G.B. Azamacrocyclic Complexation of Bismuth (III): Formation and Structure of fac-(BiCl₃(Me₃[9]aneN₃) where Me₃[9]aneN₃ = 1.4.7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononane. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 2, pp. 315–318. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00348-I.

179. Yim H.W., Lam K.C., Rheingold A.L., Rabinovich D. Bismuth (III) Thioether Chemistry: Synthesis and Structure of Coordination Polymer Derived from BiCl₃ and MeSi(CH₂SMe)₃. *Polyhedron*, 2000, vol. 19, pp. 849–853. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00328-4.

180. Michaudet L., Richard P., Boitrel B. Synthesis and Structure of an Unprecedented Bismuth Porphyrin. *Chem. Commun.*, 2000, no. 17, pp. 1589–1590. DOI: 10.1039/B004394J.

181. Boitrel B., Halime Z., Michaudet L., Lachkar M., Toupet L. Structural. Characterization of the First Mononuclear Bismuth Porphyrin. *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2670–2671. DOI: 10.1039/B309615G.

182. Boitrel B., Breede M., Brothers P.J., Hodgson M., Michaudet L., Rickard N., Al Salim N. Bismuth Porphyrin Complexes: Synthesis and Structural Studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003. pp. 1803–1807. DOI: 10.1039/B210318D.

183. Boyle T.J., Pedrotty D.M., Scott B., Ziller J.W. Bismuth (III) Coordination Compounds. Synthesis, Characterization and X-ray Structures of $[Bi(Cl)(-Cl)(THF)_2]$, $Bi(O_2CMe)_3(Solv = py, x = 2 or MeIm, x = 4)$ and $[Bi(-OCH_2CMe_3)(OCH_2CMe_3)_2(Solv)]_2$ (Solv – HOCH₂CMe₃ or py)]. *Polyhedron*, 1998, vol. 17, no. 11–12. pp. 1959–1974. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00485-3.

184. Niu D.-Z., Mu L.L., Yu S.Z., Chen J.T. Synthesis and Crystal Structure of $Bi(mpo)_3$ (Hmpo = 2-mercaptopyridine N-oxide). *J. Chem. Cryst.*, 2003, vol. 33, no. 1. pp. 27–31. DOI: 10.1023/A:1021395615863.

185. Engelhardt U., Rapko B.M., Duesler E.N., Frutos D., Paine R.T., Smith P.H. Synthesis and Molecular Structures of Complexes of Bismuth (III) Nitrate with Tridentate Ligands: 2,6-*bis*(-CH₂ P((XO)R₂) Substituted Pyridine-N-oxides. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 17–18. pp. 2361–2369. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00061-V.

186. Luckay R., Cukrowski I., Mashishi J., Reibenspies J.H., Bond A.H., Rogers R.D. Synthesis, Stability and Structure of the Complex of Bismuth (III) with the Nitrogen-donor Macrocycle 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. The Role of the Lone Pair on Bismuth (III) and Lead (II) in Determining Coordination Geometry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, no. 5, pp. 901–908. DOI: 10.1039/a605068i.

187. Blake A.J., Fenske D., Li W.-S., Lippolis V., Schröder M. Cadmium (II), Bismuth (III), Lead (II) and Thallium (I) Crown Thioether Chemistry: Synthesis and Crystal Structures of $[(CdI_2)_2([24]aneS_8], [(BiCl_3)_2([24]aneS_8], Pb_2([28]aneS_8][ClO_4]_4 and [Tl([24]aneS_8] ([24]aneS_8 = 1,4,7,10,13,16,19,22-octathiacyclotetracosane; ([28]aneS_8 = 1,4,8,11,15,18,22,25- Octathiacyclotetracosine). J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, no. 23, pp. 3961–3968. DOI: 10.1039/a805137b.$

188. King R.B. Möbius Aromaticity in Bipyramidal Rhodium-centered Bismuth Cluster. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003. no. 3, pp. 395–397. DOI: 10.1039/B211440M.

189. Janczak J., Kubiak R., Richter J., Fuess H. Bismuth Triple-decker Phthalocyanine: Synthesis and Structure. *Polyhedron*, 1999, vol. 18, pp. 2775–2780. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00185-0.

190. Moser D.I., Schranz I., Gerrety M.C., Stahl L., Staples R.J. Polycyclic *bis*(amido)cyclodiphosphazane Complexes of Antimony (III) and Bismuth (III): Syntheses, Molecular Structures and Solution Behaviour. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, no. 5, pp. 751–758. DOI: 10.1039/a807207h.

191. Carmalt C.J., Norman N.C., Orpen A.G., Stratford S.E. A Cationic, Four-coordinate, Tenelectron Bismuth (III) Complex: Synthesis and Structure of $[Ph_2Bi(HMPA)_2][BF_4]$ (HMPA = hexamethylphosphoramide). J. *Organometal. Chem.*, 1993, vol. 460, no. 2. pp. C22–C24. DOI: org/10.1016/0022-328X(93)83156-P.

192. Janczak J., Kubiak R., Hahn F. Mixed Valence, Tetradisordered Structure of Iodine-doped Bismuth (III) Diphthalocyanine. *Inorg. Chem. Acta.*, 1998, vol. 281, pp. 195–200. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00185-6.

193. Kubiak R., Ejsmont K. Crystal Structure of a Novel Bismuth Phthalocyanide-bismuth Iodide Complex. *J. Mol. Struct.*, 1999, vol. 474, no. 1–3, pp. 275–281. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00580-8.

194. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Tkachev V.V., Atovmyan L.O. [Synthesis and Crystal Structure of Hexachloridobismuthate (III) Aminoguanidinium (1+)]. *Coord. chemistry*, 1995, vol. 21, no. 11. pp. 819–823. (in Russ.)

195. Jolas J.L., Hoppe S., Whitmire K.H. Oligomerization and Oxide Formation in Bismuth Aryloxides: Synthesis, Characterization and Structures of $[NaBi(OC_6F_5)_4(THF)]$ and $[Na_4Bi_2(_6-O)(OC_6F_5)_8(THF)_4$. *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, pp. 3335–3340. DOI: 10.1021/ic961481j.

196. Geiser U., Wade E., Wang H.H., Williams J.M. Structure of a New Iodbismuthate: Tetra(*n*-butyl) Ammonium 1,2;1,2;1,2;2,3'2,3;2,3-Hexa--iodo-1,1,1,3,3,3-hexaiodotribismuthate (III) (3:1). *Acta Crystallogr.*, 1990, vol. C46. pp. 1547–1549. DOI: 10.1107/S0108270190003006.

197. Farrugia L.J., Lawlor F.J., Norman N.C. Bismuth (III) Thiolates: Syntheses and the Structures of a Neutral Thiolate and a Thiolato Anion. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 2. pp. 311–314. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00359-M.

198. DeGroot M.W., Corrigan J.F. Polynuclear Bismuth Selenolates: Rings en Route to Clusters. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, no. 8, pp. 1235–1236. DOI: 10.1039/b001417f.

199. Sheng T., Wu X., Lin P., Zhang W., Wang Q., Chen L. Two Novel Polymeric Bismuth (III) Complexes with Dmit: Syntheses and Structures of $\{[Et_4N]_2[Bi_2(dmit)_4]Et_2O\}_n$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate). *Polyhedron*, 1999, vol. 18, no. 7, pp. 1049–1054. DOI: org/10.1016/S0277-5387(98)00392-1.

200. Comerlato N.M., Costa L.A.S., Howie R.A., Pereira R.P., Rocco A.M., Silvino A.C., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Properties of *Bis* (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) Bismuthate (1-) salts, [Q][Bi(dmit)₂]. Crystal Structure of [AsPh₄][Bi(dmit)₂] ¹/₂ DMSO: Comparison of the Solid Structures of [Q][Bi(dmit)₂] and [Q][Sb(dmit)₂]. *Polyhedron*, 2001, vol. 20, no. 5, pp. 415–421. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00643-4.

201. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Kharsika A.N., Bliznyuk T.N., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reactions of Tetra- and Triphenylantimony Halides with Phenylbismuth Bis (arenesulfonates). The Education of a New 8-membered Macrocycle Containing Bi, O, S Atoms in the Ring]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 6. pp. 923–930. (in Russ.)

202. McCarthy T., Kanatzidis M.G. Synthesis in Molten Alkali Metal Polythiophosphate Fluxes. The New Quaternary Bismuth and Antimony Thiophosphates $ABiP_2S_7$ (A = K, Rb), $A_3M(PS_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; M = Sb, Bi), $Cs_3Bi_2(PS_4)_3$, and $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$. *J. All. Comp.*, 1996, vol. 236, no. 1–2, pp. 70– 85. DOI: 10.1016/0925-8388(95)02161-2.

203. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V. Reaction of Tetraphenylbismuth 2,5-Dimethylbenzenesulfonate with Bismuth Triiodide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 9, pp. 1487. DOI: 10.1023/A:1021658803648.

204. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Ivanenko T.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Bismuth-containing Complexes $[(Ph_4BiO)_2\{2,5-(CH_3)_2C_6H_3S(O)\}]^+_2[Ph_2Bi_2I_6]^{2-}$, $[(Ph_4Bi]^+[PhBi(C_5H_5N)I_3]^-$, $[Ph_4Sb]^+_4[Bi_4I_{16}]^{4-}\cdot 2(CH_3)_2 C=O$ and $[Ph_4Sb]^+_3[Bi_5I_{18}]^{3-}$. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 12, pp. 874–883. DOI: 10.1007/s11173-005-0042-1.

205. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.A., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Phenylpyridinotriodovismate (III) tetraphenylbismuth]. *Butlerovskie soobshchenija [Butlerov Communications]*, 2003, vol. 2, pp. 20. (in Russ.)

206. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. [Synthesis and Crystal Structure of the Crystal Solvate of Phenyltriodobismuthate Tetraphenylstibonium with Dimethyl Sulfoxide $[Ph_4Sb]^{2+} [Ph_2Bi_2I_6]^{2-} \cdot 2Me_2S = O]$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 49, no. 11. pp. 1821–1825. (in Russ.)

207. Clegg W., Errington R.J., Fisher G.A., Hockless D.C.R., Norman N.C., Orpen A.G., Stratford S.E. Structural Studies on Phenyl Bismuth Halides and Halogenoanions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, no. 12, pp. 1967–1975. DOI: 10.1039/DT9920001967.

208. James S.C., Norman N.C., Orpen A.G. Piridine Adducts of Arylbismuth (III) Halides. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, no. 16. pp. 2837–2843. DOI: 10.1039/A900823C.

209. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V., Bukvetskii B.V., Popov D.Yu. Reaction of Tetraphenylantimony Bromide with *o*-Tolylbismuth *Bis* (2,5-dimethylbenzenesulfonate). The Formation of Tetranuclear Anion $[Bi_4Br_{16}]^4$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 9, pp. 613–617. DOI: 10.1023/A:1020082731096.

210. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[Ph_4Bi]^{4+}$ $[Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ and $[Ph_4Sb]_3^+[Bi_5I_{18}]^{3-}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 11. pp. 1768–1778.

211. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[Ph_3MeP]_2^+$ $[BiI_{3,5}Br_{1,5}(C_5H_5N)]^{2-} \cdot C_5H_5N$, $[Ph_4Bi]^{4+}$ $[Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO \mu [Ph_3(izo-Am)P]_4^+ [Bi_8I_{28}]^{4-} \cdot 2Me_2C=O]$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 52–68. (in Russ.)

212. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis of New Bismuth Complexes $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3]H_2O_2$ and $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3]$. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, no. 8. p. 1337. DOI: 10.1134/S1070363206080329.

213. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Synthesis and Structure of Bismuth-containing Complexes $[Ph_3PMe]_2^+[BiI_5]^{2-}$ and $[Ph_3PMe]_2^+[BiI_5 \cdot C_5H_5N]^{2-} \cdot C_5H_5N$. J. Coord. Chem., 2008, vol. 34, no. 6, pp. 461–465. DOI: 10.1134/S1070328408060122.

214. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phosphorus-Containing Complexes $[Ph_4P]^+_2[Hg_4I_{10}]^{2-}$ and $[Ph_4P]^+_2[BiI_5(Me_2S=O)]^{2-}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 10, pp. 752–756. DOI: 10.1007/s11173-005-0164-5.

215. Gillespie R.G., Hargittai I. *Model' ottalkivaniya elektronnykh par valentnoy obolochki i stroenie molekul* [The Model of Repulsion of Electron Pairs of the Valence Shell and the Structure of Molecules]. *Moscow, Mir Publ.*, 1992, 483 p.

Received 11 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, Т.В. Мосунова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 7–66. DOI: 10.14529/chem200301

FOR CITATION

Sharutin V.V., Mosunova T.V. Synthesis, Structure and Application of Aryl Bismuth Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 3, pp. 7–66. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200301