

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БИС(АРЕНСУЛЬФОНАТОВ) ТРИАРИЛВИСМУТА

В.А. Ермакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Обобщены и систематизированы литературные данные по синтезу и особенностям строения бис(аренсульфонатов) триарилвисмута.

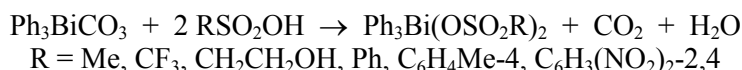
Ключевые слова: бис(аренсульфонаты) триарилвисмута, синтез, строение.

Введение

С 1975 года химия висмуторганических соединений начала стремительно развиваться, поскольку именно в этом году была открыта первая реакция использования производных пентавалентного висмута в тонком органическом синтезе. Так, было установлено, что пентафенилвисмут при комнатной температуре в течение нескольких минут окисляет первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно [1]. В то же время реакция тозилата тетрафенилвисмута с 2-нафтолом или 3,5-дипретбутилфенолом в аналогичных условиях приводила к фенилированию в орто-положение фенолов, выход которых достигал 61 % [2]. В другом источнике упоминается об эффективном использовании бис(трифторметансульфоната) трифенилвисмута для активации тиопропилгликозидов [3], поэтому исследование синтеза и особенностей строения дисульфонов триарилвисмута является актуальной задачей.

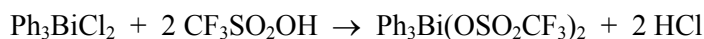
Обсуждение результатов

В 1986 году немецкие исследователи описали синтез шести бис(органосульфонов) трифенилвисмута, которые получали из карбоната трифенилвисмута и соответствующей органосульфоновой кислоты [4].

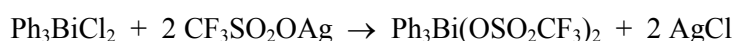


Выход целевых продуктов по указанной реакции достигал 70–87 %.

Другой способ синтеза дисульфонов трифенилвисмута основан на реакции дихлорида трифенилвисмута с органосульфоновой кислотой (CH₂Cl₂, 24 °С, 12 ч), когда целевой продукт выделяли с выходом до 92 % [3].



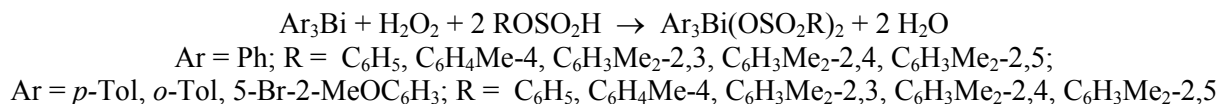
Взаимодействие дихлорида трифенилвисмута с трифторметансульфонатом серебра в хлористом метиле при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 соответственно приводит к образованию с высоким выходом бис(трифторметансульфоната) трифенилвисмута и хлорида серебра, легко отделяемых друг от друга [5].



В основе наиболее эффективного метода синтеза дисульфонов триарилвисмута лежит реакция окислительного присоединения, когда раствор триарилвисмута и органосульфоновой кислоты в эфире обрабатывают пероксидом водорода [6–11].

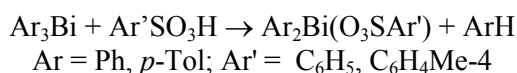
Показано, что взаимодействие триарилвисмута с органосульфоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода в растворе эфира при комнатной температуре приводит к образованию бис(сульфонатов) триарилвисмута.

Химия элементоорганических соединений

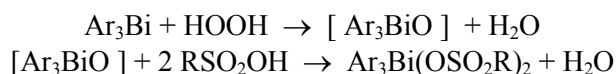


Как и в случае синтеза диацилатов триарилвисмута [6], в данной реакции оптимальным являлось соотношение исходных реагентов Ar₃Bi : H₂O₂ : RSO₃H = 1:1:2. Реакцию проводили следующим образом: к эфирному раствору триарилвисмута прибавляли органосульфоновую кислоту и пероксид водорода. При использовании трифенилвисмута наблюдалось образование крупных бесцветных кристаллов *бис*(сульфоната) трифенилвисмута сразу же после смешивания реагентов. Отметим, что порядок прибавления исходных компонентов друг к другу можно изменить, то есть к эфирному раствору триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты приливать раствор пероксида водорода. Но контакт пергидроля непосредственно с триарилвисмутом недопустим. Полученные дисульфонаты триарилвисмута, выделяемые из реакционной смеси с выходом до 98 %, являлись веществами без цвета и запаха, многие из которых плавилась с разложением. Соединения растворялись при нагревании в хлороформе, ацетоне, спирте и в ароматических углеводородах.

Отметим, что триарилвисмут в отсутствие окислителя реагирует с аренсульфоновыми кислотами по иной схеме [12].

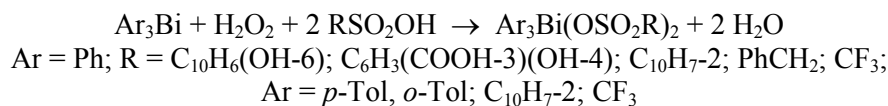


Взаимодействие Ar₃Bi с пероксидом водорода в присутствии сульфоновых кислот, как полагают, протекает по схеме, предложенной в работе [13], с образованием на первой стадии соответствующего оксида висмута(V), который реагирует далее с кислотами:

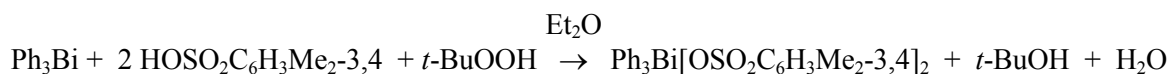


В отсутствие кислот пероксид водорода окисляет триарилвисмут до оксида Ar₃BiO, распадающегося далее до оксида Bi(III), имеющего полимерную структуру. Образование указанных высокоплавких продуктов наблюдалось при приливании раствора пероксида водорода к эфирному раствору триарилвисмута [9].

Установлено, что реакции триарилвисмута, пероксида водорода и сульфоновой кислоты, содержащей анионы малого и большого объема (эфир, 20 °С, 18 ч, 1:1:2 мольн.), протекали с образованием дисульфонатов триарилвисмута как при малом, так и при большом объеме органического радикала сульфоновой кислоты, однако увеличение объема органического радикала приводило к значительному понижению выхода целевого продукта [8, 9, 14].



Показано, что замена пероксида водорода на другой пероксид – гидропероксид третичного бутила – не изменяет схемы реакции окислительного присоединения. Так, взаимодействие трифенилвисмута, 3,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и *трет*бутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута с выходом 85 % [15]:



В случае реакции *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с бензолсульфоновой кислотой при использовании в качестве окислителя *трет*бутилгидропероксида из реакционной среды вместо ожидаемого *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута был выделен белый мелкокристаллический порошок, который плохо растворялся в большинстве органических рас-

творителей и разлагался без плавления при температуре выше 250 °С. Вероятно, третбутилгидропероксид является неподходящим окислителем *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута из-за пространственных затруднений, вызванных наличием большеобъемных арильных заместителей при атоме висмута, в результате чего вместо реакции окислительного присоединения имеет место деариллирование исходного соединения висмута бензолсульфоновой кислотой [11]. В то же время взаимодействие *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с бензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.), протекающее в растворе диэтилового эфира, сопровождалось образованием бис(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, который через 2 суток был выделен с выходом 7 %. Естественно предположить, что в отсутствие пероксида роль окислителя триарилвисмута выполняет кислород воздуха и реакция окислительного присоединения протекает наряду с деариллированием исходного соединения. Отметим, что в работе [16] сообщалось о синтезе дисульфонатов триарилсурьмы из триарилсурьмы и сульфоновых кислот в присутствии кислорода воздуха в течение 240 часов с выходом до 40 %. Низкая скорость реакции объяснялась медленной диффузией кислорода в эфир.

На основании анализа ИК-спектров дисульфонатов трифенилвисмута было предложено следующее отнесение полос, вызванных колебаниями в сульфонатной группе: 1340–1280 см^{-1} $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$, 1195–1130 см^{-1} $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$ и 988–932 см^{-1} $\nu(\text{SO})$ [4]. По сравнению со спектрами сульфокислот в спектрах бис(аренсульфонатов) триарилвисмута наблюдается незначительный сдвиг первых двух полос в низкочастотную область спектра; а полосы $\nu(\text{SO})$ – в высокочастотную область.

Из данных РСА следует, что атомы висмута в молекулах бис(аренсульфонатов) триарилвисмута имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях. Аксиальные углы OViO изменяются в пределах 174,0(1)°–175,4(3)°, суммы экваториальных углов равны теоретическому значению в пределах ошибки эксперимента. Атомы висмута и три связанных с ними атома углерода лежат практически в одной плоскости: выход атома металла из плоскости C_3 не превышает 0,053 Å. Расстояния Vi-C равны 2,189(9)–2,209(9) Å, длины связей Vi-O (2,248(8)–2,306(8) Å) соизмеримы с суммой ковалентных радиусов атомов висмута и кислорода (2,24 Å [17]). Для сравнения в молекуле дибензолсульфоната трифенилвисмута аналогичные связи составляют 2,173(7)–2,201(7) Å и 2,19(2), 2,27(2) Å [4]. Расстояния между атомами серы и кислорода в сульфонатных группах SO_3 неравноценны: два из них более короткие и соответствуют кратным связям S=O (1,414(10)–1,445(9) Å), расстояния S-O длиннее (1,471(9)–1,502(7) Å). Особенностью строения молекул бис(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута является наличие внутримолекулярной координации атомов кислорода метокси-групп на атом висмута. Расстояния Vi(1)⋯O(1,2,3) равны 3,218(9), 3,062(9), 3,140(7) Å, Vi(2)⋯O(4,5,6) – 3,137(7), 3,215(9), 3,036(9) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода 3,9 Å [17]. Для сравнения внутримолекулярные расстояния Vi⋯O в *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмуте равны 3,085(1), 3,167(1) и 3,169(1) Å [18]. Кроме того, в молекулах бис(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута обнаруживаются внутримолекулярные контакты между атомом металла и атомами кислорода сульфонатных групп. Расстояния Vi(1)⋯O(8,11) (3,296(4), 3,270(4) Å) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода. Отметим, что подобная тенденция сульфонатных лигандов к проявлению бидентатных свойств имеет место в молекуле дибензолсульфоната трифенилвисмута (расстояния Vi⋯O(=S) составляют 3,129(5) и 3,431(6) Å) [4]. Структурная организация кристаллов дисульфонатов триарилвисмута обусловлена слабыми водородными связями типа S=O⋯H-C , а также π - π взаимодействиями между параллельно расположенными ароматическими кольцами.

Выводы

Таким образом, получение бис(аренсульфонатов) триарилвисмута можно осуществить с высоким выходом целевого продукта либо по реакциям замещения атомов хлора в дихлориде трифенилвисмута на органилсульфонатные группы, либо по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и органилсульфоновой кислоты в присутствии пероксида водорода, третбутилгидропероксида или кислорода воздуха. Атомы висмута в тригонально-бипирамидальных молекулах бис(аренсульфонатов) триарилвисмута содержат в аксиальных положениях аренсульфонатные заместители, наличие в молекулах $\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ потенциальных координирующих центров приводит к их координации с центральным атомом металла.

Литература

1. Разуваев, Г.А. Исследование реакций пентафенилвисмута / Г.А. Разуваев, Н.А. Осанова, В.В. Шарутин // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225, № 3. – С. 581–582.
2. Abramovitch, R.A. Newer Methods of Arylation / R.A. Abramovitch, D.H.R. Barton, J.-P. Finet // Tetrahedron. – 1988. – V. 44, № 11. – P. 3039–3071.
3. Goswami, M. Bismuth(V)-Mediated Thioglycoside Activation / M. Goswami, A. Ellern, N.L.B. Pohl // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – V. 52. – P. 8441–8445. DOI: 10.1002/anie.201304099.
4. Rüter, R. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ ($M = Sb, Bi$) / R. Rüter, F. Huber, H. Preut // Z. anorg. allg. Chem. – 1986. – Bd. 539. – P. 110–126.
5. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations / A.P.M. Robertson, N. Burford, R. McDonald et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2014. – V. 53. – P. 3480–3483.
6. Шарутин, В.В. Именные реакции в химии элементоорганических соединений / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 427 с.
7. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1470–1473.
8. Аренсульфонаты тетра- и трифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2350–2354.
9. Егорова, И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Егорова. – Нижний Новгород, 2008. – 298 с.
10. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(3,4-диметилбензолсульфоната) *трис*(3-метилфенилвисмута) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 5. – С. 811–814.
11. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с толуолом / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 8. – С. 1023–1027. DOI: 10.7868/S0044457X16080158.
12. 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. – V. 113, № 1. – P. 43–48.
13. Гушин, А.В. Получение органических производных сурьмы(V), висмута(V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Гушин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
14. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 16–25.
15. Шарутин, В.В. Синтез и строение *бис*(3,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 334–337.
16. Пакузина, А.П. Особенности химического поведения и строения арильных соединений сурьмы: дис. ... д-ра хим. наук / А.П. Пакузина. – Иркутск, 2006. – 323 с.
17. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
18. Кристаллическая и молекулярная структура *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 14. – С. 43–46.

Ермакова Валентина Андреевна – студентка, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: valentinka_super.1996@bk.ru

Поступила в редакцию 2 мая 2017 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIARYLBISMUTH BIS(ARENESULFONATES)

V.A. Ermakova, valentinka_super.1996@bk.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In this review we generalized and systematized literature data containing information about the synthesis and structural features of triarylbismuth bis(arenesulfonates).

Keywords: bis(arenesulfonic) triarylbismuth, synthesis, structure.

References

1. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Sharutin V.V. [A Study of the Reaction of Pentaphenylbismuth]. Dokl. AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1975, vol. 225, no. 3, pp. 581–582. (in Russ.)
2. Abramovitch, R.A., Barton D.H.R., Finet J.-P. Newer Methods of Arylation. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 11, pp. 3039–3071.
3. Goswami M., Ellern A., Pohl N.L.B. Bismuth(V)-Mediated Thioglycoside Activation. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, vol. 52, pp. 8441–8445.
4. Rütther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismut-disulfonate Kristall – und Molekülstrukturen von $(C_6H_5)_3M(O_3SC_6H_5)_2$ (M = Sb, Bi). *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, Bd. 539, pp. 110–126.
5. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. Coordination Complexes of Ph_3Sb^{2+} and Ph_3Bi^{2+} : Beyond Pnictonium Cations. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 3480–3483.
6. Sharutin, V.V., Senchurin, V.S. *Imennye Reaktsii v Khimii Elementoorganicheskikh Soedineniy* [Name Reactions in Chemistry of Organoelemental Compounds]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2011. 426 p. (in Russ.)
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Senchurin V.S., Zakharova A.N., Bel'skii V.K. Synthesis and Structure of Arenesulfonates Tetraphenylbismuth. *Russian Journal of General Chemistry*, 1999, vol. 69, no. 9, pp. 1414–1417.
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Kharsika A.N., Lodochnikova O.A., Gubaidulin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylbismuth Arenesulfonates. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48, no. 12, pp. 2325–2329.
9. Egorova I.V. Aril'nye Soedineniya Vismuta. Sintez, Stroenie, Primenenie: dis. ...d-ra khim. Nauk [Aryl Compounds of Bismuth. Synthesis, Structure, Application: thesis... D.Sc (Chemistry)]. Nizhny Novgorod, 2008, 298 p. (in Russ.)
10. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(3-methylphenylbismuth Bis(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, no. 5, pp. 811–814
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Bisbenzenesulfonate Solvate with Toluene: Synthesis and Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 8, pp. 975–978. DOI: 10.1134/S0036023616080155.
12. Deacon G.B., Felder P.W., Domagala M., Huber F., Rütther R. Synthesis of Arylbismuth(III) Sulfonates from Triaryl bismuth Compounds and Arenesulfonic Acids or Sulfur Trioxide. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, vol. 113, no. 1, pp. 43–48.
13. Gushchin A.V. *Poluchenie Organicheskikh Proizvodnykh Sur'my(V), Vismuta(V) i Primenenie Ikh v Organicheskom Sinteze*: dis. ...d-ra khim. nauk [Obtaining Organic Derivative Compounds of Antimony(V), Bismuth(V) and Their Use in Organic Synthesis: thesis... D.Sc (Chemistry)]. Nizhny Novgorod, State University of Nizhny Novgorod Publ., 1998. 283 p.
14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Tsiplukhina T.V., Dorofeeva O.A. Aryl Bismuth Compounds: Synthesis and Structure. *Butlerov Communications*, 2004, vol. 5, no. 1, pp. 16–25.

Химия элементоорганических соединений

15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylbismuth *Bis*(3,4-dimethylbenzenesulfonate): Synthesis and Structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.

16. Pakusina A.P. *Osobennosti Khimicheskogo Povedeniya i Stroeniya Aril'nykh Soedineniy Sur'my*: dis. ... d-ra khim. nauk [Features of Chemical Behavior and Structure of Aryl Compounds of Antimony: thesis... D.Sc (Chemistry)]. Irkutsk, 2006, 323 p. (in Russ.)

17. Batsanov S.S. Atomic Radii of the Elements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. Crystal and Molecular Structure of *Tris*(2-methoxy,5-bromophenyl)bismuth. *Butlerov Communications*, 2011, vol. 27, no. 14, p. 43–46. (in Russ.)

Received 2 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ермакова, В.А. Синтез и особенности строения бис(аренсульфонатов) триарилвисмута / В.А. Ермакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 65–70. DOI: 10.14529/chem170308

FOR CITATION

Ermakova V.A. Synthesis and Structure of Triaryl-bismuth *Bis*(arenesulfonates). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 65–70. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170308