

## ДЕАРИЛИРОВАНИЕ ТРИ(ОРТО-ТОЛИЛ)ВИСМУТА МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Л.В. Калимуллина, В.В. Шарутин

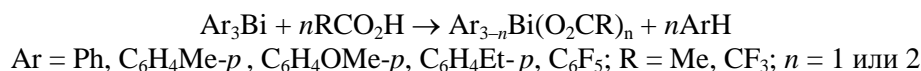
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием три(орто-толил)висмута с дигидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(орто-толил) висмута. Методом рентгеноструктурного анализа определено его строение. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), в кристаллах гидрата мезитиленсульфоната ди(орто-толил)висмута: [C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>SBi, M 608,48; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 8,872(7), b = 11,476(10), c = 13,119(10) Å; α = 109,48(5)°, β = 92,55(2)°, γ = 110,89(2)°; V = 1155,9(16) Å<sup>3</sup>; Z = 1; размер кристалла 0,32 × 0,1 × 0,06 мм; интервалы индексов отражений -11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17; всего отражений 30469; независимых отражений 5781; R<sub>int</sub> 0,0327; GOOF 1,044; R<sub>1</sub> = 0,0330, wR<sub>2</sub> = 0,0811; остаточная электронная плотность 2,85/-2,12 е/Å<sup>3</sup>]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2165866; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>). В кристалле гидрата его молекулы содержат координационно-связанную воду, причем расстояние Bi...OH<sub>2</sub> составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи Bi–O (2,388(4) Å) в группировке Bi–OSO<sub>2</sub>Mez и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å). Длины связей Bi–C (2,235(5) и 2,237(5) Å) несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и углерода (2,36 Å), а угол SBiC составляет 97,77(19)°. Поэтому можно считать, что координационный полиэдр атома висмута представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода в аксиальных положениях и двумя арильными лигандами с неподеленной электронной парой – в экваториальных позициях. Проанализированы особенности синтеза и строения аренсульфонатов диарилвисмута и их сольватов с амино- и кислородсодержащими лигандами. Если первые являются координационными полимерами, то вторые представляют собой молекулы с координационно-связанными n-донорными лигандами.

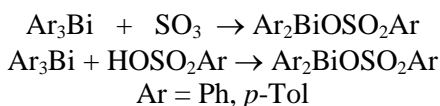
*Ключевые слова:* синтез, гидрат мезитиленсульфоната ди(орто-толил)висмута, строение, рентгеноструктурный анализ

### Введение

Арильные производные трехвалентного висмута (Ar<sub>3</sub>Bi, Ar<sub>2</sub>BiX и ArBiX<sub>2</sub>, X – электроотрицательный лиганд) привлекают внимание многих исследователей. Для получения производных висмута несимметричного строения используют преимущественно реакции деарилирования триарилвисмута кислотами HX [1–3]. Полнота деарилирования триарилвисмута определяется соотношением исходных реагентов, природой кислоты и условиями проведения реакций. Так, при взаимодействии триарилвисмута с уксусной или трифторуксусной кислотой в эфире в зависимости от количества исходных реагентов замещаются одна или две арильные группы [4]:



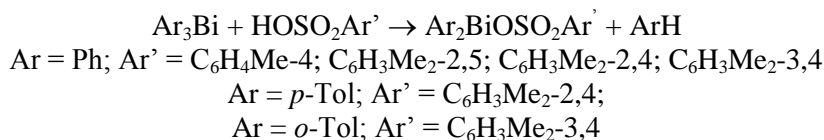
Эти же авторы получили бензолсульфонат дифенилвисмута и 4-метилбензолсульфонат ди-*n*-толилвисмута внедрением оксида серы (VI) по связи Bi–C в триарилвисмуте или деарилированием триарилвисмута аренсульфоновой кислотой [5]:



## Химия элементоорганических соединений

В [6] описан синтез из трифенилвисмута и 2,5-диметилбензолсульфоновой кислоты в толуоле бис(2,5-диметилбензолсульфоната) фенилвисмута, представляющего собой координационный полимер. О получении двух координационных полимеров винилсульфонатов висмута(III) сообщалось в [7]. Три органосульфоната дифенилвисмута были синтезированы взаимодействием эквивалентных количеств трифенилвисмута и органосульфоновой кислоты в спирте [8]. По аналогичной схеме был получен трифлат дифенилвисмута [9].

В работе [10] описан синтез аренсульфонатов диарилвисмута из триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты в эфире с выходом до 99 %:



Оптимальное время протекания реакций при комнатной температуре составляет 48 ч. Полученные аренсульфонаты диарилвисмута представляют собой мелкокристаллические неокрашенные вещества, нерастворимые в ароматических и алифатических углеводородах. Однако эти соединения хорошо растворяются в таких органических растворителях, как ацетон и диметилсульфоксид. Диаграммы дифференциального термического анализа полученных комплексов содержали один широкий экзотермический пик малой интенсивности, свидетельствующий о том, что они разлагаются без плавления. Высокие температуры разложения и плохая растворимость полученных аренсульфонатов диарилвисмута в большинстве органических растворителей предполагают их полимерное строение. В ИК-спектрах данных соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  и  $1200 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей S-O и S=O соответственно [11]. Однако по ИК-спектру сложно судить о характере связывания аренсульфонатного заместителя с центральным атомом. Отметим, что в литературе известны примеры, когда сульфонатные группы могут выступать в роли монодентатного лиганда [2], бидентатного лиганда, как в сульфонатах олова [12], а тройная координация сульфонатного заместителя отмечена для таллийорганических сульфонатов [13].

### Результаты и их обсуждение

Проведенное рентгеноструктурное исследование 2,5-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута показало, что в кристалле имеются цепочки, образованные из фрагментов  $\text{Ph}_2\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5$ , связанных между собой атомами кислорода сульфогруппы мостикового аренсульфонатного лиганда, то есть в кристалле соединение существует в полимерной форме (рис. 1) [10].

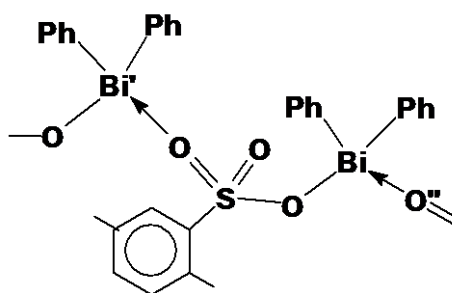


Рис. 1. Структурная формула 2,5-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута

Атом висмута с учетом стереохимически активной роли неподеленной электронной пары – так называемого «фантом»-лиганда – имеет тригонально-бипирамидальную координацию. Псевдовалентный угол  $\text{O}(1)\text{Bi}(1)\text{O}(3)$  равен  $166,2(2)^\circ$ , а углы между псевдоаксиальными атомами кислорода и *inco*-атомами углерода фенильных заместителей варьируют от  $82,2(2)$  до  $91,4(2)^\circ$ . Длины связей  $\text{Bi}-\text{C}$  в пределах экспериментальной погрешности одинаковы [ $2,223(7)$  и  $2,227(7) \text{ \AA}$ ], а рас-

стояния Vi-O заметно различаются [2,400(5) и 2,424(5) Å]. Длины связей S-O(3) [1,461(5) Å] и S-O(1) [1,476(5) Å] в цепочке атомов неравноценны: более короткой связи Vi-O соответствует более длинная связь S-O. Расстояние S-O(2) существенно короче (1,431 Å) из-за более высокой кратности данной связи. Различные значения длин связей Vi-O и S-O свидетельствуют о том, что бидентатный аренсульфонатный лиганд координируется на атоме висмута несимметрично. Более короткая связь Vi(1)-O(1) имеет ковалентный характер, а другая связь Vi(1)-O(3) образуется по донорно-акцепторному механизму и является координационной.

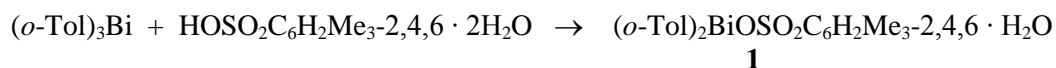
Можно предположить, что близкое к линейному расположение атомов O(1)-Vi(1)-O(3) благоприятно для гиперконъюгационного стереоэлектронного взаимодействия неподеленной электронной пары атома O(3) с разрыхляющей орбиталью связи Vi(1)-O(1) ( $n-\sigma^*$ -взаимодействие), которое и приводит к заметному удлинению связи Vi(1)-O(1) по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов Vi и O (2,31 Å [14]) и образованию трехцентральной связи =O(3)→Vi(1)-O(1). Однако в кристалле полимерного 2,4-диметилбензолсульфоната дифенилвисмута, имеющего аналогичное строение, разница в длинах связей Vi-O более заметна (2,406 и 2,459 Å) [15], чем в предыдущем комплексе (2,400 и 2,424 Å), несмотря на то что аксиальный угол OViO в 2,4-диметилбензолсульфонате дифенилвисмута (175,1°) приближается к теоретическому значению 180°.

Особенности строения тригонально-бипирамидальных комплексов Vi хорошо объясняются теорией отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) [16]. В соответствии с основными положениями этой теории наиболее электроотрицательные заместители занимают аксиальные позиции в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома, а неподеленная пара электронов предпочтительно занимает экваториальное положение, причем отталкивает соседнюю электронную пару сильнее по сравнению со связывающей электронной парой. В аренсульфонатах диарилвисмута аксиальные положения занимают, как предсказывает теория ОЭПВО, наиболее электроотрицательные заместители, а в экваториальных положениях располагаются фенильные группы [угол C(Ph)-Sb-C(Ph) равен 96,6(3)°] и неподеленная пара электронов, наличие которой и приводит к уменьшению валентного угла по сравнению с теоретическим значением 120°.

Таким образом, на основании анализа структурных исследований [17] можно заключить, что аренсульфонаты дифенилвисмута являются координационными полимерами и проявляют свойства соединений подобного строения: разлагаются при высоких температурах без плавления, не растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, но растворяются в растворителях, проявляющих донорные свойства.

Синтез и особенности строения сульфонов диарилвисмута, содержащих в координационной сфере центрального атома такие электронодонорные лиганды, как амины или оксиды триалкилолова, описаны в работах [18, 19]. В связи с этим представлялось интересным расширить ряд подобных аренсульфонатов диарилвисмута и сравнить структурные особенности представителей этого ряда соединений на большем числе примеров, поэтому мы продолжили исследования в этой области химии и попробовали получить из три(орто-толил)висмута и гидрата мезитиленсульфоновой кислоты в эфире мезитиленсульфонат ди(орто-толил)висмута.

Нами показано, что взаимодействие три(орто-толил)висмута с гидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире приводит к образованию гидрата мезитиленсульфоната ди(орто-толил)висмута:



Показано, что в кристалле гидрата **1** его молекулы содержат координационно-связанную воду (рис. 2). Расстояние Vi...OH<sub>2</sub> составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи Vi-O (2,388(4) Å) в группировке Vi-OSO<sub>2</sub>Me<sub>z</sub> и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å [14]).

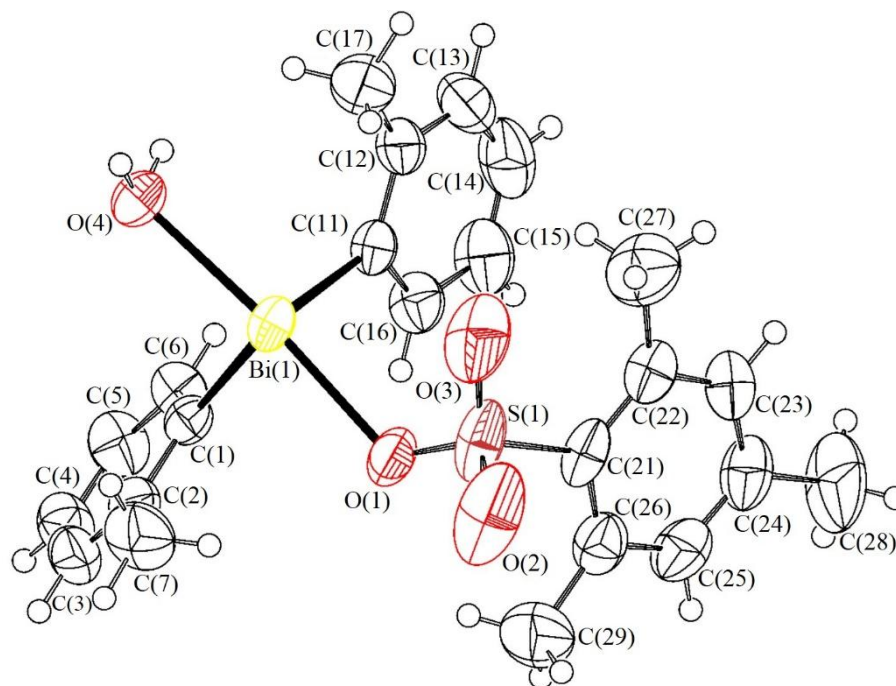


Рис. 2. Общий вид молекулы гидрата мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил)висмута

Длины связей Bi–C (2,235(5) и 2,237(5) Å) несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и углерода (2,36 Å [14]), а угол SBiC составляет 97,77(19)°. Можно поэтому считать, что координационный полиэдр атома металла представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода в аксиальных положениях и неподеленную электронную пару с двумя арильными лигандами в экваториальных позициях.

В ИК-спектре соединения **1** присутствуют полосы, характеризующие валентные колебания связей Bi–C (406 см<sup>-1</sup>) и Bi–O (546 см<sup>-1</sup>). Две полосы поглощения при 1186 и 999 см<sup>-1</sup> относятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям сульфонатной группы. Арильные лиганды при атоме висмута характеризуются полосами валентных колебаний ароматического скелета при 1570, 1450 см<sup>-1</sup>, а также ароматических и алифатических C–H связей (3025 и 2924 соответственно). Широкая полоса при 3435 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям O–H связи в молекуле воды [20–22].

### Экспериментальная часть

Элементный анализ на C и H выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. ИК-спектры записан на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 4000–400 см<sup>-1</sup> в матрице KBr. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

**Синтез гидрата мезитиленсульфоната бис(*орто*-толил)висмута (**3**).** Смесь три(*орто*-толил)висмута (0,1 г, 0,206 ммоль), дигидрата мезитиленсульфоновой кислоты (0,49 г, 0,206 ммоль и 10 мл диэтилового эфира выдерживали в закрытой ампуле при 20 °C в течение 72 ч. Крупные белые кристаллы, образовавшиеся на стенке ампулы, собирали, высушивали и взвешивали. Выход 0,072 г, 56 %, т. разл. 118 °C.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3435, 3025, 2924, 2854, 1805, 1570, 1450, 1254, 1244, 1209, 1186, 1138, 1080, 1055, 989, 961, 845, 746, 679, 579, 546, 530, 505, 424, 406. Найдено, %: C 45,27, H 4,51. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>SBi. Вычислено, %: C 45,36, H 4,44.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [24],

OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$ ). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома висмута – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	<b>1</b>
Формула	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{S}\text{Bi}$
$M$	608,48
$T$ , К	293
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P-1$
$a$ , Å	8,872(7)
$b$ , Å	11,476(10)
$c$ , Å	13,119(10)
$\alpha$ , град.	109,48(5)
$\beta$ , град.	92,55(2)
$\gamma$ , град.	110,89(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1155,9(16)
$Z$	1
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,748
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	7,742
$F(000)$	592,0
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,1 × 0,06
Область сбора данных по $2\theta$ , град.	6,4 – 56,9
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	30469
Независимых отражений	5781
$R_{\text{int}}$	0,0327
Переменных уточнения	268
$GOOF$	1,044
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0330$ , $wR_2 = 0,0811$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0407$ , $wR_2 = 0,0854$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	-2,12/2,85

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединении 3

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
Bi(1)–O(1)	2,388(4)	O(1)Bi(1)O(3)	170,20(14)
Bi(1)–C(1)	2,235(5)	C(1)Bi(1)O(1)	87,20(17)
Bi(1)–O(4)	2,487(4)	C(1)Bi(1)O(4)	83,69(16)
Bi(1)–C(11)	2,237(5)	C(1)Bi(1)C(11)	97,77(19)
S(1)–O(1)	1,495(5)	C(11)Bi(1)O(1)	88,31(17)
S(1)–O(3)	1,477(6)	C(11)Bi(1)O(4)	89,34(17)
S(1)–O(2)	1,408(6)	O(1)S(1)C(21)	104,0(3)
S(1)–C(21)	1,779(5)	O(3)S(1)O(1)	110,3(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2165866 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Выводы

Взаимодействием три(*орто*-толил)висмута с гидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен и структурно охарактеризован гидрат мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил)висмута. Координационный полиэдр атома металла представляет собой тригональную бипирамиду с атомами кислорода сульфогруппы и молекулой воды в аксиальных положениях и неподеленную электронную пару с двумя арильными лигандами в экваториальных позициях.

### Литература

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. Синтез, строение и применение органических соединений висмута // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719–788. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 3. С. 7–66.
3. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
4. Deacon G.B., Jackson W.R., J.M. Pfeiffer. The preparation and reactivity of arylbismuth(III) dicarboxylates and diarylbismuth(III) carboxylates // Aust. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 527–535. DOI: 10.1071/CH9840527.
5. Synthesis of arylbismuth (III) sulfonates from triaryl bismuth compounds and arenesulfonic acids or sulfur trioxide / G.B. Deacon, P.W. Felder, M. Domagala et al. // Inorg. Chim. Acta. 1986. Vol. 113, no. 1. P. 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К. Бис(2,5-диметилбензолсульфонат) фенилвисмута. Строение и реакции // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 10. С. 1356–1359. DOI: 10.7868/S0044457X14100183.
7. Homo- and heteroleptic coordination polymers and oxido clusters of bismuth(III) vinylsulfonates // L. Wrobel, T. Ruffer, M. Korb et al. // Chemistry. A European Journal. 2018. Vol. 24, no. 62. P. 16630–16644. DOI: 10.1002/chem.201803664.
8. Structural and solution studies of phenylbismuth(III) sulfonate complexes and their activity against *Helicobacter pylori* / P.C. Andrews, M. Busse, G.B. Deacon et al. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39, no. 40. P. 9633–9641. DOI: 10.1039/c0dt00629g.
9. Gupta A., Kumar S., Singh H.B. Structural and reactivity aspects of organoselenium and tellurium cations // Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci. 2016. Vol. 86. P. 465–498. DOI: 10.1007/s40010-016-0301-1.
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Житкевич М.В. Аренсульфонаты дифенилвисмута. Синтез и строение // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 5. С. 737–739.
11. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. ИЛ, 1963. 590 с.
12. Yeats P.A., Sams J.R., Aubke F. The synthesis and Mössbauer and vibrational spectra of some trimethyltin (IV) sulfonates // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10, no. 9. P. 1877–1881. DOI: 10.1021/ic50103a007.
13. Olapinski H., Weidlein J., Hausen H.D. SO<sub>3</sub>-Einschicbyngsreaktionen bei aluminium, gallium-, undium- and thallium trialkyle // J. Organomet. Chem. 1974. Vol. 64, no. 2. P. 193–204. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87910-3.
14. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015–3037.
15. 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.
16. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
17. Cambridge Crystallographic Data Center. 2022. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
18. Consequence of ligand bite angle on bismuth lewis acidity / R. Kannan, S. Kumar, A.P. Andrews et al. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, no. 16. P. 9391–9395. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01243
19. Reversing Lewis acidity from bismuth to antimony / D. Sharma, S. Balasubramaniam, S. Kumar et al. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57. P. 8889–8892. DOI: 10.1039/d1cc03038h.

20. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
21. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федудина. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
22. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
24. 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.
25. OLEX2: Complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

**Калимуллина Людмила Вячеславовна** – бакалавр, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ll.kalimullina@mail.ru

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 27 июня 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220405

## DEARYLATION OF TRI(ORTHO-TOLYL)BISMUTH WITH MESITYLENESULFONIC ACID

L.V. Kalimullina, ll.kalimullina@mail.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of tri(*ortho*-tolyl)bismuth with mesitylenesulfonic acid dihydrate in ether has led to di(*ortho*-tolyl)bismuth mesitylenesulfonate hydrate. Its structure has been determined by X-ray diffraction analysis. The X-ray diffraction pattern for crystal **1** has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK $\alpha$ -radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator), the results are the following: [C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>SBi, *M* 608.48; triclinic syngony, the P-1 symmetry group; cell parameters:  $a = 8.872(7)$ ,  $\alpha = 109.48(5)^\circ$ ,  $\beta = 92.55(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.89(2)^\circ$ ;  $V = 1155.9(16) \text{ \AA}^3$ ;  $Z$  1; the crystal size  $0.32 \times 0.1 \times 0.06 \text{ mm}$ ; intervals of reflection indexes are  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-15 \leq k \leq 15$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ ; total reflections 30469; independent reflections 5781;  $R_{int}$  0.0327;  $GOOF$  1.044;  $R_1 = 0.0330$ ,  $wR_2 = 0.0811$ ; residual electron density  $2.85/-2.12 \text{ e/\AA}^3$ ]. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for the structure are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 2165866; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>). The molecules in the hydrate crystal contain coordination-bound water, moreover, the Bi $\cdots$ OH<sub>2</sub> distance equals  $2.487(4) \text{ \AA}$ , which is comparable to the Bi–O bond length ( $2.388(4) \text{ \AA}$ ), in the Bi–OSO<sub>2</sub>Mez group, and the sum of the covalent radii of bismuth and oxygen ( $2.31 \text{ \AA}$ ). The Bi–C bond lengths ( $2.235(5)$  and  $2.237(5) \text{ \AA}$ ) are somewhat lower than the sum of the covalent radii of bismuth and carbon atoms ( $2.36 \text{ \AA}$ ), and the CBiC angle equals  $97.77(19)^\circ$ . Therefore, the bismuth atom with the oxygen atoms in axial positions should be considered a trigonal bipyramid, with two aryl ligands including lone electron pairs in equatorial positions. The features of synthesis and structure of diarylbismuth arenesulfonates and their solvates with amino- and oxygen-containing ligands have been analyzed. The former are coordination polymers, while the latter are molecules with coordination-bound n-donor ligands.

**Keywords:** synthesis, di(*ortho*-tolyl)bismuth mesitylene sulfonate hydrate, structure, X-ray diffraction analysis

### References

1. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Organic compounds of bismuth: synthesis, structure, and applications. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2021;47(12):719–788. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
2. Sharutin V.V., Mosunova T.V. Synthesis, structure and application of aryl bismuth compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. of Chemistry*. 2020;12(3):7–66. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem200301.
3. 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.
4. Deacon G.B., Jackson W.R., Pfeifer S.M. The preparation and reactivity of arylbismuth (III) dicarboxylates and diarylbismuth (III) carboxylates. *Australian Journal of Chemistry*. 1984;37(3):527–535. DOI: 10.1071/CH9840527.
5. Deacon G.B., Felder P.W., Domagala M., Huber F., Ruther R. Synthesis of arylbismuth (III) sulfonates from triaryl bismuth compounds and arenesulfonic acids or sulfur trioxide. *Inorganica Chimica Acta*. 1986;113(1):43–46. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.
6. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Phenylbismuth bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate): structure and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014;59(10):1119–1122. DOI: 10.1134/S0036023614100179.
7. Wrobel L., Ruffer T., Korb M., Lang H., Mehring M., Rrautscheid H., Meyer J., Andrews P.C. Homo- and heteroleptic coordination polymers and oxido clusters of bismuth(III) vinylsulfonates. *Chemistry – A European Journal*. 2018;24(62):16630–16644. DOI 10.1002/chem.201803664.
8. Andrews P.C., Bussse M., Deacon G.B., Ferrero R.L., Junk P.C., Huynh K.K., Kumar I., MacLellan J.G. Structural and solution studies of phenylbismuth(III) sulfonate complexes and their activity against helicobacter pylori. *Dalton Transactions*. 2010;39(40):9633–9641. DOI: 10.1039/C0DT00629G.
9. Gupta, A., Kumar, S. & Singh, H.B. Structural and reactivity aspects of organoselenium and tellurium cations. *Proceedings of the National Academy of Sciences. India. Section A. Physical Sciences*. 2016;86:465–498. DOI: 10.1007/s40010-016-0301-1.
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Nasonova N.V., Bliznyuk T.N., Bel'skii V.K. Diphenylbismuth arenesulfonates. Synthesis and structure. *Russian Journal of General Chemistry*. 2000;70(5):687–689.
11. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, IL Publ. 1963. 590 p.
12. Yeats P.A., Sams J.R., Aubke F. The Synthesis and mössbauer and vibrational spectra of some trimethyltin (IV) sulfonates. *Inorganic Chemistry*. 1971;10(9):1877–1881. DOI: 10.1021/ic50103a007.
13. Olapinski H., Weidlein J., Hausen H.D. SO<sub>3</sub>-einschiebungsreaktionen bei aluminium-, gallium-, indium- and thalliumtrialkylen. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1974;64(2):193–204. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87910-3.
14. Batsanov S.S. *Atomnye radiusy elementov* [The atomic radii of the elements]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1991;36(12):3015–3037.
15. 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. *Russian Journal of General Chemistry*. 2001;71(1):79–82. DOI: 10.1023/A:1012385524010.
16. Gillespie R.G., Hargittai I. The VSEPR Model of molecular geometry. London: *Allyn & Bacon*, 1991.
17. Cambridge Crystallographic Data Center. 2022. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
18. Kannan R., Kumar S., Andrews A.P., Jemmis E.D., Venugopal A. Consequence of ligand bite angle on bismuth Lewis acidity. *Inorganic Chemistry*. 2017;56:9391–9395. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01243.
19. Sharma D., Balasubramaniam S., Kumar S., Jemmis E.D., Venugopal A. Reversing Lewis acidity from bismuth to antimony. *Chemical Communications*. 2021;57:8889–8892. DOI: 10.1039/d1cc03038h.
20. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [IR-spectra of the main classes of organic compounds]. Moscow: MGU, 2012. 54 p.



21. Vasil'ev A.V., Gritsenko E.V., Shchukin. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedineniy: uchebnoe posobie* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds: textbook]. St. Petersburg: SPbGLTA, 2007. 54 p.

22. Spectral database for organic compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data collection and processing software for the smart system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

24. 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.

25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*. 2009;42:339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Received 27 June 2022

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. Деарилрование три(орто-толил)висмута мезитиленсульфоновой кислотой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55–63. DOI: 10.14529/chem220405

**FOR CITATION**

Kalimullina L.V., Sharutin V.V. Dearylation of tri(ortho-tolyl)bismuth with mesitylenesulfonic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(4):55–63. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220405

---