

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2-ФЕНИЛКАРБОРАНИЛКАРБОКСИЛАТА ДИФЕНИЛВИСМУТА

**В.И. Брегадзе<sup>1</sup>, С.А. Глазун<sup>1</sup>, А.Н. Ефремов<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием трифенилвисмута и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты (1:1 мольн.) в бензоле получен с выходом 91 % 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута (**1**). Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, целевой продукт **1** является сольватом с бензолом и имеет полимерное строение  $[C_{48}H_{56}O_4B_{20}Bi_2, M = 1331,09$ ; сингония триклинная, группа симметрии  $P\bar{1}$ ;  $a$  10,602(7),  $b$  13,211(10),  $c$  20,07(2) Å;  $\alpha$  93,47(4),  $\beta$  90,02(4),  $\gamma$  90,01(3) град.;  $V$  2806(4) Å<sup>3</sup>;  $Z$  2;  $\rho_{\text{выч}}$  1,575 г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  6,304 мм<sup>-1</sup>;  $F(000)$  1284,0; размер кристалла 0,55×0,11×0,07 мм; область сбора данных по  $2\theta$  5,26–56,98 град.; интервалы индексов отражений  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ , всего отражений 60631; независимых отражений 11732;  $R_{\text{int}}$  0,0938; переменных уточнения 727;  $GOOF$  1,013;  $R_1 = 0,0338$ ;  $wR_2 = 0,0628$ ; остаточная электронная плотность 1,50/–1,05 е/Å<sup>3</sup>. В кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (**a** и **b**), геометрические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы висмута имеют бисфеноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода карбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара. Аксиальные углы OBiO составляют 159,62(12) и 159,95(12)°. Экваториальные углы CSbC имеют значения 103,4(2) и 103,0(2)° в молекулах **a** и **b** соответственно. Длины связей Bi–C составляют 2,232(6), 2,303(7) Å (**a**) и 2,240(5), 2,300(7) Å (**b**) и сравнимы с аналогичными расстояниями для ранее структурно охарактеризованных карбоксилатов диарилвисмута. Посредством взаимодействий атомов висмута с атомами кислорода молекулы одного слоя в кристалле образуют полимерные цепи  $[\cdots Bi(Ph)_2-O-C(R)=O \cdots]_n$  вдоль кристаллографической оси  $a$ . Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1957181; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

*Ключевые слова:* трифенилвисмут, 2-фенилкарборанилкарбоновая кислота, 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута, синтез, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Органические соединения трехвалентного висмута представлены широким рядом структурно охарактеризованных соединений [1], менее всего из которых изучены производные общей формулы  $RBiX_2$  [2–8] и  $R_2BiX$  [9–17], а наиболее – соединения триорганилвисмута  $R_3Bi$  [18–20]. Строение же органических соединений трех- и пятивалентного висмута зависит как от количества органических заместителей, так и от их природы. Так, присутствие в органических радикалах гетероатомов повышает координационное число атома висмута, тем самым приводя к искажению или изменению координационного полиэдра атома висмута [21–24].

Карбоксилаты диарилвисмута, охарактеризованные методом рентгеноструктурного анализа, исследованы в незначительной степени [15, 16, 25, 26]. Отличительной особенностью карбоксилатов диарилвисмута является их полимерная структура, обусловленная бидентатными свойствами карбоксилатного лиганда. Однако подобные координационные полимеры представлены единичными случаями [4–6, 17].

В настоящей работе впервые синтезирован 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута по реакции замещения между трифенилвисмутом и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислотой в бензоле и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

## Химия элементоорганических соединений

### Экспериментальная часть

$[\text{Ph}_2\text{BiOC}(\text{O})\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{Ph}-2 \cdot \text{PhH}]_n$  (**1**). Смесь 0,100 г (0,227 ммоль) трифенилвисмута и 0,060 г (0,227 ммоль) 2-фенилкарборанилкарбоновой кислоты в 5 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане 2 ч. Получили 0,146 г (91 %) бесцветных кристаллов соединения **1** с т. разл. 167 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3061, 3049, 2981, 2576, 1957, 1633, 1598, 1494, 1475, 1446, 1429, 1348, 1249, 1190, 1161, 1126, 1107, 1066, 1026, 997, 933, 921, 881, 840, 769, 727, 690, 621, 559, 524, 445.

Найдено, %: С 45,95; Н 4,49.  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Bi} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Вычислено, %: С 46,02; Н 4,44.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках КВг в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [27]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [28], OLEX2 [29]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1957181; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

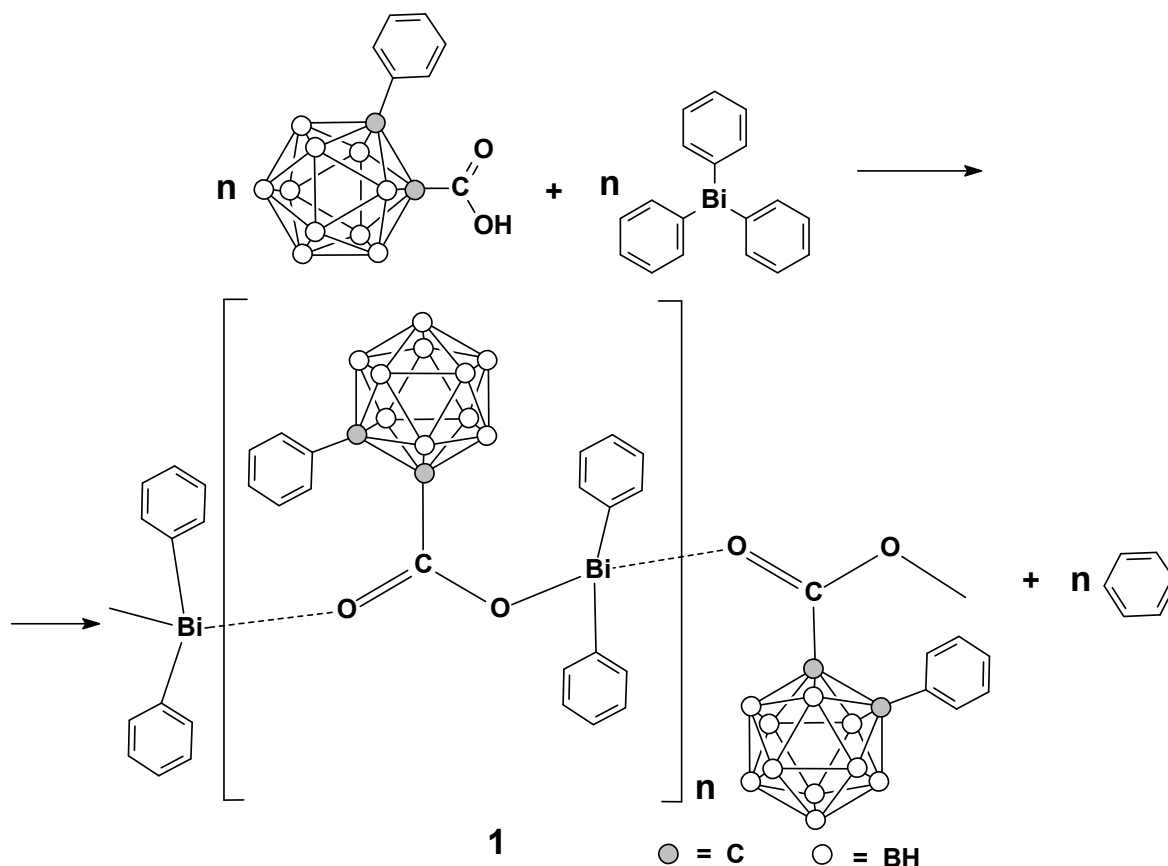
### Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	Значение
$M$	1331,09
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
$a$ , $\text{Å}$	10,602(7)
$b$ , $\text{Å}$	13,211(10)
$c$ , $\text{Å}$	20,07(2)
$\alpha$ , град.	93,47(4)
$\beta$ , град.	90,02(4)
$\gamma$ , град.	90,01(3)
$V$ , $\text{Å}^3$	2806(4)
$Z$	2
$\rho$ (выч.), $\text{г/см}^3$	1,575
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	6,304
$F(000)$	1284,0
Размер кристалла, мм	$0,55 \times 0,11 \times 0,07$
Область сбора данных по $2\theta$ , град	5,26–56,98
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	60631
Независимых отражений	11732 ( $R_{\text{int}} = 0,0938$ )
Переменных уточнения	727
$GOOF$	1,013
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0338,$ $wR_2 = 0,0628$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0770,$ $wR_2 = 0,0744$
Остаточная электронная плотность (max/min), $\text{e/Å}^3$	1,50/–1,05

### Обсуждение результатов

Одним из основных методов синтеза карбоксилатов висмута  $\text{BiX}_3$ ,  $\text{PhBiX}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{BiX}$  [ $\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{R}$ ] является взаимодействие трифенилвисмута с карбоновой кислотой. Полнота замещения фенильных групп определяется мольным соотношением реагентов, природой кислоты и растворителя, растворимостью образующихся карбоксилатов.

В данной работе синтез 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута (**1**) осуществлен по реакции замещения между трифенилвисмутом и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислотой (1:1 мольн.) в бензоле при нагревании в запаянной ампуле:



Соединение **1** было выделено в кристаллическом виде после перекристаллизации из смеси бензол-октан. Строение соединения подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1598\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения, характеризующая колебания  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , обнаруживается при  $1348\text{ см}^{-1}$ . Также присутствует полоса поглощения валентных колебаний связей В-Н при  $2576\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр соединения **1** содержит полосы поглощения валентных колебаний углеродного скелета фенильных групп в области  $1633\text{--}1429\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения средней интенсивности при  $3061\text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания связей С-Н ароматических заместителей, а интенсивные полосы поглощения при  $727$  и  $690\text{ см}^{-1}$  – внеплоскостные деформационные колебания этих же связей. По данным РСА, 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута (**1**) представляет собой координационный полимер, закристаллизовавшийся в виде сольвата с бензолом. В кристалле присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул (**а** и **б**), кристаллографические параметры которых незначительно отличаются друг от друга. Атомы висмута имеют бисфеноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода 2-фенилкарборанилкарбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара (рис. 1).

Аксиальные углы  $\text{O}(2)\text{Bi}(1)\text{O}(3)$  и  $\text{O}(1)\text{Bi}(2)\text{O}(4)$  составляют  $159,62(12)^\circ$  и  $159,95(12)^\circ$ , что свидетельствует о значительном искажении координации атомов висмута. Экваториальные углы  $\text{CSbC}$  имеют значение  $103,4(2)^\circ$  и  $103,0(2)^\circ$  в молекулах **а** и **б** соответственно. Свой вклад в искажение координационного полиэдра атомов металла вносят большие по объему карбоксилатные лиганды и неподеленная электронная пара, занимающая большую часть экваториальной плоскости.

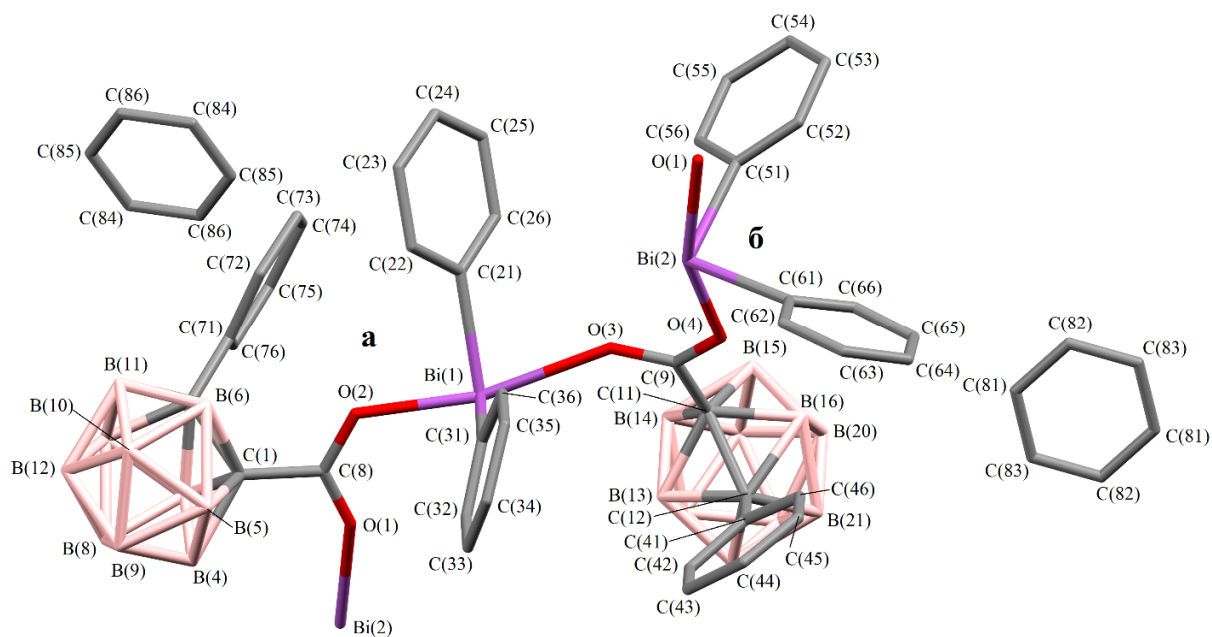


Рис. 1. Строение комплекса 1

Длины связей Bi–C составляют 2,232(6), 2,303(7) Å (**а**) и 2,240(5), 2,300(7) Å (**б**) и сравнимы с аналогичными расстояниями для ранее структурно охарактеризованных карбоксилатов диарилвисмута [4–6, 15–17, 25, 26]. Карбоксилатные лиганды проявляют бидентатные свойства, при этом расстояния Bi–O неэквивалентны и составляют Bi(1)–O(2) 2,208(3), Bi(1)···O(3) 2,515(3), Bi(2)–O(4) 2,203(3) и Bi(2)···O(1) 2,514(4) Å, при сумме ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов 2,31 и 3,9 Å [30]. Мерой бидентатности карбоксилатного лиганда принято считать отношение расстояния Bi···O=C к длине связи Bi–O (в симметричном бидентатном карбоксилатном лиганде соотношение равно единице). В соединении **1** это значение составляет 1,139 и 1,141 для карбоксилатных лигандов молекул **а** и **б** соответственно, что незначительно больше аналогичной величины для известных карбоксилатов дифенилвисмута.

Посредством взаимодействий атомов висмута с атомами кислорода молекулы одного слоя в кристалле образуют полимерные цепи  $[\cdots\text{Bi}(\text{Ph})_2\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{O}\cdots]_n$  вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2).

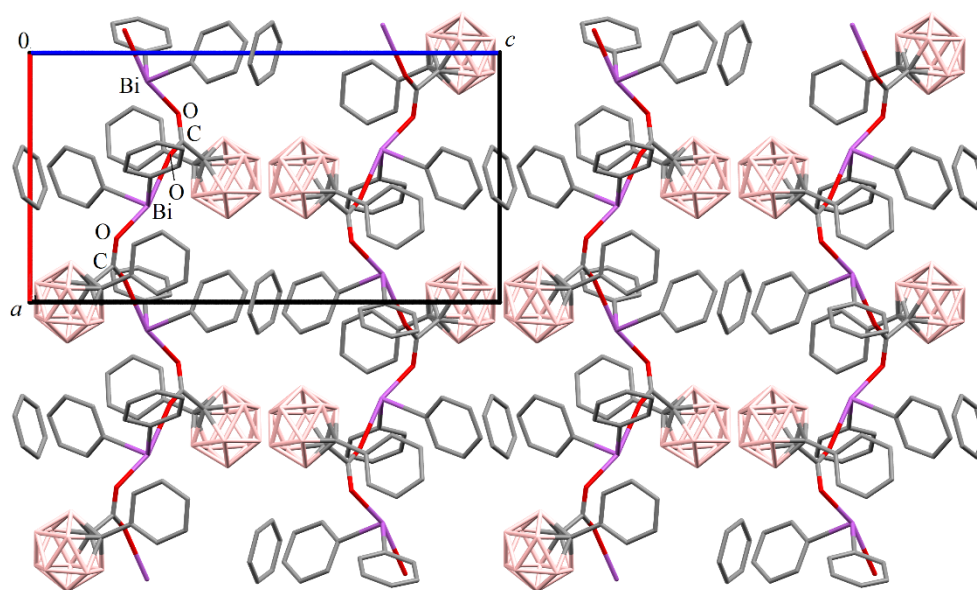


Рис. 2. Фрагмент упаковки комплекса 1. Вид с плоскости *ac*

В структуре 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и карбонильного кислорода карбоксилатного лиганда. Расстояния  $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$  составляют 3,304(4) и 3,294(4) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,9 Å) [30].

Формирование пространственной сетки в кристалле соединения **1** обусловлено  $\text{C}\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействием фенильных колец арильных и карбоксилатных заместителей. Полимерные цепи также связаны между собой через сольватные молекулы бензола, образующие водородные связи с атомами бора карборановых икосаэдров (3,13 Å).

### Выводы

Таким образом, взаимодействие трифенилвисмута с 2-фенилкарборанилкарбоновой кислотой приводит к образованию 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута (**1**). Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение представляет собой координационный полимер, состоящий из двух типов кристаллографически независимых молекул и сольватных молекул бензола. Атомы висмута имеют искаженную бисфеноидную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в апикальных положениях. В структурах соединений карбоксилатные лиганды проявляют бидентатные свойства.

**Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 4.6151.2017/8.9.**

### Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2019. Cambridge.
2. Bismuth-Rhodamine: A New Red Light-Excitable Photosensitizer / T. Hirayama, A. Mukaimine, K. Nishigaki et al. // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, № 46. – P. 15991–15995. DOI: 10.1039/c7dt03194g.
3. Pentafluoroethyl Bismuth Compounds / S. Solyntjes, J. Bader, B. Neumann et al. // Chem. – Eur. J. – 2017. – V. 23, № 7. – P. 1557–1567. DOI: 10.1002/chem.201604910.
4. Anjaneyulu, O. Structural Motifs in Phenylbismuth Heterocyclic Carboxylates – Secondary Interactions Leading to Oligomers / O. Anjaneyulu, D. Maddileti, K.C. Kumara Swamy // Dalton Trans. – 2012. – V. 41, № 3. – P. 1004–1012. DOI: 10.1039/c1dt11207d.
5. Егорова, И.В. Синтез и строение *бис*(4-нитрофенилацетата) фенилвисмута и 2-нитробензоата дифенилвисмута / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 7. – С. 1172–1177.
6. Stavila, V. Phenyl Bismuth  $\beta$ -Diketonate Complexes: Synthesis and Structural Characterization / V. Stavila, E.V. Dikarev // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694, № 18. – P. 2956–2964. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.036.
7. Синтез и строение *трис*(3-метилбензоата) висмута  $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-3)_3]_\infty$  и *бис*(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута  $[\text{PhBi}(\mu\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_2]_2$  / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 331–335.
8. Синтез и строение *бис*(хлорацетата) фенилвисмута / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, Т.К. Иваненко и др. // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 5. – P. 336–339.
9. Adamantyl Metal Complexes: New Routes to Adamantyl Anions and New Transmetalations / D. Armstrong, F. Taullaj, K. Singh et al. // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, № 19. – P. 6212–6217. DOI: 10.1039/c7dt00428a.
10. Consequence of Ligand Bite Angle on Bismuth Lewis Acidity / R. Kannan, S. Kumar, A.P. Andrews et al. // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, № 16. – P. 9391–9395. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01243.
11. Heterocyclic Bismuth(III) Compounds with Transannular  $\text{N}\rightarrow\text{Bi}$  Interactions as Catalysts for The Oxidation of Thiophenol to Diphenyldisulfide / A.M. Toma, C.I. Raț, O.D. Pavel et al. // Catal. Sci. Technol. – 2017. – V. 7, № 22. – P. 5343–5353. DOI: 10.1039/c7cy00521k.
12. Bismuth $\cdots\pi$  Arene Versus Bismuth $\cdots\text{Halide}$  Coordination in Heterocyclic Diorganobismuth(III) Compounds with Transannular  $\text{N}\rightarrow\text{Bi}$  Interaction / A.M. Toma, A. Pop, A. Silvestru et al. // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, № 12. – P. 3953–3962. DOI: 10.1039/c7dt00188f.

13. Synthesis, Structural Characterization and Antitumor Activity of 2-(Di-*p*-tolylstibano)- and 2-(Di-*p*-tolylbismuthano)-*N*-*p*-tolylbenzamide / T. Obata, M. Matsumura, M. Kawahata et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 807. – P. 17–21. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.02.008.
14. Mixed Triorganobismuthines RAr<sub>2</sub>Bi [Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, 2,4,6-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] and Hypervalent Racemic Bi-Chiral Diorganobismuth(III) Bromides RArBiBr (Ar = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Mes, Ph) with The Ligand R = 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Influences of the organic substituent / M. Oлару, M.G. Nema, A. Soran et al. // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, № 23. – P. 9419–9428. DOI: 10.1039/c5dt05074j.
15. Heterocyclic Bismuth Carboxylates Based on a Diphenyl Sulfone Scaffold: Synthesis and Antifungal Activity against *Saccharomyces Cerevisiae* / T. Murafuji, K. Kitagawa, D. Yoshimatsu et al. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – V. 63. – P. 531–535. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.02.036.
16. Diorganobismuth(III) Compounds with the Pendant Arm 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> Ligand-Isothiocyanate, Trifluoroacetate and Nitrate / M.G. Nema, H.J. Breunig, A. Soran et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 705. – P. 23–29. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.01.011.
17. Synthesis, Ethanolysis, and Hydrolysis of Bismuth(III) *ortho*-Nitrobenzoate Complexes en Route to a Pearl Necklace-like Polymer of Bi<sub>10</sub> Oxo-Clusters / P.C. Andrews, G.B. Deacon, P.C. Junk et al. // *Organometallics.* – 2009. – V. 28, № 14. – P. 3999–4008. DOI: 10.1021/om9002158.
18. Synthesis of Highly Functionalized Triarylbiuthines by Functional Group Manipulation and Use in Palladium- and Copper-Catalyzed Arylation Reactions / M. Hébert, P. Petiot, E. Benoit et al. // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81, № 13. – P. 5401–5416. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00767.
19. Heteroaryl Bismuthines: A Novel Synthetic Concept and Metal...π Heteroarene Interactions / A.M. Preda, W.B. Schneider, M. Rainer et al. // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46, № 25. – P. 8269–8278. DOI: 10.1039/c7dt01437f.
20. Geminally Substituted Tris(acenaphthyl) and Bis(acenaphthyl) Arsines, Stibines, and Bismuthine: A Structural and Nuclear Magnetic Resonance Investigation / B.A. Chalmers, C.B.E. Meigh, P.S. Nezman et al. // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, № 14. – P. 7117–7125. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01079.
21. Синтез и строение дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Br-5)(MeO-2))<sub>3</sub>Bi][OC(O)CHAl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутинн, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056. DOI: 10.7868/S0044457X17080050.
22. Preparation of 3-*O*-Aryl Chloramphenicol Derivatives via Chemoselective Copper-Catalyzed *O*-Arylation of (1*R*,2*R*)-(-)-*N*-BOC-2-Amino-1-(4-nitrophenyl)-1,3-propanediol Using Triarylbiuthines / T. Ahmad, J. Dansereau, M. Hébert et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57, № 38. – P. 4284–4287. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.021.
23. Bismuth Phosphinates: Temperature-Dependent Formation of a Macrocyclic and 1D Coordination Polymer / R.K. Metre, S. Kundu, R.S. Narayanan et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2015. – V. 190, № 12. – P. 2134–2141. DOI: 10.1080/10426507.2015.1072192.
24. Rao, M.L.N. Rapid Threefold Cross-Couplings with Sterically Bulky Triarylbiuths under Pd–Cu Dual Catalysis / M.L.N. Rao, R.J. Dhanorkar // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6, № 2. – P. 1012–1017. DOI: 10.1039/c5ra23311a.
25. Efficient Fixation of Carbon Dioxide by Hypervalent Organobismuth Oxide, Hydroxide, and Alkoxide / S.-F. Yin, J. Maruyama, T. Yamashita et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47, № 35. – P. 6590–6593. DOI: 10.1002/anie.200802277.
26. Synthesis, Structure, and in vitro Antiproliferative Activity of Cyclic Hypervalent Organobismuth(III) Chlorides and Their Triphenylgermylpropionate Derivatives / X.-W. Zhang, J. Xia, H.-W. Yan et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694, № 18. – P. 3019–3026. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.05.003.
27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
28. 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.
29. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
30. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорган. химии.* – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

**Брегадзе Владимир Иосифович** – заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений, доктор химических наук, профессор. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: bre@ineos.ac.ru

**Глазун Сергей Александрович** – научный сотрудник лаборатории Алюминий- и борорганических соединений. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: gsa@ineos.ac.ru

**Ефремов Андрей Николаевич** – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. 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. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 20 ноября 2019 г.

DOI: 10.14529/chem200101

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DIPHENYLBISMUTH 2-PHENYLCARBORANYLCARBOXYLATE

V.I. Bregadze<sup>1</sup>, bre@ineos.ac.ru

S.A. Glazun<sup>1</sup>, gsa@ineos.ac.ru

A.N. Efremov<sup>2</sup>, efremov\_an94@mail.ru

V.V. Sharutin<sup>2</sup>, sharutin50@mail.ru

<sup>1</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Diphenylbismuth 2-phenylcarboranylcarboxylate (**1**) has been obtained by the interaction between triphenylbismuth and 2-phenylcarboranylcarboxylic acid in benzene in 91% yield. The compound has been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction analysis the target product **1** is a benzene solvate and has a polymer structure [C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>B<sub>20</sub>Bi<sub>2</sub>, *M* = 1331.09; the triclinic system, space group *P* $\bar{1}$ ; *a* 10.602(7), *b* 13.211(10), *c* 20.07(2) Å;  $\alpha$  93.47(4),  $\beta$  90.02(4),  $\gamma$  90.01(3) degrees; *V* 2806(4) Å<sup>3</sup>; *Z* 2;  $\rho_{\text{calc}}$  1.575 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  6.304 mm<sup>-1</sup>; *F*(000) 1284.0; crystal size 0.55×0.11×0.07 mm; 2 $\theta$  for data collection 5.26–56.98 degrees; index ranges  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ , total reflections 60631; independent reflections 11732; *R*<sub>int</sub> 0.0938; variables 727; *GOOF* 1.013; *R*<sub>1</sub> = 0.0338; *wR*<sub>2</sub> = 0.0628; residual electron density 1.50/–1.05 e/Å<sup>3</sup>]. The crystal contains two types of crystallographically independent molecules (**a** and **b**), the crystallographic parameters of which are slightly different from each other. Bismuth atoms have a bisphenoid coordination with the apically located oxygen atoms of carboxylate substituents. Two phenyl ligands and an electron lone pair are in the equatorial plane. The OBiO axial angles are 159.62(12)° and 159.95(12)°. The CSbC equatorial angles are 103.4(2)° and 103.0(2)° in molecules **a** and **b**, respectively. The Bi–C bond lengths are 2.232(6), 2.303(7) Å (**a**) and 2.240(5), 2.300(7) Å (**b**); they are comparable with the similar distances for the previously structurally characterized diarylbismuth carboxylates. Through interactions of bismuth atoms with oxygen atoms, molecules of one layer in a crystal form the [···Bi(Ph)<sub>2</sub>–O–C(R)=O···]<sub>n</sub> polymer chains along the crystallographic axis *a*. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (No. 1957181; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

*Keywords:* triphenylbismuth, 2-phenylcarboranylcarboxylic acid, diphenylbismuth 2-phenylcarboranylcarboxylate, substitution reaction, X-ray diffraction analysis.

### References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2019. Cambridge.
2. Hirayama T., Mukaimine A., Nishigaki K., Tsuboi H., Hirosawa S., Okuda K., Ebihara M., Nagasawa H. Bismuth-Rhodamine: A New Red Light-Excitable Photosensitizer. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 46, pp. 15991–15995. DOI: 10.1039/c7dt03194g.
3. Solyntjes S., Bader J., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. Pentafluoroethyl Bismuth Compounds. *Chem. – Eur. J.*, 2017, vol. 23, no. 7, pp. 1557–1567. DOI: 10.1002/chem.201604910.
4. Anjaneyulu O., Maddileti D., Kumara Swamy K.C. Structural Motifs in Phenylbismuth Heterocyclic Carboxylates – Secondary Interactions Leading to Oligomers. *Dalton Trans.*, 2012, vol. 41, no. 3, pp. 1004–1012. DOI: 10.1039/c1dt11207d.
5. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P. Synthesis and Structure of Phenylbismuth Bis(4-nitrophenyl)acetate and Diphenylbismuth 2-Nitrobenzoate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 7, pp. 1692–1697. DOI: 10.1134/s107036321507021x.
6. Stavila V., Dikarev E.V. Phenyl Bismuth  $\beta$ -Diketonate Complexes: Synthesis and Structural Characterization. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 18, pp. 2956–2964. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.036.
7. Sharutina O.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Adonin N.A., Starichenko V.F. Synthesis and Structure of Bismuth *Tris*(3-Methylbenzoate)  $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}3)]_\infty$  and Phenylbismuth *Bis*(3,4,5-Trifluorobenzoate)  $\text{PhBi}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-}3,4,5)(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-}3,4,5)_2$ . *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 5, pp. 309–313. DOI: 10.1023/b:ruco.0000025998.92519.0e.
8. Egorova I.V., Sharutin V.V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A. Synthesis and Structure of Phenylbismuth *Bis*(chloroacetate). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2006, vol. 32, no. 5, pp. 321–324. DOI: 10.1134/s1070328406050022.
9. Armstrong D., Taullaj F., Singh K., Mirabi B., Lough A.J., Fekl U. Adamantyl Metal Complexes: New Routes to Adamantyl Anions and New Transmetalations. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 19, pp. 6212–6217. DOI: 10.1039/c7dt00428a.
10. Kannan R., Kumar S., Andrews A.P., Jemmis E.D., Venugopal A. Consequence of Ligand Bite Angle on Bismuth Lewis Acidity. *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 16, pp. 9391–9395. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01243.
11. Toma A.M., Raț C.I., Pavel O.D., Hardacre C., Ruffer T., Lang H., Mehring M., Silvestru A., Pârvolescu V.I. Heterocyclic Bismuth(III) Compounds with Transannular  $\text{N} \rightarrow \text{Bi}$  Interactions as Catalysts for the Oxidation of Thiophenol to Diphenyldisulfide. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, vol. 7, no. 22, pp. 5343–5353. DOI: 10.1039/c7cy00521k.
12. Toma A.M., Pop A., Silvestru A., Ruffer T., Lang H., Mehring M. Bismuth $\cdots\pi$  Arene Versus Bismuth $\cdots\text{Halide}$  Coordination in Heterocyclic Diorganobismuth(III) Compounds with Transannular  $\text{N} \rightarrow \text{Bi}$  Interaction. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 12, pp. 3953–3962. DOI: 10.1039/c7dt00188f.
13. Obata T., Matsumura M., Kawahata M., Hoshino S., Yamada M., Murata Y., Kakusawa N., Yamaguchi K., Tanaka M., Yasuie S. Synthesis, Structural Characterization and Antitumor Activity of 2-(Di-*p*-tolylstibano)- and 2-(Di-*p*-tolylbismuthano)-*N*-*p*-tolylbenzamide. *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 807, pp. 17–21. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.02.008.
14. Olaru M., Nema M.G., Soran A., Breunig H.J., Silvestru C. Mixed Triorganobismuthines  $\text{RAr}_2\text{Bi}$  [ $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, 2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ] and Hypervalent Racemic Bi-Chiral Diorganobismuth(III) Bromides  $\text{RArBiBr}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}, \text{Ph}$ ) with The Ligand  $\text{R} = 2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ . Influences of the organic substituent. *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 23, pp. 9419–9428. DOI: 10.1039/c5dt05074j.
15. Murafuji T., Kitagawa K., Yoshimatsu D., Kondo K., Ishiguro K., Tsunashima R., Miyakawa I., Mikata Y. Heterocyclic Bismuth Carboxylates Based on a Diphenyl Sulfone Scaffold: Synthesis and Antifungal Activity against *Saccharomyces Cerevisiae*. *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, vol. 63, pp. 531–535. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.02.036.
16. Nema M.G., Breunig H.J., Soran A., Silvestru C. Diorganobismuth(III) Compounds with the Pendant Arm 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  Ligand-Isothiocyanate, Trifluoroacetate and Nitrate. *J. Organomet. Chem.*, 2012, vol. 705, pp. 23–29. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.01.011.
17. Andrews P.C., Deacon G.B., Junk P.C., Kumar I., MacLellan J.G. Synthesis, Ethanolysis, and Hydrolysis of Bismuth(III) *ortho*-Nitrobenzoate Complexes en Route to a Pearl Necklace-like Polymer



of Bi<sub>10</sub> Oxo-Clusters. *Organometallics*, 2009, vol. 28, no. 14, pp. 3999–4008. DOI: 10.1021/om9002158.

18. Hébert M., Petiot P., Benoit E., Dansereau J., Ahmad T., Le Roch A., Ottenwaelder X., Gagnon A. Synthesis of Highly Functionalized Triarylbi-muthines by Functional Group Manipulation and Use in Palladium- and Copper-Catalyzed Arylation Reactions. *J. Org. Chem.*, 2016, vol. 81, no. 13, pp. 5401–5416. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00767.

19. Preda A.M., Schneider W.B., Rainer M., Ruffer T., Schaarschmidt D., Lang H., Mehring M. Heteroaryl Bismuthines: A Novel Synthetic Concept and Metal···π Heteroarene Interactions. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 25, pp. 8269–8278. DOI: 10.1039/c7dt01437f.

20. Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S., Bühl M., Lébl T., Woollins J.D., Slawin A.M.Z., Kilian P. Geminally Substituted Tris(acenaphthyl) and Bis(acenaphthyl) Arsines, Stibines, and Bismuthine: A Structural and Nuclear Magnetic Resonance Investigation. *Inorg. Chem.*, 2016, vol. 55, no. 14, pp. 7117–7125. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01079.

21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Ya.R. Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxylates [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(Br-5)(MeO-2))<sub>3</sub>Bi[OC(O)CHAl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Hal = F, Cl): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 8, pp. 1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.

22. Ahmad T., Dansereau J., Hébert M., Grand-Maître C., Larivée A., Siddiqui A., Gagnon A. Preparation of 3-O-Aryl Chloramphenicol Derivatives via Chemoselective Copper-Catalyzed O-Arylation of (1*R*,2*R*)-(-)-*N*-BOC-2-Amino-1-(4-nitrophenyl)-1,3-propanediol Using Triarylbi-muthines. *Tetrahedron Lett.*, 2016, vol. 57, no. 38, pp. 4284–4287. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.021.

23. Metre R.K., Kundu S., Narayanan R.S., Chandrasekhar V. Bismuth Phosphinates: Temperature-Dependent Formation of a Macrocyclic and 1D Coordination Polymer. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2015, vol. 190, no. 12, pp. 2134–2141. DOI: 10.1080/10426507.2015.1072192.

24. Rao M.L.N., Dhanorkar R.J. Rapid Threefold Cross-Couplings with Sterically Bulky Triaryl-bismuths under Pd–Cu Dual Catalysis. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 1012–1017. DOI: 10.1039/c5ra23311a.

25. Yin S.-F., Maruyama J., Yamashita T., Shimada S. Efficient Fixation of Carbon Dioxide by Hypervalent Organobismuth Oxide, Hydroxide, and Alkoxide. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, vol. 47, no. 35, pp. 6590–6593. DOI: 10.1002/anie.200802277.

26. Zhang X.-W., Xia J., Yan H.-W., Luo S.-L., Yin S.-F., Au C.-T., Wong W.-Y. Synthesis, Structure, and in vitro Antiproliferative Activity of Cyclic Hypervalent Organobismuth(III) Chlorides and Their Triphenylgermylpropionate Derivatives. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 18, pp. 3019–3026. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.05.003.

27. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

28. 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.

29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

30. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 20 November 2019

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и строение 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута / В.И. Брегадзе, С.А. Глазун, А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 5–13. DOI: 10.14529/chem200101

#### FOR CITATION

Bregadze V.I., Glazun S.A., Efremov A.N., Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Diphenylbismuth 2-Phenylcarboranylcarboxylate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 5–13. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200101