Научная статья УДК 546.865+547.47+548.312.5 DOI: 10.14529/chem240304

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ *БИС*(2,3-ДИФТОРБЕНЗОАТА) ТРИФЕНИЛВИСМУТА

А.Н. Ефремов[⊠], В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия [™] efremov_an94@mail.ru

> Аннотация. Дикарбоксилат трифенилвисмута $Ph_3Bi[OC(O)C_6H_3F_2-2,3]_2$ синтезирован по реакции окислительного присоединения между трифенилвисмутом и 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире. Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы висмута в кристаллах соединения [C₃₂H₂₁O₄F₄Bi, M 754,47; сингония триклинная, группа симметрии $P\overline{1}$; параметры ячейки: a = 9,023(4), b = 11,208(4), c = 14,784(6) Å; $\alpha = 70,166(13),$ $\beta = 86,68(3), \gamma = 82,698(14)$ град.; V = 1394,9(10) Å³; размер кристалла $0,36 \times 0,14 \times 0,09$ мм; интервалы индексов отражений $-15 \le h \le 15, -18 \le k \le 19, -25 \le l \le 25$; всего отражений 91795; независимых отражений 14244; R_{int} 0,0426; GOOF 1,010; $R_1 = 0,0315$, $wR_2 = 0,0613$; остаточная электронная плотность 1,12/-0.91 e/Å³] имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (аксиальный угол составляет 172,19(6)°). Сумма валентных углов CBiC в экваториальной плоскости составляет 359,92(9)°. Расстояния Bi-O составляют 2,291(2) и 2,250(2) Å, длины связей Bi-C изменяются в интервале 2,193(3)-2,216(2) Å. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,033 Å. В структуре соединения наблюдаются внутримолекулярные контакты Bi···O(=C), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3,9 Å). Формирование пространственной структуры кристаллов соединения обусловлено наличием водородных связей типа Н…О(=С), Н…F и СН…π-взаимодействий. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1981641; deposit@ccdc.cam.ac.uk; https://www.ccdc.cam.ac.uk).

> *Ключевые слова:* трифенилвисмут, 2,3-дифторбензойная кислота, *бис*(2,3-дифторбензоат) трифенилвисмута, *трет*-бутилгидропероксид, окислительный синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Ефремов А.Н., Шарутин В.В. Синтез и строение бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 105–110. DOI: 10.14529/chem240304

Original article DOI: 10.14529/chem240304

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIPHENYLBISMUTH *BIS*(2,3-DIFLUOROBENZOATE)

A.N. Efremov[∞], V.V. Sharutin

Abstract. Triphenylbismuth dicarboxylate Ph₃Bi[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ was synthesized by an oxidative addition reaction between triphenylbismuth and 2,3-difluorobenzoic acid in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide in diethyl ether. The compound was identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to the X-ray diffraction data, the bismuth atoms in the compound crystals [C₃₂H₂₁O₄F₄Bi, *M* 754.47; triclinic system, space group $P\overline{1}$; cell parameters: a = 9.023(4), b = 11.208(4), c = 14.784(6) Å; $\alpha = 70.166(13)$, $\beta = 86.68(3)$, $\gamma = 82.698(14)$ deg.; V = 1394.9(10) Å³; crystal size $0.36 \times 0.14 \times 0.09$ mm; index ranges $-15 \le h \le 15$, $-18 \le k \le 19$, $-25 \le l \le 25$; total reflections

© Ефремов А.Н., Шарутин В.В., 2024.

91795; independent reflections 14244; R_{int} 0.0426; *GOOF* 1.010; $R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0613$; residual electron density 1.12/-0.91 e/Å³] have a distorted trigonal bipyramidal coordination with the oxygen atoms of the carboxylate ligands in axial positions (the axial angle is 172.19(6)°). The sum of the CBiC bond angles in the equatorial plane is 359.92(9)°. The Bi–O distances are 2.291(2) and 2.250(2) Å, the Bi–C bond lengths vary in the range 2.193(3)–2.216(2) Å. The bismuth atom deviates from of the equatorial plane [C₃] by 0.033 Å. In the structure of the compound, Bi···O(=C) intramolecular contacts are observed, which is significantly less than the sum of the van der Waals radii of Bi and O atoms (3.9 Å). The formation of the spatial crystal structure of the compound is due to the presence of hydrogen bonds such as H···O(=C), H···F and CH···π interactions. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 1981641; deposit@ccdc.cam.ac.uk; https://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: triphenylbismuth, 2,3-difluorobenzoic acid, triphenylbismuth *bis*(2,3-difluorobenzoate), *tert*-butylhydroperoxide, oxidative synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and structure of triphenylbismuth *bis*(2,3-difluorobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):105–110. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240304

Введение

Наличие вакантных *d*-орбиталей у атома висмута в арильных соединениях пятивалентного металла позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, в которых присутствуют пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами. Такое взаимодействие приводит к повышению координационного числа атома висмута и, как правило, влияет на реакционную способность соединений. Известны арильные производные висмута с такими координационными центрами в лигандах, как атомы фосфора [1, 2], кислорода [3–6], азота [7–15] и серы [16, 17]. Производные пятивалентного висмута общей формулы Ar₃BiX₂, где X – остаток карбоновой кислоты, являются биологически активными соединениями, оказывающими антилейшманиозное действие [18–21], обладают фотохимической активностью [22]. Поэтому синтез и исследование свойств дикарбоксилатов триарилвисмута является актуальной задачей.

В настоящей работе по реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, 2,3-дифторбензойной кислоты в присутствии органического окислителя получен $\delta uc(2,3-$ дифторбензоат) трифенилвисмута Ph₃Bi[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ (**1**) и установлены особенности его строения методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Синтез бис(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута $Ph_3Bi[OC(O)C_6H_3F_2-2,3]_2$ (1). К раствору 100 мг (0,227 ммоль) трифенилвисмута и 72 мг (0,454 ммоль) 2,3-дифторбензойной кислоты в 30 мл диэтилового эфира прибавляли 29 мг (0,227 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*бутилгидропероксида и выдерживали 24 ч при 20 °С. После испарения растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси растворителей бензол–н-октан (2:1 объемн.). Получили 139 мг (81 %) неокрашенных кристаллов соединения 1 с т. пл. 143 °С.

ИК-спектр, (*v*, см⁻¹): 3088, 3064, 3049, 1961, 1892, 1695, 1624, 1587, 1573, 1556, 1479, 1436, 1350, 1327, 1273, 1226, 1193, 1151, 1093, 1068, 1008, 987, 954, 947, 921, 910, 835, 815, 785, 758, 731, 702, 682, 650, 626, 599, 503, 489, 449, 439, 416.

Найдено, %: С 51,08; Н 2,87. С₃₂Н₂₁О₄F₄Bi. Вычислено, %: С 50,94; Н 2,81.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) кристалла соединения 1 проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо К_{α}-излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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* [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью про-

грамм *SHELXL/PC* [24] и *OLEX2* [25]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{изo}(H) = 1, 2U_{экв}(C)$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома висмута – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (Ne 1981641 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Таблица 1

Параметр	1	
Формула	$C_{32}H_{21}O_4F_4Bi$	
M	754,47	
Сингония	триклинная	
Пр. группа	PĪ	
<i>a</i> , Å	9,023(4)	
b, Å	11,208(4)	
с, Å	14,784(6)	
α, °	70,166(13)	
β, °	86,68(3)	
γ, °	82,698(14)	
$V, Å^3$	1394,9(10)	
Z	2	
ρ(выч.), г/см ³	1,796	
μ, мм ⁻¹	6,383	
F(000)	728,0	
Размер кристалла, мм	$0,36 \times 0,14 \times 0,09$	
Область сбора данных по 20, град	5,86–74,3	
Интервалы индексов отражений	$-15 \le h \le 15, -18 \le k \le 19, -25 \le l \le 25$	
Измерено отражений	91795	
Независимых отражений	14244	
R _{int}	0,0426	
Переменных уточнения	370	
GOOF	1,010	
R -факторы по F ² > 2 σ (F ²)	$R_1 = 0,0315, wR_2 = 0,0613$	
R-факторы по всем отражениям $R_1 = 0,0599, wR_2 = 0,0680$		
Остаточная электронная плотность (max/min), e/A ³	1,12/0,91	

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения 1

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Bi(1)–O(3)	2,291(2)	O(1)Bi(1)O(3)	172,19(6)
Bi(1)–O(1)	2,250(2)	C(1)Bi(1)O(3)	87,54(8)
Bi(1)–C(1)	2,193(3)	C(1)Bi(1)O(1)	91,54(8)
Bi(1)–C(21)	2,216(2)	C(1)Bi(1)C(21)	112,81(9)
Bi(1)–C(11)	2,194(2)	C(1)Bi(1)C(11)	141,73(9)
O(3)–C(47)	1,291(3)	C(11)Bi(1)C(21)	105,38(9)
O(4)–C(47)	1,230(3)	C(21)Bi(1)O(3)	86,67(7)
O(1)–C(37)	1,289(3)	C(21)Bi(1)O(1)	86,54(8)
O(2)–C(37)	1,217(3)	C(11)Bi(1)O(3)	92,45(8)
Bi(1)…O(2)	3,059(2)	C(11)Bi(1)O(1)	93,06(8)
Bi(1)····O(4)	2,944(2)	C(47)O(3)Bi(1)	109,38(13)

Обсуждение результатов

Синтез *бис*(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута Ph₃Bi[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ (1) осуществлен по реакции окислительного присоединения между трифенилвисмутом и 2,3-дифторбензойной

кислотой в присутствии окислителя – *трет*-бутилгидропероксида – при мольном соотношении реагентов 1:2:1 в диэтиловом эфире с выходом 81 %. Аналогичным образом ранее нами были получены с высоким выходом *бис*(2,3-дифторбензоаты) *трис(пара-толил)*- и *трис(мета-*толил)висмута [26].

 $Ph_{3}Bi + 2 HOC(O)C_{6}H_{3}F_{2}-2, 3 + t-BuOOH \rightarrow Ph_{3}Bi[OC(O)C_{6}H_{3}F_{2}-2, 3]_{2} + t-BuOH + H_{2}O.$

После перекристаллизации твердого остатка из смеси растворителей *н*-октан–бензол (1:2 объемн.) получены кристаллы соединения (1), пригодные для рентгеноструктурного анализа (PCA).

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента BiC₃ при 439 см⁻¹. Валентным колебаниям карбонильной группы соответствует интенсивная полоса поглощения при 1624 см⁻¹. Полосы поглощения при 1587, 1479, 1436 см⁻¹ характеризуют валентные колебания углеродного скелета ароматических фрагментов. Колебаниям v(C_{Ar}-H) отвечают полосы поглощения средней интенсивности при 3088, 3064 и 3049 см⁻¹, а колебаниям $\delta(C_{Ar}-H)$ – высокоинтенсивная полоса при 758 см⁻¹ [27–29].

По данным РСА, атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях (см. рисунок).



Строение соединения 1 (атомы водорода не приведены)

Строение координационного узла атома металла схоже с ранее описанными бис(2,3-дифторбензоатами) трис(пара-толил)- и трис(мета-толил)висмута [26]. Сумма валентных углов CBiC в экваториальной плоскости составляет 359,92(9)°, аксиальный угол OBiO отклоняется от значения в 180° и составляет 172,19(6)°. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости [C₃] на 0,033 Å. Длины связей Ві-С имеют близкие значения (2,193(3), 2,194(2), 2,216(2) Å), а расстояния Bi–O (2,291(2), 2,250(2)Å) соизмеримы с суммой ковалентных радиусов атомов партнеров (2,32 Å [30]). Плоские арильные кольца повернуты вокруг связей Ві-С_{экв} таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Двугранные углы между плоскостями бензольных колец арильных лигандов и экваториальной плоскостью составляют 19,16° С1-6, 16,32° С11-16, 87,09° С21-26. Отметим, что в структурах бис(2,3дифторбензоатов) трис(пара-толил)-, трис(мета-толил)висмута и 1 одно из арильных колец, расположенное напротив наибольшего экваториального угла, практически перпендикулярно экваториальной плоскости [С₃] и компланарно плоскостям карбоксильных групп карбоксилатных лигандов. В структуре 1 наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия атома металла с карбонильным атомами кислорода. Расстояния Ві…О(=С) значительно меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов атомов Bi и O (3,9 Å [31]) и составляют 2,944(2) и 3,059(2) Å.

Как правило, карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилвисмута имеют *цис*-ориентацию относительно экваториального фрагмента C_3Bi и формирование внутримолекулярных контактов Bi···O(=C) происходит внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до 152,9° [32, 33]. В соединении **1** наблюдается аналогичная ориентация, при этом наибольший экваториальный угол составляет 141,73(9)°.

Формирование пространственной сетки в кристалле соединения 1 обусловлено наличием слабых водородных связей типа С=O···H–C (2,70 Å), С–F···H–C (2,57, 2,62, 2,65 Å) и СН··· π -взаимодействий.

Выводы

Таким образом, взаимодействие трифенилвисмута с 2,3-дифторбензойной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) приводит к образованию *бис*(2,3-дифторбензоата) трифенилвисмута. По данным РСА, в молекулах соединения атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях. Образование пространственной сетки кристалла обусловлено водородным связями с участием атомов фтора и карбонильных атомов кслорода.

Список источников

1. Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7117. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01079.

2. Tschersich C., Hoof S., Frank N. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1837. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02740.

3. Lichtenberg C., Pan F., Spaniol T.P. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13011. DOI: 10.1002/anie.201206782.

4. *Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. DOI: 10.1021/om1010148.

5. Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016. 02.008.

6. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, P. 1043. DOI: 10.1134/S0036023617100163.

7. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 23. DOI: 10.1134/S107032842001008X.

8. Kindra D.R., Peterson J.K., Ziller J.W. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 395. DOI: 10.1021/ om5010786.

9. Casely I.J., Ziller J.W., Mincher B.J. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1513. DOI: 10.1021/ ic102119y.

10. Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 505. DOI: 10.1039/C3DT51733K.

11. Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 25. P. 3999. DOI: 10.1002/ejic.201600539.

12. Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 850. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.01.004.

13. Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2378. DOI: 10.1002/zaac.201000233.

14. Alcantara E., Sharma P., Perez D. et al. // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2012. V. 42. P. 1139. DOI: 10.1080/15533174.2012.680162.

15. Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. DOI: 10.1021/om1010148.

16. Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P.695. DOI: 10.1134/S1070328419100038.

17. Chen J., Murafuji T., Tsunashima R. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4532. DOI: 10.1021/om200228x.

18. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. DOI: 10.1039/C7DT04171C.

19. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015.

20. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904. DOI: 10.1039/ C4DT00957F.

21. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215. DOI: 10.1039/C5DT03335G.

22. Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129. DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.027.

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. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

26. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1962. DOI: 10.1134/S0022476621120155.

27. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

28. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

29. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. URL: https://sdbs.db.aist.go.jp (дата обращения: 15.01.2024).

30. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.

31. Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.

32. Hassan A., Wang S. // Dalton Trans. 1997. V. 12. P. 2009. DOI: 10.1039/a700477j 32.

33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 190. DOI: 10.1134/ S0036023619100139.

Ефремов Андрей Николаевич – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov_an94@mail.ru

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.

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2024 г. The article was submitted 12 February 2024.