

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИФЕНИЛВИСМУТА

Л.В. Кощеева

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

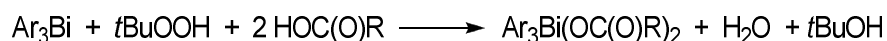
Взаимодействием трифенилвисмута с хлоруксусной и пентафторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в эфире получены *бис*(хлорацетат) трифенилвисмута (**1**) и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) трифенилвисмута (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенном при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [C₂₂H₁₉O₄Cl₂Bi, M 627,25; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 8,891(5)$, $b = 10,401(5)$, $c = 12,452(5)$ Å; $\alpha = 86,38(2)$ град., $\beta = 73,97(2)$ град., $\gamma = 87,15(3)$ град.; $V = 1104,0(9)$ Å³; размер кристалла 0,41×0,28×0,1 мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 21$; всего отражений 76809; независимых отражений 11945; R_{int} 0,0525; GOOF 1,041; $R_1 = 0,0330$, $wR_2 = 0,0665$; остаточная электронная плотность 1,30/-2,28 e/Å³] и **2** [C₃₂H₁₅O₄F₁₀Bi, M 862,42; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 12,168(8)$, $b = 12,260(8)$, $c = 12,720(8)$ Å; $\alpha = 72,43(3)$ град., $\beta = 63,39(3)$ град., $\gamma = 61,46(2)$ град.; $V = 1481,0(16)$ Å³; размер кристалла 0,37×0,2×0,1 мм; интервалы индексов отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-16 \leq l \leq 16$; всего отражений 51260; независимых отражений 7342; R_{int} 0,0416; GOOF 1,047; $R_1 = 0,0251$, $wR_2 = 0,0524$; остаточная электронная плотность 0,84/-0,91 e/Å³], атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальные углы OBiO равны 173,07(7)° и 172,24(8)°, суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 359,93° и 359,92°. Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,303(2), 2,323(2) Å и 2,272(3), 2,315(3) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют 2,190(3)–2,214(3) Å и 2,194(3)–2,206(3) Å соответственно. В структурах **1** и **2** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния Bi...O=C составляют 2,904(3), 2,908(3) Å (**1**) и 2,947(4), 3,167(4) Å (**2**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристалле **1** присутствуют межмолекулярные контакты Cl...Cl (3,43 Å) и H...O (2,43, 2,57 Å); а в кристалле **2** – только H...O (2,50 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1991198 (**1**), № 2042930 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Ключевые слова: пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, трифенилвисмут, хлоруксусная, пентафторбензойная кислота, дикарбоксилат трифенилвисмута, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В последние годы активно изучается биологическая активность дикарбоксилатов триарилвисмута [1–6]. Число структурно охарактеризованных дикарбоксилатов трифенилвисмута, по данным Кембриджского банка структурных данных [7], превышает четыре десятка и постоянно растет из-за найденных возможностей их практического использования. В связи с этим вопросы синтеза дикарбоксилатов триарилвисмута имеют большое значение.

Известно, что дикарбоксилаты триарилвисмута успешно получают по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и карбоновой кислоты в диэтиловом эфире в присутствии гидропероксидов [8–15]. Синтез дикарбоксилатов триарилвисмута проводили, как правило, с использованием гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире.



Однако в случае триарилвисмута, содержащего в своем составе потенциальные координирующие центры, например *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута, целесообразнее было использовать в реакции в качестве окислителя пероксид водорода [16]. Целевые продукты выделяли из реакционной смеси с выходом не менее 70 %.

Серия дикарбоксилатов трифенилвисмута общей формулы $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}(\text{OH})]_2$ получена по этой же схеме с целью определения их антилейшманиозной активности [17, 18]. Аналогично были синтезированы одиннадцать дикарбоксилатов трифенилвисмута на основе функционализированных производных бензойной или салициловой кислот, которые показали хорошую активность против лейшманиоза [19]. Также была синтезирована другая серия дикарбоксилатов тритолилвисмута $\text{To}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ на основе функционализированных производных бензойной или салициловой кислот с *орто*-, *мета*- или *пара*-толильными лигандами [20], из которых пятнадцать производных были оценены на токсичность по отношению к промастиготам лейшмании и клеткам фибробластов человека, а с десятью проводилась последующая оценка против амастигот паразитов. Наилучшая активность и селективность наблюдалась у соединений висмута, содержащих *о*- и *м*-толиловые лиганды. Замена диэтилового эфира на изопропиловый спирт не изменяет схемы реакции. В этом случае из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода в растворе изопропанола были получены дикарбоксилаты трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = 5\text{-Br-2-OH-C}_6\text{H}_3$, $2\text{-OH-C}_6\text{H}_4$, $2,6\text{-(OH)}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $3\text{-Me-2-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, Ph , Me) с более высокими выходами, чем в известных способах синтеза целевых продуктов [21].

В настоящей работе рассматриваются особенности синтеза и строения дикарбоксилатов трифенилвисмута на примере *бис*(хлорацетата) трифенилвисмута и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоата) трифенилвисмута, полученных из трифенилвисмута и карбоновой кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода (1:2:1 мольн.).

Экспериментальная часть

Синтез соединений **1** и **2** проводили по методикам, приведенным в [11, 17].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ *SMART* и *SAINT-Plus* [22]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [23] и *OLEX2* [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Bi}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Bi}$
<i>M</i>	627,25	862,42
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , \AA	8,891(5)	12,168(8)
<i>b</i> , \AA	10,401(5)	12,260(8)
<i>c</i> , \AA	12,452(5)	12,720(8)
α , град.	86,38(2)	72,43(3)
β , град.	73,97(2)	63,39(3)
γ , град.	87,15(3)	61,46(2)
<i>V</i> , \AA^3	1104,0(9)	1481,0(16)
<i>Z</i>	2	2
ρ (выч.), г/см^3	1,887	1,934
μ , мм^{-1}	8,252	6,053
<i>F</i> (000)	600,0	824,0

Параметр	Значение	
	1	2
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,41×0,28×0,1)	обломок (0,37×0,2×0,1)
Область сбора данных по θ , град.	6,08–76,46	6,36–56,62
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-16 \leq l \leq 16$
Измерено отражений	76809	51260
Независимых отражений	11945	7342
R_{int}	0,0525	0,0416
Переменных уточнения	262	424
GOOF	1,041	1,047
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0330$, $wR_2 = 0,0665$	$R_1 = 0,0251$, $wR_2 = 0,0524$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0566$, $wR_2 = 0,0732$	$R_1 = 0,0337$, $wR_2 = 0,0556$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	1,30/–2,28	0,84/–0,91

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

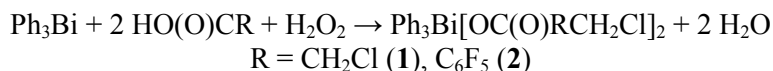
Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Bi(1)–O(1)	2,303(2)	O(1)Bi(1)O(3)	173,07(7)
Bi(1)–O(3)	2,323(2)	C(1)Bi(1)C(11)	106,70(10)
Bi(1)···O(2)	2,904(2)	C(11) Bi (1)C(21)	144,58(10)
Bi(1)···O(4)	2,908(3)	C(1) Bi (1)C(21)	108,65(10)
Bi(1)–C(1)	2,214(3)	C(1)Bi(1)O(1)	86,65(9)
Bi(1)–C(11)	2,192(2)	C(11)Bi(1)O(1)	92,44(9)
Bi(1)–C(21)	2,190(3)	C(21)Bi(1)O(1)	91,90(9)
O(1)–C(7)	1,291(3)	C(1)Bi(1)O(3)	86,58(9)
O(2)–C(7)	1,221(4)	C(11)Bi(1)O(3)	90,95(9)
O(3)–C(9)	1,299(3)	C(21)Bi(1)O(3)	88,84(9)
O(4)–C(9)	1,221(3)		
2			
Bi(1)–O(1)	2,272(3)	O(1)Bi(1)O(3)	172,24(8)
Bi(1)–O(3)	2,315(3)	C(1)Bi(1)C(11)	109,14(12)
Bi(1)···O(2)	3,167(3)	C(11) Bi (1)C(21)	111,80(14)
Bi(1)···O(4)	2,947(3)	C(1) Bi (1)C(21)	138,98(13)
Bi(1)–C(1)	2,200(4)	C(1)Bi(1)O(1)	93,12(11)
Bi(1)–C(11)	2,206(3)	C(11)Bi(1)O(1)	85,60(11)
Bi(1)–C(21)	2,194(3)	C(21)Bi(1)O(1)	92,42(11)
O(1)–C(37)	1,282(4)	C(1)Bi(1)O(3)	90,91(10)
O(2)–C(37)	1,219(4)	C(11)Bi(1)O(3)	86,81(11)
O(3)–C(47)	1,270(4)	C(21)Bi(1)O(3)	88,88(10)
O(4)–C(47)	1,223(4)		

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1991198 (1), № 2042930 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

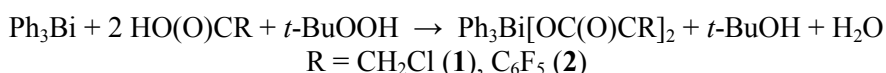
Обсуждение результатов

Целью данной работы было изучение эффективности использования пероксида водорода и трет-бутилгидропероксида в реакциях окислительного присоединения трифенилвисмута с участием таких карбоновых кислот, как хлоруксусная и пентафторбензойная. Данный метод хорошо

изучен для трифенилвисмута и различных карбоновых кислот [11, 15–21, 25–27], но сравнительный анализ выхода целевых продуктов, получаемых в присутствии разных окислителей, ранее не проводили. Известно лишь, что соединение **1** синтезировали с выходом 83 % из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода в эфире [17], а выход соединения **2**, полученного в аналогичной реакции с использованием *трет*-бутилгидропероксида, достигал 89 % [10].



В настоящей работе показано, что проведение указанных реакций в аналогичных условиях (эфир, комнатная температура, 1 ч), но в присутствии *трет*-бутилгидропероксида приводит к образованию соединений **1** и **2** с выходами 85 и 92 % соответственно, что свидетельствует об эффективности органического пероксида по сравнению с пероксидом водорода.



Строение соединений **1** и **2** было изучено с помощью РСА в работах [10, 17], в настоящей работе их структура значительно уточнена.

Известно, что в дикарбоксилатах триарилвисмута реализуется внутримолекулярное взаимодействие атома висмута с карбонильными атомами кислорода – потенциальными координирующими центрами карбоксилатных лигандов, что позволяет отнести эти производные к комплексам высококоординированного висмута [14–21, 25–34]. Прочность внутримолекулярных контактов $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{=C})$, основой которых являются донорно-акцепторные взаимодействия, во многом определяется природой заместителей в арильных кольцах при атоме металла (влияют на акцепторные способности металла) и в органическом радикале остатка карбоновой кислоты (усиливают или ослабляют донорные свойства карбонильного кислорода). Показано, что внутримолекулярные расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{=C})$ различаются между собой в большей степени: меньшему расстоянию $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{=C})$, соответствует большая длина связи $\text{Bi}-\text{O}$, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при возникновении прочного донорно-акцепторного взаимодействия. Меньшим расстояниям $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{=C})$ в соединениях $\text{Ag}_3\text{Bi}[\text{OC(O)R}]_2$ соответствует большая длина связи $\text{Bi}-\text{O}$, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при возникновении прочного донорно-акцепторного взаимодействия. Самые слабые внутримолекулярные взаимодействия наблюдаются в молекулах тех дикарбоксилатов триарилвисмута, в которых донорные способности карбонильного атома кислорода ослаблены из-за смещения электронной плотности, обусловленного наличием электроотрицательных заместителей в органическом радикале кислоты ($-I$ -эффект). В молекулах дикарбоксилатов триарилвисмута с одинаковыми арильными заместителями при атомах висмута невалентные взаимодействия усиливаются с повышением донорных свойств карбонильного атома кислорода за счет $+M$ -эффекта радикала. Все рассуждения о структуре дикарбоксилатов триарилвисмута применимы и к обсуждаемым в статье соединениям.

Так, атомы висмута в **1** и **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (рис. 1, 2). Аксиальные углы OBiO равны $173,07(7)$ и $172,24(8)^\circ$, сумма углов SBiC в экваториальной плоскости составляет $359,93^\circ$ и $359,92^\circ$. Длины аксиальных связей $\text{Bi}-\text{O}$ равны $2,303(2)$, $2,323(2)$ Å и $2,272(3)$, $2,315(3)$ Å; интервал изменения длин экваториальных связей $\text{Bi}-\text{C}$ составляет $2,190(3)$ – $2,214(3)$ Å и $2,194(3)$ – $2,206(3)$ Å. В структурах **1** и **2** присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляют $2,904(3)$, $2,908(3)$ Å и $2,947(4)$, $3,167(4)$ Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода ($3,59$ Å) [35]. В кристалле **1** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ($3,43$ Å) и $\text{H}\cdots\text{O}$ ($2,43$, $2,57$ Å); в кристалле – только $\text{H}\cdots\text{O}$ ($2,50$ Å). В молекулах дикарбоксилатов укорочение расстояний $\text{Bi}\cdots\text{O}(\text{=C})$ коррелирует с увеличением одного из экваториальных углов SBiC [$144,58(10)^\circ$, $138,98(13)^\circ$] со стороны внутримолекулярных контактов. Следует отметить, что в кристалле **1** присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ($3,43$ Å) и $\text{H}\cdots\text{O}$ ($2,43$, $2,57$ Å); а в кристалле **2** – только $\text{H}\cdots\text{O}$ ($2,50$ Å).

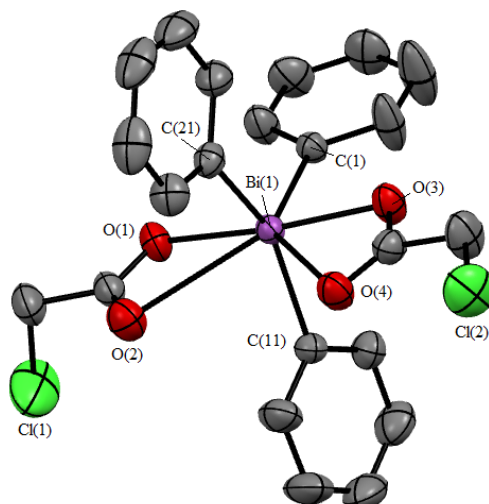


Рис. 1. Общий вид молекулы *бис*(хлорацетата) трифенилвисмута (атомы водорода не показаны)

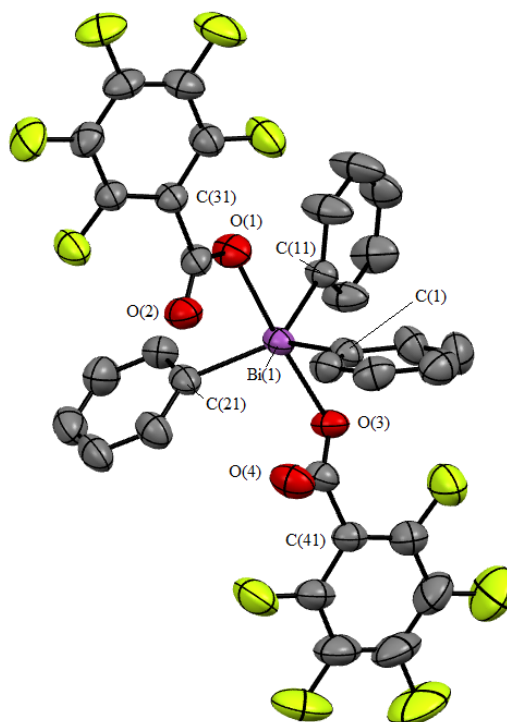


Рис. 2. Общий вид молекулы *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоата) трифенилвисмута (атомы водорода не показаны)

Выводы

Установлено, что взаимодействие трифенилвисмута с хлоруксусной и пентафторбензойной кислотами в эфире более эффективно протекает в присутствии *трет*-бутилгидропероксида по сравнению с пероксидом водорода. Уточнено строение *бис*(хлорацетата) трифенилвисмута и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоата) трифенилвисмута, в которых карбоксилатные лиганды, имеющие в составе карбоксильных групп атомы кислорода с неподеленными электронными парами, обуславливают дополнительную координацию с центральным атомом висмута, что приводит к увеличению его координационного числа до 7.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов дикарбоксилатов трифенилвисмута.

Литература

1. Stability and Toxicity of *Tris*-tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and Their Biological Activity Towards / Y.C. Ong, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // *Leishmania Major*. Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.
2. Tiekink, E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology / E.R.T. Tiekink // *Crit. Rev. Oncol. / Hematol.* – 2002. – V. 42, № 3. – P. 217–224. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
3. Synthesis, Characterization and *in vitro* Cytotoxicity Screening of Some Triaryl(bismuth(V) Di(*N*-salicylidene)amino Carboxylates and the Crystal Structure of (2-HOC₆H₄CH=NCH₂CO₂)₂Bi(C₆H₅)₃ / G.-C. Wang, J. Xiao, Y.-N. Lu et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 19, № 1. – P. 113–117. DOI: 10.1002/aoc.749.
4. Synthesis, Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes / L. Cui, C. Bi, Y. Fan et al. // *Inorgan. Chim. Acta.* – 2015. – V. 437, № 1. – P. 41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
5. Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of Some Triaryl(bismuth(V) Di(*N*-*p*-toluenesulfonyl) Aminoacetates and the Crystal Structure of (4-CH₃C₆H₄SO₂NHCH₂CO₂)₂Bi(C₆H₄Cl-4)₃ / L.Yu, Y.-Q. Ma, G.-C. Wang et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 18, № 4. – P. 187–190. DOI: 10.1002/aoc.609.
6. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.
7. Cambridge Crystallographic Data Center. 2019. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
8. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов три-*мета*-толилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // *Журн. неорганической химии.* – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 42–46. DOI: 10.7868/S0044457X14010164.
9. Андреев, П.В. Строение аддукта *бис*(хлорацетата) три(*о*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой / П.В. Андреев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem190307.
10. Синтез и строение *бис*(фторбензоатов) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 496–501.
11. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты триарилвисмута Ar₃Bi[OC(O)R]₂, Ar = *p*-Tol, R = CH₂Cl; Ar = Ph, R = C₆H₄OMe-2, CH=CHPh / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // *Журн. неорганической химии.* – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 159–164. DOI: 10.1134/S0044457X19020181.
12. Decomposition of Triphenylbismuth Dicrotonate in Light in the Presence of 2-Methyl-2-nitrosopropane / A.V. Gushchin, O.S. Kalistratova, A.I. Maleeva, V.A. Kuropatov // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 51–56. DOI: 10.14529/chem160108.
13. Гуцин, А.В. Синтез и строение диметакрилата трифенилвисмута / А.В. Гуцин, Д.В. Шашкин, Л.К. Прыткова и др. // *Журн. общей химии.* – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 397–400.
14. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(1-адамantanкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // *Журн. неорганической химии.* – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1644–1646.
15. Синтез и структура *бис*[3-(2-фурил)акрилата]трифенилвисмута Ph₃Bi[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ и ди-*мета*-нитроциннамата трифенилвисмута Ph₃Bi(O₂CCH=CH-C₆H₄NO₂-*m*)₂ / А.А. Гусаковская, О.С. Калистратова, П.В. Андреев и др. // *Кристаллография.* – 2018. – Т. 63, № 2. – С. 203–207. DOI: 10.7868/S0023476118020066.
16. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута: [(C₆H₃(Br-5)(MeO-2))₃Bi[OC(O)CHAl₃]₂ (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // *Журн. неорганической химии.* – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056. DOI: 10.7868/S0044457X17080050.
17. Comparative Stability, Toxicity and Anti-Leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski, P.C. Andrews // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.
18. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-Leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential While Bi Fails The Test / R.N. Duffin, V.L. Blair, L. Kedzierski, P.C. Andrews // *J. Inorg. Biochem.* – 2018. – V. 189. – P. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.

19. Stability and Toxicity of Heteroleptic Organometallic Bi(V) Complexes Towards Leishmania Major / Y.C. Ong, V.L. Blair, L. Kedzierski, P.C. Andrews // Dalton Trans. 2014. – V. 43. – P. 12904–12916. DOI: 10.1039/c4dt00957f.
20. Stability and Toxicity of *Tris*-Tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and their Biological Activity Towards Leishmania Major / Y.C. Ong, V.L. Blair, L. Kedzierski et al. // Dalton Trans. –2015. – V. 44. – P. 18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.
21. Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) *Bis*(carboxylate) Complexes / I. Kumar, P. Bhattacharya, K.H. Whitmire // Organometallics. – 2014. – V. 33. – P. 2906–2909. DOI: 10.1021/om500337z.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Synthesis, Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes / L. Cui, C. Bi, Y. Fan et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – V. 437. – P. 41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
26. Triphenylbismuth(V) Di[(iso)nicotinate] – Transmetallation Agents or Divergent Organometallogligands? First Organobismuth(V)-Based Silver(I) Coordination Polymers / A.B. Kiran, T. Mocanu, A. Pollnitz et al. // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 2531–2542. DOI: 10.1039/C7DT04516F.
27. A New Organobismuth(V) Complex with Fluorobenzoic Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Photodegradation Properties / X.-Y. Zhang, R.-X. Wu, C.-F. Bi et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2018. – V. 483. – P. 129–135. DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.027.
28. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth *Bis*(salicylate) / K. Feham, A. Benkadari, A. Chouaih et al. // Cryst. Struct. Theory Appl. – 2013. – V. 2. – P. 28–33. DOI: 10.4236/csta.2013.21004
29. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(3-phenylprop-2-enoate) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // Crystallogr. Rep. – 2015. – V. 60. – P. 517–520. DOI: 10.1134/S1063774515040057.
30. Шарутин, В.В. 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.
31. Особенности строения дикарбоксилатов трифенилвисмута / В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко, Н.А. Николаева, А.А. Молоков, Г.К. Фукин // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 9. – С. 672–679.
32. Шарутин, В.В. 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.
33. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-метилфенил)висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 5. – С. 811–814.
34. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журнал. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 334–337. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.
35. 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, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

Кощеева Людмила Вячеславовна – бакалавр, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: lyusinda_ko@mail.ru

Поступила в редакцию 12 октября 2021 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE FEATURES OF TRIPHENYLBISMUTH
DICARBOXYLATES

L.V. Koshcheeva, lyusinda_ko@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of triphenylbismuth with chloroacetic acid and pentafluorobenzoic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide or hydrogen peroxide in ether has led to triphenylbismuthbis(chloroacetate) (**1**) and triphenylbismuthbis(2,3,4,5,6-pentafluorobenzoate) (**2**). The X-ray diffraction pattern for the crystal **1** has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromator), the results are [C₂₂H₁₉O₄Cl₂Bi, M 627.25, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 8.891(5), *b* = 10.401(5), *c* = 12.452(5) Å; $\alpha = 86.38(2)$ degrees, $\beta = 73.97(2)$ degrees, $\gamma = 87.15(3)$ degrees.; *V* = 1104.0(9) Å³; the crystal size is 0.41×0.28×0.1 mm; intervals of reflection indexes are $-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-21 \leq l \leq 21$; total reflections 76809; independent reflections 11945; *R*_{int} 0.0525; GOOF 1.041; *R*₁ = 0.0330, *wR*₂ = 0.0665; residual electron density 1.30/−2.28 e/Å³], and **2** [C₃₂H₁₅O₄F₁₀Bi, M 862.42, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 12.168(8), *b* = 12.260(8), *c* = 12.720(8) Å; $\alpha = 72.43(3)$ degrees, $\beta = 63.39(3)$ degrees, $\gamma = 61.46(2)$ degrees.; *V* = 1481.0(16) Å³; the crystal size is 0.37×0.2×0.1 mm; intervals of reflection indexes are $-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-16 \leq l \leq 16$; total reflections 51260; independent reflections 7342; *R*_{int} 0.0416; GOOF 1.047; *R*₁ = 0.0251, *wR*₂ = 0.0524; residual electron density 0.84/−0.91 e/Å³]the bismuth atoms have a distorted trigonal-bipyramidal coordination. The OBiO axial angles are 173.07(7) degrees and 172.24(8) degrees; the sums of the CBiC angles in the equatorial plane are 359.93 degrees and 359.92 degrees. The Bi–O bond lengths are 2.303(2), 2.323(2) Å, and 2.272(3), 2.315(3) Å. The intervals of variation in the Bi–C equatorial bond lengths are 2.190(3)–2.214(3) Å and 2.194(3)–2.206(3) Å. Structures **1** and **2** contain intermolecular contacts between the bismuth atoms and the oxygen atoms of the carboxylate groups. The Bi⋯O=C distances equal 2.904(3), 2.908(3) Å (**1**), and 2.947(4), 3.167(4) Å (**2**), which is less than the sum of the Van der Waals radii of bismuth and oxygen (3.59 Å). The Cl⋯Cl intermolecular contacts (3.43 Å) and H⋯O (2.43, 2.57 Å) are present in crystal **1**; while only H⋯O (2.50 Å) is present in crystal **2**. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for the structure are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1991198 (**1**); No. 2042930 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: hydrogen peroxide, *tert*-butyl hydroperoxide, triphenylbismuth, chloroacetic acid, pentafluorobenzoic acid, triphenylbismuthdicarboxylate, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Tuck K.L., Andrews P.C. Stability and Toxicity of *Tris*-tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and Their Biological Activity Towards. *Leishmania Major*. *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, pp. 18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.
2. Tiekink E.R.T. Antimony and Bismuth Compounds in Oncology. *Crit. Rev. Oncol./Hematol.*, 2002, vol. 42, no. 3. pp. 217–224. DOI: org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7.
3. Wang G.-C., Xiao J., Lu Y.-N., Xiao J., Lu Y.-N., Yu L., Song H.-B., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X., Wang H.-G. Synthesis, Characterization and *in vitro* Cytotoxicity Screening of Some Triaryl bismuth(V) Di(N-salicylidene)amino Carboxylates and the Crystal Structure of (2-HOC₆H₄CH=NCH₂CO₂)₂Bi(C₆H₅)₃. *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 19, no. 1, pp. 113–117. DOI: 10.1002/aoc.749.
4. Cui L., Bi C., Fan Y., Li X., Meng X., Zhang N., Zhang Z. Synthesis, Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes. *Inorgan. Chim. Acta.*, 2015, vol. 437, no. 1, pp. 41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
5. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Hai-Bin S., Hong-Geng W., Jin-Shan L., Jing-Rong C., Rui-Qing W. Synthesis, Characterization and Cytotoxicity of Some Triaryl bismuth(V) Di(N-*p*-toluenesulfonyl)

Aminoacetates and the Crystal Structure of $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2)_2\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_3$. *Appl. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 18, no. 4, pp. 187–190. DOI: 10.1002/aoc.609.

6. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Toxicity and Anti-leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, no. 3, pp. 971–980. DOI: 10.1039/C7DT04171C.

7. Cambridge Crystallographic Data Center. 2018. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

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

9. Andreev P.V. [Structure of the Adduct Tri(*o*-tolyl)bismuth Bis(chloroacetate) with Chloroacetic Acid]. *Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 59–65. DOI: 10.14529/chem190307. (in Russ.)

10. Sharutin V.V., I.V. Egorova, Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Gavrilov Y.V., Starichenko V.F. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(fluorobenzoates). *Russ. J. Coord. Chem*, 2003, vol. 29, no. 7, pp. 496–501. (in Russ.)

11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. [Triarylvismuth Dicarboxylates $\text{Ar}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$, Ar = *p*-Tol, R = CH_2Cl ; Ar = Ph, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$]. *Russ. J. Inorgan. Chem*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 196–200. DOI: 10.1134/S0036023619020189.

12. Gushchin F.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I., Kuropatov V.A. [Decomposition of Triphenylbismuth Dicrotonate in Light in the Presence of 2-methyl-2-nitrosopropane]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, vol. 8, no. 1, pp. 51–56. DOI: 10.14529/chem160108.

13. Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V. I. Synthesis And Structure of Triphenylantimony Dimethacrylate. *Russ. J. Gen. Chem*, 2011, vol. 81, no. 3, pp. 493–496. DOI: 10.1134/S107036321103008X.

14. 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.

15. Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis[3-(2-furyl)acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-*meta*-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m)_2$. *J. Appl. Cryst*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.

16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Y.R. Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxylates $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br-5})(\text{MeO-2}))_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CHal}_3]_2$ (Hal = F, Cl): Synthesis And Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 8, pp. 1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.

17. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Toxicity and Anti-Leishmanial Activity of Triphenyl Antimony(V) and Bismuth(V) α -Hydroxy Carboxylato Complexes. *Dalton Trans*, 2018, vol. 47, no. 3, pp. 971–980. DOI: 10.1039/c7dt04171c.

18. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Comparative Stability, Cytotoxicity and Anti-Leishmanial Activity of Analogous Organometallic Sb(V) and Bi(V) Acetato Complexes: Sb Confirms Potential While Bi Fails the Test. *J. Inorg. Bioche*, 2018, vol. 189, pp. 151–162. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.

19. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. Stability and Toxicity of Heteroleptic Organometallic Bi(V) Complexes Towards Leishmania Major. *Dalton Trans*, 2014, vol. 43, pp. 12904 – 12916. DOI: 10.1039/c4dt00957f.

20. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Tuck K.L., Andrews P.C. Stability And Toxicity of Tris-Tolyl Bismuth(V) Dicarboxylates and their Biological Activity Towards Leishmania Major. *Dalton Trans*, 2015, vol. 44, pp. 18215–18226. DOI: 10.1039/c5dt03335g.

21. Kumar I., Bhattacharya P., Whitmire K.H. Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes. *Organometallics*, 2014, vol. 33, pp. 2906–2909. DOI: 10.1021/om500337z.

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

23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, no. 2, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
25. Cui L., Bi C., Fan Y., Li X., Meng X., Zhang N., Zhang Zh. Crystal Structures, DNA Interaction and Anticancer Activity of Organobismuth(V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 2015, vol. 437, pp. 41–46. DOI: 10.1016/j.ica.2015.07.008.
26. Kiran A.B., Mocanu T., Pollnitz A., Shova S., Andruh M., Silvestru C. Triphenylbismuth(V) Di[(*iso*)nicotinate] – Transmetalation Agents or Divergent Organometallogligands? First Organobismuth(V)-Based Silver(I) Coordination Polymers. *Dalton Trans*, 2018, vol. 47, pp. 2531–2542. DOI: 10.1039/C7DT04516F.
27. Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F, Zhang X., Fan Y.-H. A New Organobismuth(V) Complex with Fluorobenzoic Ligands: Synthesis, Crystal Structure, Photodegradation Properties. *Inorg. Chim. Acta.*, 2018, vol. 483, pp. 129–135. DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.027.
28. Feham K., Benkadari A., Chouaih A., Miloudi A., Boyer G., Abed D.E. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth *Bis*(salicylate). *Cryst. Struct. Theory Appl*, 2013, vol. 2, pp. 28–33. DOI: 10.4236/csta.2013.21004.
29. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth *Bis*(3-phenylprop-2-enoate). *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, pp. 517–520. DOI: 10.1134/S1063774515040057.
30. Sharutin V.V., Egorova I.V., Kazakov M.A., Sharurina 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.
31. Egorova I.V., Sharutin V.V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A., Fukin G. K. Features of the Structure of Dicarboxylates of Triphenylbismuth. *J. Koord. Chemistry*, 2006, vol. 32, no. 9, pp. 644–661. DOI: 10.1134/S1070328406090041.
32. 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.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of *Tris*(3-methylphenyl)bismuth *Bis*(3,4-dimethylbenzenesulfonate). *Russ. J. Gen. Chem*, 2016, vol. 86, no. 5, pp. 1073–1076. DOI: 10.1134/S1070363216050157.
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylbismuth *Bis*(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis And Structure. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.
35. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. 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.

Received 12 October 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Кошечеева, Л.В. Особенности синтеза и строения дикарбоксилатов трифенилвисмута / Л.В. Кошечеева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 40–49. DOI: 10.14529/chem220105

FOR CITATION

Koshcheeva L.V. Synthesis and Structure Features of Triphenylbismuth Dicarboxylates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 40–49. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220105