

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БРОМИДА БИС[(3-ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ]ВИСМУТА

В.С. Сенчури[✉], М.Д. Кузовлев

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] senchurinvs@susu.ru

Аннотация. Взаимодействием (3-трифторметил)фенилмагниибромида с треххлористым висмутом в диэтиловом эфире получен *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмут. Обработка *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута бромистоводородной кислотой в мягких условиях (эфир, 20 °С, 24 ч) приводит к образованию бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**). По данным РСА кристаллы **1** представляют собой координационный полимер $[C_{14}H_8BiBrF_6]$, M 579,09, сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/c$, параметры ячейки: $a = 9,80642(7)$, $b = 8,95563(6)$, $c = 18,60999(13)$ Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 102,0811(7)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 1598,183(19)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2,407$ г/см³, размер кристалла 0,1×0,07×0,05 мм, 2θ 9,222–139,97 град., диапазон индексов $-11 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$, всего отражений 25622, независимых отражений 3026, число уточняемых параметров 209, $R_{\text{int}} = 0,0445$, $GOOF$ 1,084, $R_1 = 0,0193$, $wR_2 = 0,0485$, остаточная электронная плотность (max/min): 1,11/–1,04 е/Å³, в котором тригонально-бипирамидальные молекулы Ar_2BiBr связаны между собой мостиковыми атомами брома формируя 1D полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси b . В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (C–Bi–C 95,16(13)°) и свободная электронная пара. Длины связей Bi–C составляют 2,246(4) и 2,249(3) Å; валентные углы Br–Bi–C равны 84,99(9)°–92,20(10)°. Атомы фтора не формируют водородные связи H···F, однако в **1** наблюдается межмолекулярный контакт F···Bi (3,462 Å), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и висмута (3,54 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2449619, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмут, бромид *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута, бромистоводородная кислота, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Сенчурин В.С., Кузовлев М.Д. Синтез и строение бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 41–46. DOI: 10.14529/chem250302

Original article
DOI: 10.14529/chem250302

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIS[(3-TRIFLUOROMETHYL)PHENYL]BISMUTH BROMIDE

V.S. Senchurin[✉], M.D. Kuzovlev

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] senchurinvs@susu.ru

Abstract. *Tris*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth was synthesized by the interaction of (3-trifluoromethyl)phenylmagnesium bromide with bismuth trichloride in diethyl ether. Treatment of *tris*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth with hydrobromic acid under mild conditions (ether, 20°C, 24 h) led to formation of *bis*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth bromide (**1**). According to X-ray diffraction data, crystals of **1** are a coordination polymer $[C_{14}H_8BiBrF_6]$, M 579.09, monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$, cell parameters: $a = 9.80642(7)$, $b = 8.95563(6)$, $c = 18.60999(13)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta =$

102.0811(7)°, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1598.183(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{cal}} = 2.407 \text{ g/cm}^3$, crystal size $0.1 \times 0.07 \times 0.05 \text{ mm}$, 2θ 9.222–139.97°, index range $-11 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 10$, $-22 \leq l \leq 22$, total reflections 25622, independent reflections 3026, number of refined parameters 209, $R_{\text{int}} = 0.0445$, $GOOF$ 1.084, $R_1 = 0.0193$, $wR_2 = 0.0485$, residual electron density (max/min): $1.11/-1.04 \text{ e/\AA}^3$, in which the Ar_2BiBr trigonal bipyramidal molecules are linked to each other by bridging bromine atoms, forming 1D polymer chains oriented along the crystallographic b axis. In the equatorial plane at the central metal atom there are two aryl ligands (C–Bi–C 95.16(13)°) and a lone electron pair. The Bi–C bond lengths are 2.246(4) and 2.249(3) Å; the Br–Bi–C bond angles are 84.99(9)–92.20(10)°. Fluorine atoms do not form any H···F hydrogen bonds, however, in **1** the F···Bi intermolecular contact is observed (3.462 Å), which is less than the sum of the Van der Waals radii of fluorine and bismuth atoms (3.54 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2449619, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: *tris*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth, *bis*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth bromide, hydrobromic acid, synthesis, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Senchurin V.S., Kuzovlev M.D. Synthesis and structure of *bis*[(3-trifluoromethyl)phenyl]bismuth bromide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3):41–46. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250302

Введение

Благодаря своим физическим и химическим свойствам соединения трехвалентного висмута широко используют в лечении ряда желудочно-кишечных и кожных заболеваний, а также бактериальных инфекций [1–5]. В 2024 году вышел обзор [6], в котором подробно рассмотрены различные фармакотоксикологические свойства соединений висмута.

Соединения трехвалентного висмута находят также применение в качестве катализаторов полимеризационных процессов. Наилучшие результаты достигнуты при использовании бромида и этоксида дифенилвисмута в реакциях получения сверхвысокомолекулярных полилактидов, капрона, поликарбонатов и полигликолидов, в том числе и с узким индексом полидисперсности [7–13].

Арильные производные трехвалентного висмута типа Ar_2BiX и ArBiX_2 , где X – электроотрицательный лиганд получают реакцией деарилирования триарилвисмута различными кислотами HX [14–17]. Альтернативный способ – реакция перераспределения лигандов между триарилвисмутом и BiX_3 в различных мольных соотношениях. Именно так, взаимодействием *трис*[(4-трифторметил)фенил]висмута с хлоридом или бромидом висмута (III), ранее были получены хлорид *бис*[(4-трифторметил)фенил]висмута и дибромид (4-трифторметил)фенилвисмута [18].

В настоящей работе изучена реакция *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута с бромистоводородной кислотой в эфире.

Экспериментальная часть

Синтез бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**) осуществляли путем прибавления к эфирному раствору *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута небольшого избытка водного раствора бромистоводородной кислоты. После медленного испарения растворителя твердый остаток перекристаллизовывали из смеси бензол/изо-октан (5:1 объемн.). Получили бесцветные кристаллы, структура которых установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

$(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiBr}$. Выход 64 %, т. пл. 125 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 1720, 1593, 1416, 1319, 1269, 1184, 1167, 1128, 1094, 1080, 1053, 995, 927, 897, 795, 698, 677, 640, 496, 420.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [19]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [20] и *OLEX2* [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для

неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	1
Стехиометрическая формула	C ₁₄ H ₈ BiBrF ₆
<i>M</i>	579,09
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,80642(7)
<i>b</i> , Å	8,95563(6)
<i>c</i> , Å	18,60999(13)
α, град.	90,00
β, град.	102,0811(7)
γ, град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	1598,183(19)
<i>Z</i>	4
ρ _{выч.} , г/см ³	2,407
μ, мм ⁻¹	25,116
<i>F</i> (000)	1056,0
Размер кристалла, мм	0,1×0,07×0,05
Диапазон сбора данных по 2θ, град.	9,222–139,97
Диапазон индексов	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измеренных рефлексов	25622
Число независимых рефлексов	3026
<i>R</i> _{int}	0,0445
GOOF	1,084
Число параметров	209
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0193, <i>wR</i> ₂ = 0,0482
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,0197, <i>wR</i> ₂ = 0,0485
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1,11/–1,04

Таблица 2

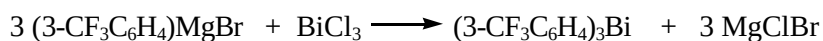
Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь <i>d</i> , Å		Угол ω, град	
Bi(1)–C(1)	2,249(3)	Br(1)Bi(1)Br(1 ¹)	173,100(6)
Bi(1)–C(11)	2,246(4)	C(1)Bi(1)C(11)	95,16(13)
Bi(1)–Br(1)	2,8478(4)	C(1)Bi(1)Br(1)	88,34(9)
Bi(1)–Br(1 ¹)	2,9201(4)	C(1)Bi(1)Br(1 ¹)	84,99(9)
Преобразования симметрии: ¹ 1– <i>x</i> , –1/2+ <i>y</i> , 3/2– <i>z</i>		C(11)Bi(1)Br(1)	86,64(9)
		C(11)Bi(1)Br(1 ¹)	92,20(10)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2449619; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

По известной методике [22], взаимодействием (3-трифторметил)фенилмагнийбромида с треххлористым висмутом в диэтиловом эфире нами был получен *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмут:



Найдено, что деарилирование *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута бромистоводородной кислотой в мягких условиях (эфир, 20 °С) приводит к образованию бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**) (рис. 1).

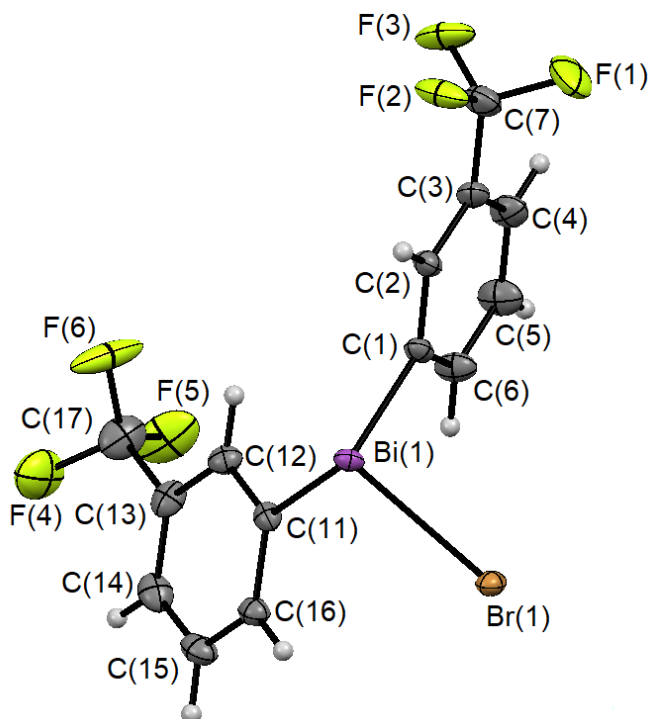
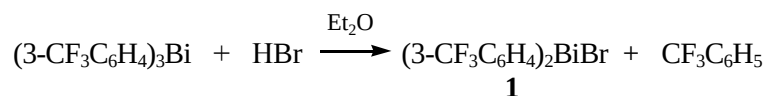


Рис. 1. Строение бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**)

По данным РСА, молекулы **1** связаны между собой посредством мостиковых атомов брома формируя 1D-полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 2).

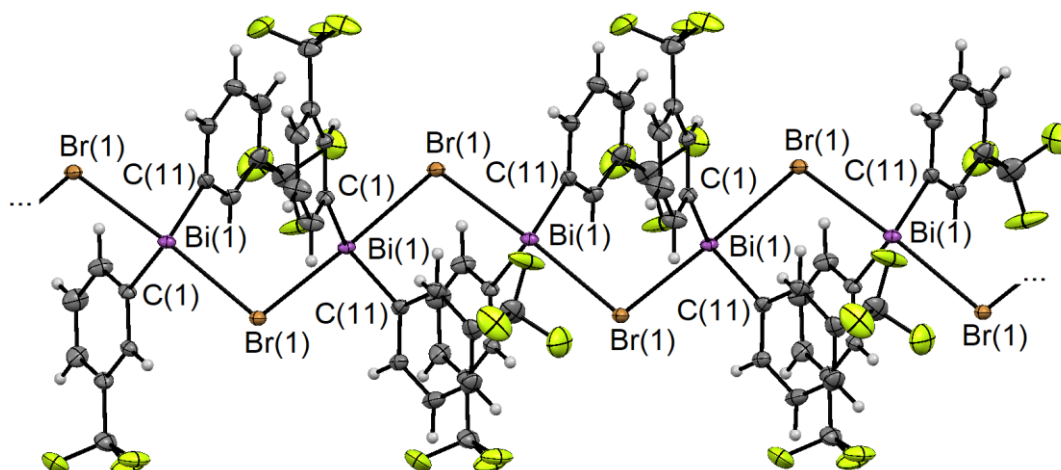


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи бромида *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**).
Проекция вдоль кристаллографической оси *b*.

Длины связей Bi–Br (2,8478(4) и 2,9201(4) Å) незначительно отличаются друг от друга, превышают сумму ковалентных радиусов атомов висмута и брома (2,68 Å) [23], но значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,9 Å) [24].

Геометрические параметры **1** очень близки в сравнении с ранее полученным иодидом бис[(3-трифторметил)фенил]висмута [25]. Так, аксиальные углы HalBiHal составляют $173,1^\circ$ для бромиды **1** и $174,7^\circ$ для иодида. Совпадают углы CBiC ($95,16(13)^\circ$ (**1**) и $95,1(16)^\circ$ для иодида) расположенных в экваториальной плоскости при центральном атоме висмута арильных лигандов. Однако связи Bi–C в **1** ($2,246(4)$ и $2,249(3)$ Å) длиннее чем в иодиде бис[(3-трифторметил)фенил]висмута ($2,215(13)$ и $2,234(14)$ Å).

Атомы фтора не образуют водородных связей H...F, однако атом фтора одного из трифторметильных заместителей входит в координационную сферу атома висмута параллельно расположенной 1D-цепи (рис. 3). Расстояние Bi(1)...F(3) ($3,462$ Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и фтора ($3,54$ Å) [24]. Отметим, что для иодида бис[(3-трифторметил)фенил]висмута подобных контактов не наблюдается.

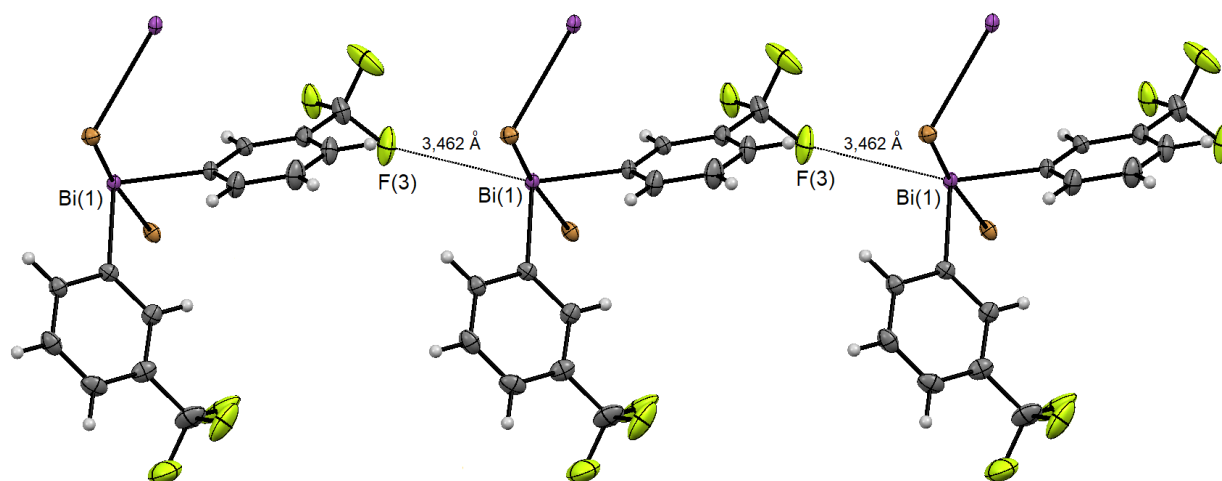


Рис. 3. Межмолекулярные контакты Bi(1)...F(3) в **1**. Проекция вдоль кристаллографической оси *a*

ИК-спектры соединения **1** и иодида бис[(3-трифторметил)фенил]висмута практически полностью идентичны. Полоса средней интенсивности при 3049 см^{-1} , относится к валентным колебаниям связей H–C(Ar). Сильные полосы поглощения при 1319 и 1184 см^{-1} , отвечают валентным колебаниям фрагмента CF₃–Ar, а полоса средней интенсивности при 420 см^{-1} связи Bi–C [26].

Выводы

Таким образом, деарилированием *трис*(3-трифторметилфенил)висмута водным раствором бромистоводородной кислоты в эфире с выходом 64% получен бромид бис[(3-трифторметил)фенил]висмута (**1**), который был идентифицирован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, молекулы связаны между собой мостиковыми атомами брома формируя 1D-полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b*.

Список источников

1. Brogan A.P., Verghese J., Widger W.R. et al. // J. Inorg. Biochem. 2005. V. 99. P. 841. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2004.12.019
2. Yang N., Sun H. // Chem. Rev. 2007. V. 251, No 17–20. P. 2354. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.03.003
3. Nday C.M., Halevas E., Tsiaprazi-Stamou A. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 170. P. 98. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.02.007
4. Kotani T., Nagai D., Asahi K. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 2005. V. 49. P. 2729. DOI: 10.1128/AAC.49.7.2729-2734.2005
5. Wang Z., Huang Y., Deng D. // Org. Biomol. Chem. 2024. V. 22. P. 7164. DOI: 10.1039/D4OB00702F

6. Gonçalves Â., Matias M., Salvador J.A.R. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2024. V. 25. P. 1600. DOI: 10.3390/ijms25031600
7. Kricheldorf H.R., Behnken G., Schwarz G. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008. V. 46, No. 3. P. 851. DOI: 10.1002/pola.22429
8. Kricheldorf H.R., Behnken G. // J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem. 2008. V. 45, No. 9. P. 693.
9. Kricheldorf H.R. // Chem. Rev. 2009. V. 109, No. 11. P. 5579.
10. Kricheldorf H.R., Behnken G., Schwarz G. et al. // J. of Macromolecular Science, Part A. 2009. V. 46, No. 4. P. 353. DOI: 10.1080/10601320902724800
11. Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. // Organometallics. 2011. V. 30, No. 4. P. 895. DOI: 10.1021/om1010148
12. Lu Y., Schmidt C., Beuermann S. // Macromol. Chem. Phys. 2015. V. 216, No. 4. P. 395. DOI: 10.1002/macp.201400474
13. Li F., Rastogi S., Romano D. // Journal of Catalysis. 2022. V. 415. P. 123. DOI: 10.1016/j.jcat.2022.09.015
14. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии // Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
15. Егорова И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.08. Нижегородский государственный университет. Нижний Новгород. 1998. 282 с.
16. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021
17. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 160. DOI: 10.14529/chem250115
18. Kirij N. V., Pasenok S. V., Yagupolskii Yu. L. et al. // J. Fluor. Chem. 1994. V. 69, No 3. P. 219. DOI: 10.1016/0022-1139(94)03134-7
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
20. 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.
21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
22. Banfi A., Bartoletti M., Bellora E. et al. // Synthesis. 1994. V. 8. P. 775. DOI: 10.1055/s-1994-25569
23. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
24. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
25. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 69. DOI: 10.14529/chem240405
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. М.: МГУ, 2012. 54 с.

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

Кузовлев Михаил Дмитриевич – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kuzovlev-02@mail.ru

Статья поступила в редакцию 2 мая 2025 г.

The article was submitted 2 May 2025.