

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(БУТ-3-ЕНОАТА) ТРИФЕНИЛВИСМУТА

П.Д. Дрожилкин¹, А.И. Малеева¹, П.В. Андреев^{1,2}, А.В. Гущин¹¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, Россия

В результате взаимодействия трифенилвисмута и винилуксусной кислоты с *трет*-бутилгидропероксидом при комнатной температуре в эфире получено новое соединение бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ с выходом 60 %, температурой плавления 131 °С. В ИК-спектре вещества, записанном в таблетке KBr на приборе IR Prestige-21, Shimadzu (Япония), в диапазоне 4000–400 см^{-1} найдены сигналы валентных колебаний (ν , см^{-1}): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1599 (COO-as); 1471, 1439, 1362 (COO-s), 919, 734, 680, 573 (Bi-C), 454 (Bi-O). В ^1H ЯМР спектре, снятом в дейтерохлороформе на спектрометре Agilent DD2 400 обнаружены сигналы (м. д.): 8,15 (*dd*, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 6H), 7,59 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,46 (*dd*, $J = 11,0, 3,7$ Hz, 3H), 5,76 (*td*, $J = 17,1, 6,9$ Hz, 2H), 4,96–4,86 (*m*, 4H), 2,86 (*dt*, $J = 6,9, 1,3$ Hz, 4H). ^{13}C ЯМР: 40,44 (2C, $-\text{CH}_2-$), 116,70 (2C, $\text{CH}_2=$), 130,71 (3C, Ph), 131,13 (6C, Ph), 132,34 (6C, Ph), 133,90 (2C, $=\text{CH}-$), 160,38 (3C, Bi-C), 177,43 (2C, $\text{C}=\text{O}$). Методом РСА была найдена молекулярная структура соединения. РСА проводили на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini Sapphire3 с использованием Mo K_α -излучения ($\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при $T = 293$ К. P_2/c , $a = 12,7672(3)$, $b = 22,0170(4)$, $c = 8,9767(17)$ Å, $\beta = 104,831(2)^\circ$, $V = 2439,25(9)$ Å³, $Z = 4$. Атом висмута в структуре имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол O–Bi–O равен $171,5(2)^\circ$. Длины связей Bi–O и Bi–C равны соответственно 2,280(4)–2,310(3) и 2,197(7)–2,209(6) Å.

Ключевые слова: бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута, трифенилвисмут, винилуксусная кислота, трет-бутилгидропероксид, синтез, рентгеноструктурный анализ, ИК, ЯМР.

Введение

В настоящее время получен и исследован широкий ряд производных трифенилвисмута с непредельными карбоновыми кислотами типа $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ и аналогичных производных сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ [1, 2]. Интерес к такому типу соединений связан с потенциальными возможностями их применения. Некоторые карбоксилатные комплексы указанных типов проявляют противоопухолевую активность [3–5], используются для лечения лейшманиоза [6–8] или в качестве компонентов высокочувствительных молекулярных металлоорганических УФ резистов [9]. Активно развивается химия полимеров, содержащих висмут и сурьму. В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, в поливинилацетат металлических сурьмы и висмута в коллоидном состоянии [10, 11]. Сурьмаорганические производные могут либо встраиваться в основную цепь макромолекул [12, 13], либо фиксироваться в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [14, 15]. Добавки таких соединений в полимерные материалы улучшают их термическую [16] и радиационную стойкость, а также поглощение рентгеновского излучения [17].

Экспериментальная часть

Синтез бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута. К 1,1 г (2,5 ммоль) трифенилвисмута в 6 мл эфира добавляли 0,43 мл (5 ммоль) винилуксусной кислоты и 0,28 мл 92,6%-ного раствора (2,5 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида (ГПТБ). Реакцию проводили в колбе при комнатной температуре. Через сутки выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром. Выход бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута составил 60 %, т. пл. 131 °С.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): 8,15 (*dd*, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 6H), 7,59 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,46 (*dd*, $J = 11,0, 3,7$ Hz, 3H), 5,76 (*td*, $J = 17,1, 6,9$ Hz, 2H), 4,96–4,86 (*m*, 4H), 2,86 (*dt*, $J = 6,9, 1,3$ Hz, 4H).

ЯМР ^{13}C : 40,44 (2C, $-\text{CH}_2-$), 116,70 (2C, $\text{CH}_2=$), 130,71 (3C, Ph), 131,13 (6C, Ph), 132,34 (6C, Ph), 133,90 (2C, $=\text{CH}-$), 160,38 (3C, Bi-C), 177,43 (2C, C=O).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 (C=C), 1599 (COO-as); 1471, 1439, 1362 (COO-s), 919, 734, 680, 573 (Bi-C), 454 (Bi-O).

Физико-химические методы анализа

ИК-спектры записывались в таблетке KBr на приборе IR Prestige-21, Shimadzu (Япония) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с использованием программы IRsolution V 1.30.

ЯМР спектры снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNowa 9.0.2 (демонстрационная версия).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) исследуемых кристаллов был проведен на четырехкружном рентгеновском дифрактометре *Oxford Diffraction Gemini Sapphire3* (с использованием Mo K_α – излучения, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при температуре 293 К. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения осуществлялся с помощью ПО дифрактометра *CrysAlisPro* [18]. Работа по решению структур и их уточнению проводилась при помощи программного комплекса *SHELX* [19], с использованием графических оболочек *WinGX* [20] и *ShelxLe* [21]. Определение структуры проводилось прямыми методами, а уточнение – методом наименьших квадратов и разностного синтеза электронной плотности в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение водородных атомов для фенильных и винилацетатных фрагментов определяли геометрически, по модели наездника (длины связей $d(\text{C}-\text{H}) = 0,96 \text{ \AA}$, $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{C})$). Основные данные рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация о длинах связей и валентных углах представлена в табл. 2 и 3 соответственно.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для данной структуры можно найти в Кембриджском структурном банке данных (№ 1945774, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур
соединения бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута

Параметр	Значение
Химическая формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BiO}_4$
Молярная масса, г/моль	610,44
Сингония	Моноклинная
Температура, К	293(2)
Пространственная группа	$P 2_1/c$
a , \AA	12,7672(3)
b , \AA	22,0170(4)
c , \AA	8,9767(17)
α , $^\circ$	90
β , $^\circ$	104,831 (2)
γ , $^\circ$	90
Объем, \AA^3	2439,25(9)
Число формульных единиц, Z	4
Плотность, г/см^3	1,662
μ , mm^{-1}	7,255
$F(000)$	1184
Размеры, мм	$0,201 \times 0,113 \times 0,1$
Диапазон по θ , $^\circ$	3,302–33,203
Диапазон индексов h, k, l	$-17 \leq h \leq 17, -30 \leq k \leq 30, -12 \leq l \leq 12$
Полученные рефлексы, все/независимые/ cI	43481 / 6839 / 5629 / 0,0618
Число уточняемых параметров	280
$GOOF$	1,226
R -фактор для $F^2 > 2 \sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0530, wR_2 = 0,1076$
R -фактор для всех рефлексов	$R_1 = 0,0683, wR_2 = 0,1132$
Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	$-0,981 / 2,401$

Таблица 2

Длины связей в соединении бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута

Атомы	Длина, Å
Bi(1)–O(1)	2,310(3)
Bi(1)–O(3)	2,280(4)
Bi(1)–C(9)	2,209(6)
Bi(1)–C(15)	2,197(7)
Bi(1)–C(21)	2,198(7)

Таблица 3

Величины углов связей в соединении бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута

Угол	Величина, град.
C(9)–Bi(1)–C(21)	108,2(2)
C(9)–Bi(1)–O(1)	85,7(2)
C(9)–Bi(1)–O(3)	85,8(2)
C(9)–Bi(1)–C(15)	105,7(2)
C(21)–Bi(1)–O(1)	90,3(2)
C(21)–Bi(1)–O(3)	92,2(2)
C(21)–Bi(1)–C(15)	146,1(2)
O(1)–Bi(1)–O(3)	171,5(2)
O(1)–Bi(1)–C(15)	91,5(2)
O(3)–Bi(1)–C(15)	91,0(2)

Обсуждение результатов

При изучении ИК-спектра бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута было проведено сопоставление данных со спектром известного комплекса сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [22, 23], а также со спектрами аналогичных производных сурьмы и висмута с изомерной бут-2-еновой (кротоновой) кислотой [24, 25].

Как видно из табл. 4, значение волнового числа асимметричных валентных колебаний ν_{aCOO} в соединении висмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 1600 см^{-1} заметно ниже, чем у соединения сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 1641 см^{-1} . У симметричных колебаний ν_{sCOO} наблюдается сдвиг в противоположную сторону. Это согласуется с данными спектров производных трифенилвисмута(V) и трифенилсурьмы(V) с коричной, сорбиновой и фурилакриловой кислотами [23].

Таблица 4

Валентные колебания группы COO в диацилатных производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$ с изомерными бутеновыми кислотами, см^{-1}

RCOOH	Sb			Bi		
	ν_{sCOO}	ν_{aCOO}	$\Delta\nu_{\text{COO}}$	ν_{sCOO}	ν_{aCOO}	$\Delta\nu_{\text{COO}}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1320	1641	321	1362	1600	238
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	1334	1632	298	1355	1558	203

Симметричные и асимметричные валентные колебания могут служить хорошим показателем для определения характера связывания атома металла с карбоксилатными лигандами, поскольку далеко не для всех исследуемых соединений получается вырастить монокристалл хорошего качества и провести структурные исследования. В этих случаях данные ИК-спектроскопии оказываются весьма полезными [23, 26]. Если разница в значениях частот поглощения этих колебаний $\Delta\nu = \nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}$ больше 200 см^{-1} , то характер связывания монодентатный, а если меньше – то бидентатный, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. В случае, если значения $\Delta\nu$ очень близки к 200 см^{-1} , однозначно судить о характере связывания сложно, и может наблюдаться как монодентатное, так и бидентатное связывание лигандов с атомом металла или же дополнительная координация атома кислорода карбонильной группы на атом сурьмы или висмута. Основные типы координации лигандов на атом металла, которые могут наблюдаться в диацилатных комплексах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$, показаны на рис. 1. Тип координации 1 – монодентатный, однако

во многих исследуемых соединениях соблюдается тип координации 2, так как расстояние между атомом металла и атомом кислорода карбонильной группы мало (что подтверждается РСА), и он координируется на металл. В этой работе под монодентатным связыванием подразумевается тип 2. Тип координации 3 – бидентатный, он наблюдается в нескольких исследуемых комплексах.

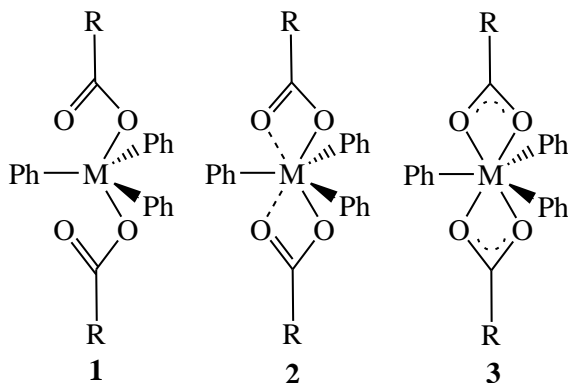


Рис. 1. Основные типы координации лигандов на атом металла в дикарбоксилатных комплексах $\text{Ph}_3\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Значения $\Delta\nu$ представлены в табл. 4. В случае $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ $\Delta\nu = 238 \text{ см}^{-1}$, что говорит о монодентатном связывании металла с дополнительной координацией одного атома кислорода (2 тип), так же, как у кротоната висмута $\Delta\nu = 203 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные комплексы сурьмы с винилуксусной и кротоновой кислотами характеризуются значительно большими значениями $\Delta\nu$ (321 и 298 см^{-1} соответственно) и большей долей монодентатности. Очевидно, сказывается больший радиус атома висмута и меньшая электроотрицательность.

При изучении данных РСА бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута было установлено, что в исследуемом соединении атом висмута окружен двумя винилацетатными и тремя фенильными лигандами (рис. 2).

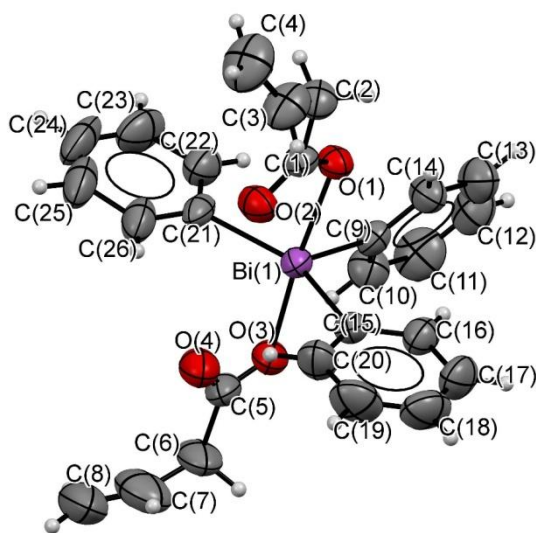


Рис. 2. Строение молекулы бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута

Атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [27], подобно ряду описанных карбоксилатов висмута(V) [28]. В вершинах находятся атомы кислорода, а в основании атомы углерода (см. рис. 2). Аксиальный угол $\text{O}(3)\text{--Bi}(1)\text{--O}(1)$ отличается от идеального значения 180° примерно на $8,5^\circ$. Отклонение атома висмута от плоскости основания (экваториальной), образованной атомами $\text{C}(21)$, $\text{C}(15)$, $\text{C}(9)$ (см. рис. 2), составляет около $0,01 \text{ \AA}$. Длины экваториальных связей Bi--C одинаковы в пределах погрешности. Разница длин аксиальных связей Bi--O для атома висмута не превышает 2 %.

Химия элементоорганических соединений

Величины расстояний от атома висмута до карбонильных атомов кислорода Bi(1)–O(2) и Bi(1)–O(2) приведены в табл. 5. Эти величины близки друг к другу и значительно отличаются от суммы вандерваальсовых радиусов атомов висмута и углерода (3,7 Å) [29].

Таблица 5

Расстояния до карбонильных атомов кислорода

Атомы	Длина, Å
Bi(1) – O(2)	2,769
Bi(1) – O(4)	2,781

Упаковка представляет собой каркас молекул, связанных силами вандерваальса. Центры масс молекул занимают одну общую правильную систему точек пространственной группы P2₁/c (рис. 3).

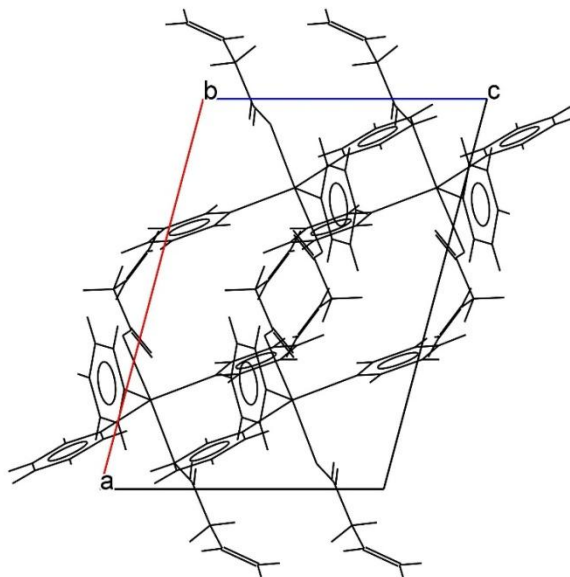


Рис. 3. Упаковка молекул в элементарной ячейке бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута

Молекула бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута имеет схожее геометрическое строение с молекулой бис(бут-2-еноата) трифенилвисмута [25]. В табл. 6 приведены некоторые параметры для сравнения.

Таблица 6

Сравнение строения бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута и бис(бут-2-еноата) трифенилвисмута

Параметр сравнения	Бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута	Бис(бут-2-еноат) трифенилвисмута
Координационный полиэдр атома висмута	Искаженная тригональная бипирамида	Искаженная тригональная бипирамида
Аксиальные углы (O–Bi–O), град.	171,5(2)	172,6(4)
Расстояние от атома Bi до экват. плоскости (C, C, C), Å	0,011(2)	0,034(3)
Длины аксиальных связей, Å	2,280(3)–2,310(4)	2,283(3)–2,309(5)
Длины экваториальных связей, Å	2,197(7)–2,209(6)	2,204(4)–2,226(6)
Пространственная группа симметрии	P2 ₁ /c	P-1
Z	4	2

При схожей координации атома висмута и схожем строении лигандов наблюдается кристаллизация в разных пространственных группах симметрии, а также различное число формульных единиц.

Выводы

1. Впервые был синтезирован бис(бут-3-еноат) трифенилвисмута из трифенилвисмута, винилуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида и с выходом 60 %.

2. Изучены ЯМР, ИК-спектры полученного соединения.
3. Методом РСА и установлено его молекулярное строение.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект № 3.6502.2017/БЧ (синтез комплекса, РСА) и 0729-2020-0039 (ИК, ЯМР).

Литература

1. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пятивалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. хим. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579-648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Молекулярные и кристаллические структуры карбоксилатов три- и тетраарилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 6. – С. 47–60.
3. Synthesis, Structural Characterization and *in vitro* Antitumour Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of [5-Y-2-(HO)-C₆H₃COO]₂SbMe₃ (Y = H, Me, MeO) / C. Silvestru, I. Haiduc, R.T. Tieckink et al. // Appl. Organomet. Chem. – 1995. – V. 9, № 7. – P. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of C₅H₅FeC₅H₄CO₂SbPh₄ and (C₅H₅FeC₅H₄CO₂)₂Sb(4-CH₃C₆H₄)₃ / R.C. Liu, Y.Q. Ma, L. Yu et al. // Appl. Organomet. Chem. – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Synthesis, Crystal Structures and *in vitro* Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G. C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // J. Organomet. Chem. – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra, J. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future / J. Mishra, A. Saxena, S. Singh // Curr. Med. Chem. – 2007. – V. 14, № 10. – P. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages / A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet et al. // Molecules. – 2014. – V. 19, № 5. – P. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.
8. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds / M.I. Ali, M.K. Rauf, A. Badshah et al. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, № 48. – P. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.
9. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE) / J. Passarelli, M. Murphy, R.D. Re et al. // Advances in Patterning Materials and Processes XXXII. – 2015. – V. 9425, № 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.
10. Cardenas-Trivino, G. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methyl methacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, K.J. Klabunde // Polym. Bull. (Berlin). – 1991. – V. 25, № 3. – P. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.
11. Cardenas-Trivino, G. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(Methylmethacrylates) / G. Cardenas-Trivino, C. Retamal, L.H. Tagle // Thermochim. Acta. – 1991. – V. 176. – P. 233–240. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80278-Q.
12. Naka, K. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // Macromolecules. – 2006. – V. 39, № 24. – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
13. Naka, K. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / K. Naka, A. Nakahashi, Y. Chujo // Macromolecules. – 2007. – V. 40, № 5. – P. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.
14. Котон, М.М. О реакционной способности металлоорганических соединений. // Металлоорганические соединения и радикалы, под ред. М.И. Кабачника / М.М. Котон. – М.: Наука, 1985. – С. 13-22.
15. Карраер, Ч. Металлоорганические полимеры / Ч. Карраер, Дж. Шитс, Ч. Питтмен. – М.: Мир, 1981. – 352 с.

16. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Ю.Л. Кузнецова, В.А. Моругова // Вестник ННГУ. Серия химия. – 2004. – Вып. 1(4). – С. 86–94.
17. Kensuke, N. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / N. Kensuke, N. Akiko, C. Yoshiki // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39(24). – P. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.
18. Agilent Technologies CrysAlisPro Software System / Agilent Technologies // Yarnton, Oxford, UK. – 2014.
19. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELX / Sheldrick G.M. // *Acta Cryst.* – 2015. – V. C71 – P. 3–8.
20. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update / Farrugia L.J. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 45, № 4 – P. 849–854.
21. Hübschle C.B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL / Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 44, № 6 – P. 1281–1284.
22. Синтез и строение дикротоната трифенилсурьмы // А.В. Гушин, О.С. Калистратова, Р.А. и др. // Вестник ННГУ. Сер. Химия. – 2013. – Вып. 1(1). – С. 86–90.
23. Исследование строения производных трифенилсурьмы(V) и трифенилвисмута(V) с некоторыми неперелеченными карбоновыми кислотами методом ИК-спектроскопии / А.В. Гушин, А.И. Малеева, О.С. Калистратова др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 5–20. DOI: 10.14529/chem210101.
24. Синтез и исследование строения органических соединений сурьмы(V) с неперелеченными карбоновыми кислотами $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ // А.И. Малеева, А.В. Гушин, О.С. Калистратова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 66–79. DOI: 10.14529/chem190308.
25. *Bis(but-2-enoate) triphenylbismuth* // P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // *Acta Crystallogr. Section E*. – 2013. – V. 69. – P. m 333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
26. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenylcarboxylate Derivatives and the Crystal Structures of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOO}]_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$ and $[4-(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$ // Lin Yu, Yong-Qiang Ma, Run-Chang Liu // *Polyhedron*. – 2004. – V. 23, № 9. – P. 823–829. DOI:10.1016/j.poly.2003.12.002.
27. Somov, N.V. On Quantitative Estimation of the Degree of Similarity of Coordination Polyhedra / N.V. Somov, P.V. Andreev // *Crystallogr. Rep.* – 2018. – V. 1, № 63. – P. 32–36.
28. 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.
29. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements / S.S. Batsanov // *Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37, № 9. – P. 871–885.

Дрожилкин Павел Дмитриевич – студент магистратуры кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: pddrozhilkin@yandex.ru.

Малеева Алевтина Игоревна – аспирант кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: alevtinamaleeva@mail.ru.

Андреев Павел Валерьевич – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научно-исследовательского физико-технического института (НИФТИ ННГУ). Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23; старший научный сотрудник, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603951, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: andreev@phys.unn.ru.

Гушин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: gushchin4@yandex.ru.

Поступила в редакцию 16 апреля 2021 г.

SYNTHESIS AND ATOMIC STRUCTURE OF TRIPHENYLBISMUTH BIS(BUT-3-ENOATE)

P.D. Drozhilkin¹, pddrozhilkin@yandex.ru

A.I. Maleeva¹, alevtinamaleeva@mail.ru

P.V. Andreev^{1,2}, andreev@phys.unn.ru

A.V. Gushchin¹, gushchin4@yandex.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Institute of Chemistry of High-Purity Substances RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

As a result of the interaction of triphenylbismuth and vinylacetic acid with *tert*-butyl hydroperoxide at ambient temperature in ether, a new compound triphenylbismuth *bis*(but-3-enoate) $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ was obtained with the 60% yield, and the melting point of 131 °C. In the IR spectrum of the substance recorded in the KBr pellet on an “IR Prestige-21” set, Shimadzu, Japan, in the range of 4000–400 cm^{-1} , the signals of valence vibration (ν , cm^{-1}) were found to equal 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1599 (COO-as); 1471, 1439, 1362 (COO-s), 919, 734, 680; 573 (Bi-C), 454 (Bi-O). In the ^1H NMR spectrum taken in deuterochloroform on an Agilent DD2 400 spectrometer, the following signals were detected: 8.15 (*dd*, $J = 8.3$, 1.0 Hz, 6H), 7.59 (*t*, $J = 7.6$ Hz, 6H), 7.46 (*dd*, $J = 11.0$, 3.7 Hz, 3H), 5.76 (*td*, $J = 17.1$, 6.9 Hz, 2H), 4.96–4.86 (*m*, 4H), 2.86 (*dt*, $J = 6.9$, 1.3 Hz, 4H). ^{13}C NMR: 40.44 (2C, $-\text{CH}_2-$), 116.70 (2C, $\text{CH}_2=$), 130.71 (3C, Ph), 131.13 (6C, Ph), 132.34 (6C, Ph), 133.90 (2C, $=\text{CH}-$), 160.38 (3C, Bi-C), 177.43 (2C, $\text{C}=\text{O}$). The molecular structure of the compound was found by X-ray diffraction. X-ray diffraction was performed on an Oxford Diffraction Gemini Sapphire3 diffractometer using Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator) at $T = 293$ K. P_2/s , $a = 12.7672(3)$, $b = 22.0170(4)$, $c = 8.9767(17)$ Å, $\beta = 104.831(2)^\circ$, $V = 2439.25(9)$ Å³, $Z = 4$. The bismuth atom in the structure has a distorted trigonal-bipyramidal coordination. The O-Bi-O axial angle is $171.5(2)^\circ$. The Bi-O and Bi-C bond lengths are 2.280(4)–2.310(3) and 2.197(7)–2.209(6) Å.

Keywords: triphenylbismuth *bis*(but-3-enoate), triphenylbismuth, vinylacetic acid, synthesis, *tert*-butyl hydroperoxide, X-ray diffraction analysis, IR, NMR

References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. [Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 579–648. (in Russ.). DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
2. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. [Molecular and Crystal Structures of Tri- and Tetraarylantimony Carboxylates]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 6, pp. 47–60. (in Russ.)
3. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T., de Vos D., Biesemans M., Willem R., Gielen M. Synthesis, Structural Characterization and *in vitro* Antitumor Properties of Triorganoantimony(V) Disalicylates: Crystal and Molecular Structures of $[5-\text{Y}-2-(\text{HO})-\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}]_2\text{SbMe}_3$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}$). *Appl. Organomet. Chem.*, 1995, vol. 9, no. 7, pp. 597–607. DOI: 10.1002/aoc.590090715.
4. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SbPh}_4$ and $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Sb}(4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$. *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
5. Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q., Ran F.X. Synthesis, Crystal Structures and *in vitro* Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
6. Mishra J., Saxena A., Singh S. Chemotherapy of Leishmaniasis: Past, Present and Future. *Curr. Med. Chem.*, 2007, vol. 14, no. 10, pp. 1153–1169. DOI: 10.2174/092986707780362862.
7. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Ben-

zoic Acid Derivatives: Structural Characterization, *in vitro* Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages. *Molecules*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 6009–6030. DOI:10.3390/molecules19056009.

8. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. Anti-leishmanial Activity of Heteroleptic Organometallic Sb(V) Compounds. *Dalton Trans*, 2013, vol. 42, no. 48, pp. 16733–16741. DOI: 10.1039/c3dt51382c.

9. Passarelli J., Murphy M., Re R.D., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M. High-Sensitivity Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE). *Advances in Patterning Materials and Processes XXXII*, 2015, vol. 9425, no. 94250T. DOI: 10.1117/12.2086599.

10. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J. Synthesis and Molecular Weights of Metal Poly(methylmethacrylates). *Polym. Bull. (Berlin)*, 1991, vol. 25, no. 3, pp. 315–318. DOI: 10.1007/BF00316900.

11. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H. Thermogravimetric Studies of Metal Poly(methylmethacrylates). *Thermochim. Acta*, 1991, vol. 176, pp. 233–240. DOI: 10.1016/00406031(91)80278-Q.

12. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.

13. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1372–1376. DOI: 10.1021/ma0622332.

14. Coton M.M. *O Reaktsionnoi Sposobnosti Metalloorgancheskikh Soyedinenii. Metalloorganicheskie Soedineniya i Radikaly* [On the Reactivity of Organometallic Compounds. Organometallic Compounds and Radicals]. Ed. by M.I. Kabachnik. Moscow, Nauka Publ., 1985, pp. 13–22. (in Russ.)

15. Carrer C., Sheets J., Pittman C. *Metalloorganicheskie polimery* [Organometallic Polymers]. Moscow, Mir Publ., 1981. 352 p. (in Russ.)

16. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Kuznetsova J.L., Morugova V.A. [Diacrylates of Triphenylbismuth and Triphenylantimony in the Synthesis of Metal-Containing Polymethylmethacrylate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2004, vol. 1, no. 4, pp. 86–94. (in Russ.)

17. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds. *Macromolecules*, 2006, vol. 39(24), pp. 8257–8262. DOI: 10.1021/ma061220l.

18. Agilent Technologies CrysAlisPro Software System. *Agilent Technologies*. Yarnton, Oxford, UK, 2014.

19. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELX. *Acta Cryst.*, 2015, vol. C71, pp. 3–8.

20. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 849–854.

21. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, vol. 44, no. 6, pp. 1281–1284.

22. Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Verkhoviykh R.A., Somov N.V., Shashkin D.V., Dodonov V.A. [Synthesis and Structure of Triphenylantimony Dicrotonate]. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. Ser. Chemistry*, 2013, no. 1(1), pp. 86–90. (in Russ.).

23. Gushchin A.V., Maleeva A.I., Kalistratova O.S., Hamaletdinova N.M. [The Structure Study of Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Derivatives with Some Unsaturated Carboxylic Acids by IR Spectroscopy]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 5–20. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210101.

24. Maleeva A.I., Gushchin A.V., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Somov N.V. [Synthesis and Structure Investigation of Organic Compounds of Antimony (V) with Unsaturated Carbonic Acids $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 66–79. (in Russ.). DOI:10.14529/chem190308.

25. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. *Bis*(but-2-enoate) Triphenylbismuth. *Acta Crystallogr., Section E*, 2013, E69, m333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.

26. Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-Ch., Wang G.-C., Li J.-Sh., Du G.-H., Hu J.-J. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenylcarboxylate Derivatives and the Crystal Structures of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOO}]_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$ and $[4-(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3$. *Polyhedron*, 2004, vol. 23, pp. 823–829. DOI: 10.1016/j.poly.2003.12.002.
27. Somov N.V., Andreev P.V. On Quantitative Estimation of the Degree of Similarity of Coordination Polyhedra. *Crystallogr. Rep.*, 2018, vol. 1, no. 63, pp. 32–36.
28. 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.
29. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.*, 2001, vol. 37, no. 9, pp. 871–885.

Received 16 April 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение бис(бут-3-еноата) трифенилвисмута / П.Д. Дрожилкин, А.И. Малеева, П.В. Андреев, А.В. Гушчин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 72–81. DOI: 10.14529/chem210405

FOR CITATION

Drozhilkin P.D., Maleeva A.I., Andreev P.V., Gushchin A.V. Synthesis and Atomic Structure of Triphenylbismuth Bis(but-3-enoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 72–81. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210405
