

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ВИСМУТА Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) И МЕЗИТИЛЕНСУЛЬФОНАТА ТЕТРАФЕНИЛВИСМУТОНИЯ

В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин[✉], Е.Е. Штоль, В.В. Крошнина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] senchurinvs@susu.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 %.

Ключевые слова: синтез, реакция перераспределения лигандов, хлорид, нитрат, мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония

Для цитирования: Новый способ синтеза производных висмута Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) и мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, Е.Е. Штоль, В.В. Крошнина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103–107. DOI: 10.14529/chem240211

Original article
DOI: 10.14529/chem240211

A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF BISMUTH DERIVATIVES Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) AND TETRAPHENYLBISMUTHONIUM MESITYLENESULPHONATE

V.V. Sharutin, V.S. Senchurin[✉], E.E. Shtol, V.V. Kroshnina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] senchurinvs@susu.ru

Abstract. By reacting equimolar amounts of triphenylbismuth dichloride and dinitrate with penta-phenylbismuth in benzene, tetraphenylbismuthonium chloride and nitrate were synthesized, which in reaction with mesitylenesulfonic acid form tetraphenylbismuthonium mesitylenesulfonate with a yield of up to 73 %.

Keywords: synthesis, ligand redistribution reaction, chloride, nitrate, tetraphenylbismuthonium mesitylenesulfonate

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S., Shtol E.E., Kroshnina V.V. A new method for synthesis of bismuth derivatives Ph_4BiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) and tetraphenylbismuthonium mesitylenesulphonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):103–107. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240211

Введение

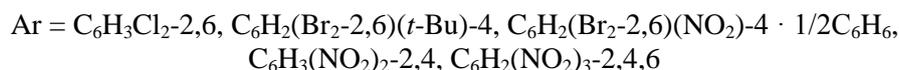
С момента открытия в 1975 г. возможности использования органических соединений висмута в тонком органическом синтезе [1] число публикаций, посвященных разработке методов синтеза, исследованию реакционной способности и особенностей строения висмуторганических производных, значительно возросло, а разнообразие типов висмуторганических соединений привело к расширению исследований в этой области с целью поиска возможностей их более широкого использования в химии и медицине [2].

Одними из наименее изученных производных пентавалентного висмута являются соли тетрафенилвисмутония. Показано, что титрование пентафенилвисмута эфирным раствором хлористого водорода сопровождается исчезновением фиолетовой окраски, характерной для пентафенилвисмута, и образованием лабильных бесцветных кристаллов хлорида тетрафенилвисмутония, медленно разлагающихся при комнатной температуре до трифенилвисмута и хлорбензола [3]. Позже, методом РСА установлено его строение и найдено, что в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома хлор занимает аксиальное положение [4].

Аналогичной структурой обладает и кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмутония, полученный из пентафенилвисмута и раствора бромоводородной кислоты в ацетоне [5].

Взаимодействием пентафенилвисмута с эквимольными количествами серной, 2,4-динитробензолсульфоновой и азотной кислот синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{HOSO}_3]$, 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилвисмута $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4]$ и гидрат нитрата тетрафенилвисмута $\text{Ph}_4\text{BiNO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Кристаллические структуры соединений висмута определены методом рентгеноструктурного анализа. Если в первых двух атомы висмута пентакоординированы (окружение C_4BiO), то в кристалле последнего присутствуют молекула нитратотетрафенилвисмута, нитрат-анионы и два типа катионов тетрафенилвисмутония, один из которых координирован с нитрат-анионом и молекулой воды.

С целью установления влияния природы заместителей в ароксильной группе на значения валентных углов и длин связей при атоме висмута в ароксиде тетрафенилсурьмы был синтезирован ряд указанных производных по реакции пентафенилвисмута с фенолами, содержащими электроакцепторные заместители (толуол, 20 °С) [7].



Ароксиды тетрафенилвисмутония, полученные с выходами до 86 %, представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого или желто-коричневого цвета, растворимые в алифатических и ароматических углеводородах.

В препаративной химии органических соединений пентавалентного висмута с помощью реакций обмена синтезируют ряд производных платины и золота. Так, продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмутония с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является комплекс *S*-диметилсульфоксидотрибромплатината *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi} \cdot \text{DMSO}-O]^+[\text{PtBr}_3 \cdot \text{DMSO}-S]^-$. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из хлорида тетрафенилвисмутония и гексахлороплатината калия, дает гексахлорплатинат тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [4]. Взаимодействием бромида тетрафенилвисмутония с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией твердого остатка из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ [8].

Отметим эффективный метод синтеза фторидов арилтрифенилвисмутония, заключающийся в обработке дифторида трифенилвисмута фенолборной кислотой в присутствии эфира трифторида бора в хлористом метиле с последующей обработкой реакционной смеси избытком фторида цезия, который впервые описали японские авторы в 2003 году [9] и продолжили авторы работы [10], получившие по аналогичной схеме фториды арилтрифенилвисмутония и изучившие транспортные свойства катионов общей формулы $[\text{Ph}_3\text{BiAr}]^+$, где Ar = фенил, нафтил, антрин или пиренил. Показано, что указанные катионы эффективно переносят гидроксид-, фторид- и хлорид-анионы через фосфолипидный бислой.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Динитрат трифенилвисмута получали взаимодействием дибромидом трифенилвисмута и нитрата серебра (1:2 мольн.) в этаноле по методике приведенной в [11]. Осадок бромида серебра отфильтровывали и после испарения растворителя выделяли бесцветные игольчатые кристаллы с т. разл. 148 °С. Дихлорид трифенилвисмута синтезировали окислением трифенилвисмута дихлоридом меди (II) в ацетоне. Раствор декантировали от выпавшего осадка хлорида меди (I) и после испарения растворителя выделяли неокрашенные кристаллы дихлорида трифенилвисмута с т. пл. 156 °С (лит. данные 158–159 °С [11]). Пентафенилвисмут синтезировали по методике, описанной в [3]. В работе использовали также мезитиленсульфовую кислоту (Alfa Aesar).

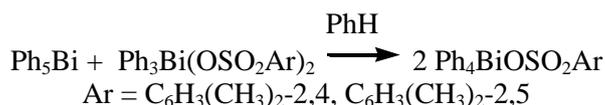
Синтез хлорида тетрафенилвисмутония (1). 0,5 г (0,84 ммоль) пентафенилвисмута и 0,43 г (0,84 ммоль) дихлорида трифенилвисмута растворяли при перемешивании в 15 мл бензола. Раствор отфильтровывали и испаряли растворитель при комнатной температуре. Выход неокрашенных кристаллов соединения **1** составил 0,51 г (55 %). ИК-спектр и т. пл. (85 °С) соединения **1** совпали с ИК-спектром и т. пл. хлорида тетрафенилвисмутония, полученного по реакции дефенилирования пентафенилвисмута соляной кислотой [4].

По аналогичной методике из пентафенилвисмута и динитрата трифенилвисмута получен с выходом 64 % **нитрат тетрафенилвисмутония (2)**, ИК-спектр и т. пл. (113 °С с разл.) которого совпали с нитратом тетрафенилвисмутония, полученного из пентафенилвисмута и азотной кислоты [6].

Синтез мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония (3). 0,3 г (0,59 ммоль) хлорида тетрафенилвисмутония растворяли в 10 мл ацетона и при перемешивании прибавляли раствор 0,12 г (0,6 ммоль) мезитиленсульфоновой кислоты в 10 мл воды. Раствор отфильтровывали и испаряли растворитель при комнатной температуре. Выход неокрашенных кристаллов соединения **3** составил 0,34 г (86 %). ИК-спектр и т. пл. (177 °С с разл.) соединения **3** совпали с ИК-спектром и т. пл. мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония, полученного ранее по реакции дефенилирования пентафенилвисмута мезитиленсульфоновой кислотой [27]. **Мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония (3)** получен нами также по аналогичной методике из нитрата тетрафенилвисмутония и мезитиленсульфоновой кислоты с выходом 68 %.

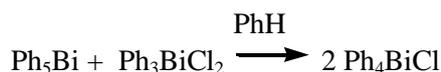
Обсуждение результатов

В 1999 году открыта реакция перераспределения лигандов для фенильных соединений пятивалентного висмута на примере взаимодействия пентафенилвисмута с *бис*(диметилбензолсульфонатами) трифенилвисмута, позволяющая получать с высоким выходом аренсульфонаты тетрафенилвисмутония [12].

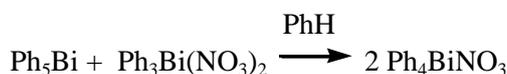


Подобные реакции перераспределения лигандов были описаны на примере соединений фосфора [13, 14], мышьяка [15] и сурьмы [16–21]. Однако о получении галогенидов тетрафенилвисмутония по этой схеме ранее не сообщалось.

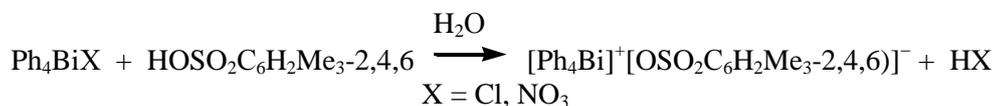
Мы предположили, что протекание реакций перераспределения лигандов с участием дигалогенидов трифенилвисмута может иметь место и для пентафенилвисмута. Действительно, реакция пентафенилвисмута с дихлоридом трифенилвисмута в бензоле приводит к образованию хлорида тетрафенилвисмутония с выходом 55 %.



Нами найдено, что по аналогичной схеме протекает реакция пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута:



Ранее в литературе был описан синтез ряда аренсульфонатов органилтрифенилфосфония из галогенидов органилтрифенилфосфония и аренсульфоновых кислот [22–26]. Нами установлено, что хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония реагируют с мезитиленсульфоновой кислотой в воде с образованием мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}]$, выделенного из реакционной смеси с выходом до 86 %.



Достоинствами данного одностадийного способа синтеза являются мягкие условия проведения эксперимента и высокий выход мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония, получение которого из пентафенилвисмута и мезитиленсульфоновой кислоты было описано ранее [27].

Заключение

Таким образом, взаимодействие пентафенилвисмута с дихлоридом трифенилвисмута приводит к образованию хлорида тетрафенилвисмутония. Продуктом аналогичной реакции пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута является нитрат тетрафенилвисмутония. Взаимодействие полученных ониевых соединений тетрафенилвисмутония с мезитиленсульфоновой кислотой в смеси ацетон/вода сопровождается образованием мезитиленсульфоната тетрафенилвисмутония с выходом до 73 %.

Список источников

1. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581.
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301.
3. Wittig G., Clauß K. // Lieb. Ann. 1952. Bd. 578, Nr. 1. S. 136.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 11. С. 1516. DOI: 10.31857/S0044457X20110173.
5. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 3. С. 320. DOI: 10.31857/S0044457X20030125.
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61, № 5. С. 776. DOI: 10.26902/JSC_id55423
7. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 2. С. 89. DOI: 10.1134/S1070328408020024.
8. Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11, № 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem190306.
9. Ooi T., Goto R., Mariuoka K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10494. DOI: 10.1021/ja030150k.
10. Park G., Brock D.J., Pellois J.-P., Gabbai F.P. // Chem Cell Press. 2019. V. 5. P. 2215. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.06.013.
11. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 2325. DOI: 10.1007/BF02498282.
13. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. и др. // Журн. орг. химии. 2001. Т. 37, № 12. С. 1875.
14. Шарутин В.В., Механошина Е.С., Сахаутдинова М.Э. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2024. Т. 16, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem240106.
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Иваненко Т.К. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 5. С. 867.
16. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
17. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 10. С. 1755. EDN: BLATEE.

18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513.
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакулина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 482. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1454. DOI: 10.1134/S0036023613110181.
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 2. С. 41. DOI: 10.14529/chem220205.
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92, № 6. С. 885. DOI: 10.31857/S0044460X22060087.
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 10. С. 99532. DOI: 10.26902/JSC_id99532.
25. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 31. DOI: 10.14529/chem230103.
26. Механошина Е.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 55. DOI: 10.14529/chem230204.
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803/

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru.

Сенчурин Владислав Станиславович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senchurinvs@mail.ru.

Штоль Елена Евгеньевна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: 415801@mail.ru.

Крошнина Валерия Вячеславовна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: flora.valeriya@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 26 января 2024 г.
The article was submitted 26 January 2024.*