

ВЕСТНИК



**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2020
Т. 12, № 3**

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия и химия элементоорганических соединений. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями. В процессе издательской деятельности редколлегия журнала руководствуется международными правилами охраны авторского права, нормами действующего законодательства РФ, международными издательскими стандартами.

Основной целью журнала является пропаганда научных исследований, выполненных на высоком уровне, по разным отраслям химической науки и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия:

Шарутин В.В., д.х.н., проф. (*гл. редактор*);
Авдин В.В., д.х.н., проф. (*зам. гл. редактора*);
Рыбакова А.В., к.х.н., доцент (*отв. секретарь*)

Редакционный совет:

Бамбуров В.Г., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН (Екатеринбург);
Баргашевич Е.В., д.х.н., доцент;
Бузаева М.В., д.х.н., проф. (Ульяновск);
Винник Д.А., д.х.н., доцент;
Гарсия Х.Р., PhD, Full Prof. (Испания);
Гришина М.А., д.х.н.;
Гущин А.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Илькаева М.В., к.х.н. PhD (Испания);
Ким Д.Г., д.х.н., проф.;
Климов Е.С., д.х.н., проф. (Ульяновск);

Кострюкова А.М., к.х.н.;
Кривцов И.В., к.х.н. PhD (Испания);
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Машкова И.В., к.б.н., доцент;
Поддельский А.И., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Потёмкин В.А., к.х.н., доцент;
Роглич Г.М., PhD, Full Prof. (Сербия);
Родина Т.А., д.х.н., проф. (Благовещенск);
Русинов В.Л., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН (Екатеринбург);
Семенов В.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Семенычева Л.Л., д.х.н., доцент (Н. Новгород);
Сенчурич В.С., д.х.н., доцент;
Смирнова Н.Н., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Хайнаков С.А., к.х.н. (Испания);
Шоич Нешо, Full Prof. (Франция);
Шарутина О.К., д.х.н., проф.



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY
SERIES

2020
Vol. 12, no. 3

“CHEMISTRY”

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, physical chemistry and organometallic chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

Sharutin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*editor-in-chief*);

Avdin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*deputy editor-in-chief*);

Rybakova A.V., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*executive secretary*)

Editorial Council

Bamburov V.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation;

Bartashevich E.V., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Buzayeva M.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Vinnik D.A., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

García J.R., PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Grishina M.A., Dr. Sci. (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Gushchin A.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Il'kayeva M.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Kim D.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Klimov E.S., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Kostryukova A.M., PhD (Chem.), South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Krivtsov I.V., PhD (Chem.), University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Manojlovic D.D., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Mashkova I.V., PhD (Biol.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Poddel'skiy A.I., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Potemkin V.A., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Roglic G.M., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Rodina T.A., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation;

Rusinov V.L., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation;

Semenov V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Semenycheva L.L., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Senchurin V.S., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Smirnova N.N., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Khainakov S.A., PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres (Spain);

Sojic Neso. Full Professor, ENSCBP, University of Bordeaux (France);

Sharutina O.K., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

СОДЕРЖАНИЕ

Персоналии

Шарутин Владимир Викторович (к юбилею)	5
--	---

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В., МОСУНОВА Т.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута	7
ЕФРЕМОВ А.Н. Синтез и строение пентафторпропионата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$	67
ГУБАНОВА Ю.О., ШАРУТИНА О.К. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]$	79

Органическая химия

РЫБАКОВА А.В. Синтез и строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой	88
---	----

Физическая химия

АВДИН В.В., БУЛАНОВА А.В., АСИЛЬБЕКОВА А.А., ИЛЬКАЕВА М.В. Деструкция некоторых красителей на композитных фотокатализаторах на основе оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	98
ЖИВУЛИН В.Е., СТАРИКОВ А.Ю., ГУДКОВА С.А., ТРОФИМОВ Е.А., ПУНДА А.Ю., ГАВРИЛЯК А.В., ПАВЛОВ С.В., ЗАЙЦЕВА О.В., ВЕСЕЛКОВ С.Н., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., МОСУНОВА Т.В., ВИННИК Д.А. Твердофазный синтез многокомпонентной керамики $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Ba},\text{Sr},\text{Pb},\text{Al},\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ со структурой перовскита	108
ПЕТРОВ Б.И., ПИСКУНОВ А.В., ТРОФИМОВА О.Ю., ЛАЗАРЕВ Н.М., ПОЧЕКУТОВА Т.С., СЕМЁНОВ В.В. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами	116

CONTENTS

Personalia

Sharutin Vladimir Viktorovich (for anniversary)	5
---	---

Organometallic Chemistry

SHARUTIN V.V., MOSUNOVA T.V. Synthesis, Structure and Application of Aryl Bismuth Compounds	7
EFREMOV A.N. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Pentafluoropropionate $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CF}_2\text{CF}_3$	67
GUBANOVA Yu.O., SHARUTINA O.K. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Carboxylates $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC(O)C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OH}]$	79

Organic Chemistry

RYBAKOVA A.V. Synthesis and Structure of Inclusion Complex of Tetraphenylphosphonium Benzoate with Benzoic Acid	88
---	----

Physical chemistry

AVDIN V.V., BULANOVA A.V., ASILBEKOVA A.A., ILKAEVA M.V. Destruction of Some Dyes on Composite Photocatalysts Based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Oxides	98
ZHIVULIN V.E., STARIKOV A.Yu., GUDKOVA S.A., TROFIMOV E.A., PUNDA A.Yu., GAVRILYAK A.V., PAVLOV S.V., ZAITSEVA O.V., VESELKOV S.N., ZHEREBTSOV D.A., MOSUNOVA T.V., VINNIK D.A. Solid-Phase Synthesis of Multi-Component Ceramics $(\text{Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb})\text{O}_3$ with Perovskite Structure	108
PETROV B.I., PISKUNOV A.V., TROFIMOVA O.Yu., LAZAREV N.M., POCHEKUTOVA T.S., SEMENOV V.V. The Temperature Dependencies of the Vapor Pressure of Sn(IV) Complexes with Tridentate Iminopyridine Ligands	116

Персоналии

ШАРУТИН ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ (К ЮБИЛЕЮ)

70 лет



6 июня 2020 г. доктору химических наук (1995 г.), главному научному сотруднику управления научной и инновационной деятельности ЮУрГУ и редактору журнала «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» Шарутину Владимиру Викторовичу исполнилось 70 лет. Редакционная коллегия сердечно поздравляет Владимира Викторовича с этой датой и от души желает удачи и успехов во всех начинаниях, профессиональных побед, претворения в жизнь намеченных планов и плодотворной работы. Пусть Ваша целеустремленность и любовь к работе станут прочным фундаментом для новых достижений, а жизненный оптимизм и умение реализовывать задуманное помогут решать даже самые сложные задачи и воплощать в жизнь творческие проекты. Здоровья, счастья и благополучия!

Шарутин Владимир Викторович в 1974 г. окончил Горьковский государственный университет (ГГУ). Работал стажёром-исследователем, младшим научным сотрудником в Институте химии АН СССР в г. Горьком. В 1982 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Ферроценыльные и цимантренильные соединения металлов IV-V групп». В период с 1989 по 1990 г. Владимир Викторович работал старшим преподавателем, а с 1991 по 1994 г. – доцентом кафедры химии Амурского государственного университета. В 1995 г. Владимир Викторович Шарутин защитил докторскую диссертацию по теме «Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможность применения в органическом синтезе». В период с 1996 по 2010 гг. был заведующим кафедрой химии, профессором Благовещенского государственного педагогического университета. В 2011 г. Владимир Викторович поступил на работу в Южно-Уральский государственный университет. Под руководством профессора В.В. Шарутина в ЮУрГУ

Персоналии

эффективно работают такие научные подразделения, как лаборатория химии элементоорганических соединений и лаборатория рентгеноструктурного анализа.

Специализация научных исследований Владимира Викторовича Шарутина – химия элементоорганических соединений. Благодаря многим достижениям фундаментального и прикладного характера учёный внес крупный вклад в создание отечественной школы по химии соединений сурьмы и висмута, широко известной в России и за рубежом. Открытые В.В. Шарутиным реакции окисления и фенилирования спиртов и фенолов фенильными производными сурьмы и висмута послужили началом использования указанных производных в тонком органическом синтезе. Владимир Викторович несомненно является основателем и руководителем Южно-Уральской научной школы химиков-элементооргаников. Вместе со своими учениками Владимир Викторович выявил новые типы элементоорганических соединений, исследовал особенности строения многих соединений фосфора, сурьмы, висмута, кадмия, ртути, серебра, золота, рутения, осмия, циркония, гафния, кобальта, родия, иридия, палладия и платины.

Владимир Викторович Шарутин подготовил четырех докторов и 17 кандидатов химических наук, каждый из которых в свою очередь внес весомый вклад в развитие химии элементоорганических соединений.

За всё время своей научной работы учёный опубликовал более 700 научных статей и докладов, а также восемь монографий. Научометрические показатели автора: индекс Хирша равен 12 (согласно данным Scopus, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004814529>), h-index равен 14 (согласно данным Web of Science, <https://app.webofknowledge.com/author/#/record/65479>), 16 (согласно данным РИНЦ, <https://elibrary.ru/authors.asp>).

В 2003 г. Владимир Викторович удостоен звания заслуженного деятеля науки Российской Федерации, а в 2007 г. – звания почётного работника высшего профессионального образования РФ. В 2003 г. Владимир Викторович был награждён премией МАИК за работы по химии арильных соединений сурьмы и висмута.

Литература

1. Иванова, А. Элементоорганики: научные школы ЮУрГУ / А. Иванова // Технополис. – 2018. – 15 нояб. (№ 22). – С. 5. – https://lib.susu.ru/ftd?base=SUSU_HISTORY&key=000560118&dtype=F&etype=.pdf
2. Владимир Викторович Шарутин. – Южно-Уральский государственный университет [официальный сайт]. – <https://www.susu.ru/ru/professors%20hall/vladimir-viktorovich-sharutin>.

Химия элементоорганических соединений

УДК 549.243+547.53.024+548.312.5

DOI: 10.14529/chem200301

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

В.В. Шарутин, Т.В. Мосунова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной за период с конца XX века до начала XXI века, систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений висмута и примеры их возможного использования. За последние 10 лет количество работ в области соединений висмута значительно возросло и их включение в настоящий обзор существенно увеличило бы объем настоящей статьи. Однако некоторые более поздние ссылки все-таки были представлены в обзоре из-за их особой важности. В 1950–1952 гг. нобелевским лауреатом Г. Виттигом были впервые получены пентафенильные соединения фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и изучены некоторые их реакции. С тех пор лишь немногие зарубежные ученые продолжали исследования Г. Виттига в области реакционной способности пентафенилвисмута, поскольку эксперимент синтеза был достаточно сложным и его воспроизведение для многих исследователей казалось непосильной задачей. Одним из авторов настоящей статьи в 1974 г. был впервые в России синтезирован пентафенилвисмут и опубликована серия работ по его реакционной способности. На опубликованные работы обратил внимание другой нобелевский лауреат – Д. Бартон, которого заинтересовали необычайно интересные результаты, полученные русскими химиками. В последние годы жизни Д. Бартон сконцентрировал свои усилия в направлении использования висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе. Была опубликована серия замечательных работ, результаты которых позволяли химику номинироваться во второй раз на звание нобелевского лауреата по химии, но этого не произошло. Исследования реакционной способности пентафенилвисмута и его производных в настоящее время продолжаются в России только в Южно-Уральском государственном университете. Описанию современных достижений в области методов синтеза, в исследовании реакционной способности и особенностей строения соединений висмута будет посвящен следующий обзор.

Ключевые слова: арильные производные висмута, методы синтеза, особенности строения.

Введение

Известно, что арильные соединения висмута могут селективно окислять, либо эффективно *O*-, *C*-, *N*-фенилировать различные органические субстраты. С помощью висмуторганических соединений уже синтезируют многие биологически активные вещества, например, аналоги природных алкалоидов, производные индола, 4-гидроксикумарина, хроман-4-она, метилгидрогоната, хининона, гинголоидов и макролидов. Однако в настоящее время в органический синтез вовлечено крайне ограниченное число наиболее доступных производных висмута: трифенилвисмут, пентафенилвисмут, тозилат и трифторацетат тетрафенилвисмута, карбонат, дихлорид, диацетат трифенилвисмута и μ -оксобис(хлоротрифенилвисмут). Это обусловлено, прежде всего, тем, что ряд известных устойчивых висмуторганических соединений, которые в своем большинстве являются арильными производными, действительно немногочислен. Между тем для некоторых висмутсодержащих комплексов обнаружены практически важные свойства, такие как сверхпроводимость или полупроводимость. В этой связи одной из фундаментальных проблем химии непереходных металлов является синтез устойчивых арильных соединений висмута, что существенно раздвинет границы их использования в различных областях химии. Висмуторганические соединения представляют не только практический интерес. Большой размер атома висмута и особенности его электронного строения обуславливают большие возможности его координаци-

онной сферы. Исследования структур комплексов высококоординированного висмута углубят представления о невалентных взаимодействиях и внесут свой вклад в развитие теории химической связи.

1. Получение соединений пятивалентного висмута

С момента открытия возможности использования арильных соединений висмута в органическом синтезе [1] появилось значительное число работ, посвященных этому вопросу. Однако синтезу висмуторганических соединений не уделялось должного внимания. Известно несколько основных методов, с помощью которых получают подавляющее большинство арильных соединений висмута. В настоящем обзоре отмечаются особенности этих методов.

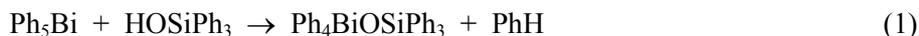
1.1. Синтез арильных производных висмута по реакции деариллирования

При действии кислот на пентафенилвисмут образуются соли тетрафенилвисмутония. Так, титрование пентафенилвисмута эфирным раствором хлористого водорода сопровождается исчезновением фиолетовой окраски, характерной для пентафенилвисмута, и образованием лабильных бесцветных кристаллов хлорида тетрафенилвисмута, разлагающихся при комнатной температуре до трифенилвисмута и хлорбензола [2]. Авторы работы [3] методом РСА установили его строение и нашли, что в тригонально-бипирамидальном окружении центрального атома хлор занимает аксиальное положение. Атом висмута выходит из экваториальной плоскости в направлении аксиально расположенного атома углерода. Длина связи Bi–Cl (2,9116(19) Å) превышает сумму ковалентных радиусов атомов висмута и хлора (2,50 Å) [4], но существенно меньше суммы их вандер-ваальсовых радиусов (3,82 Å) [5].

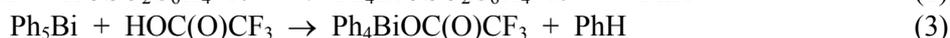
Аналогичной структурой обладает и кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмута, полученный из пентафенилвисмута и раствора бромистого водорода в ацетоне [6].

Взаимодействием пентафенилвисмута с эквимольными количествами серной, 2,4-динитробензолсульфоновой и азотной кислот синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмута $\text{Ph}_4\text{Bi}[\text{OS}(\text{O}_2)\text{OH}]$, 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 $\text{Ph}_4\text{BiNO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ [7]. Кристаллические структуры соединений висмута определены методом рентгеноструктурного анализа. Если в первых двух атомы висмута пентакоординированы (окружение C_4BiO), то в последнем присутствуют молекула нитратотetraфенилвисмута и два типа катионов тетрафенилвисмутония, один из которых координирован с нитрат-анионом и молекулой воды.

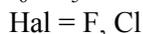
В работе [1] сообщалось о взаимодействии пентафенилвисмута с трифенилсиланолом при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана в течение 1 ч. Продуктом реакции является трифенилсилокситетрафенилвисмут, выделенный в виде устойчивых к нагреванию кристаллов с температурой плавления 145 °C (схема 1).



Дефенилированием пентафенилвисмута толуолсульфоновой и трифторуксусной кислотами D. Barton с соотр. получили 4-метилбензолсульфонат тетрафенилвисмута (схема 2) [8–10] и трифторацетат тетрафенилвисмута (схема 3) [11].



Взаимодействие пентафенилвисмута с фенолами, содержащими электроноакцепторные заместители, приводит к образованию устойчивых ароксидов тетрафенилвисмута (схема 4) [6, 12].

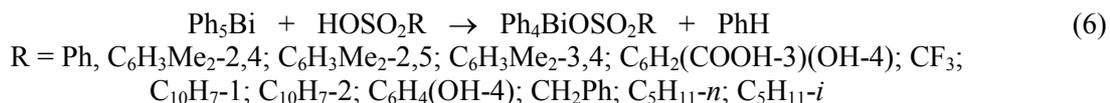


Аналогично реагирует пентафенилвисмут с другими фенолами, содержащими преимущественно электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце (толуол, 0,5–5 мин, 20 °C) [13–16]. Цвет раствора в результате взаимодействия реагентов изменялся на желтый или желто-коричневый очень быстро в случае фенолов с электроноакцепторными заместителями в аромати-

ческом ядре (около 0,5 мин) и несколько медленнее (5 мин) – в случае фенолов, содержащих в своем составе электронодонорные алкильные группы. Ароксиды тетрафенилвисмута представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого или желто-коричневого цвета, растворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Выходы полученных арксидов тетрафенилвисмута достигали 86 %.

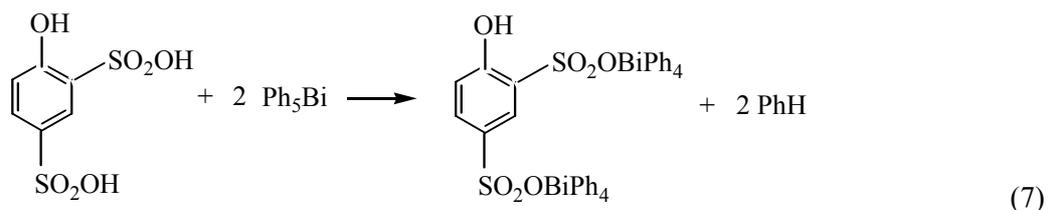
Аналогичные реакции фенолов, имеющих электронодонорные заместители, не приводили к образованию соединений общей формулы Ph_4BiOAr , а сопровождалась образованием *O*- или *C*-фенилированных органических продуктов [17–19].

Реакции пентафенилвисмута с сульфоновыми кислотами, протекающие в растворе ароматического углеводорода или ацетона, заканчивались в течение нескольких минут с практически количественным выходом алкан- или аренсульфоната тетрафенилвисмута (схема 6) [20–22].



При мольном соотношении реагентов 1:2 отщепления второй фенильной группы от атома висмута не наблюдалось. Бензолсульфонат тетрафенилвисмута был получен также по реакции пентафенилвисмута с оксидом серы SO₃ [22].

Присутствие нескольких функциональных групп в ареновом кольце 2,4-дисульфофенола оказывает влияние на состав продукта его реакции с пентафенилвисмутом. Так, несмотря на различное мольное соотношение исходных реагентов (1:1 или 1:2 соответственно) из реакционной смеси выделяли лишь биядерное производное 2,4-дисульфофенола (**22**) (схема 7) [23].



Сульфонаты тетрафенилвисмута представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде. Выходы аренсульфонатов тетрафенилвисмута достигали 89 %.

1.2. Синтез производных висмута по реакции обмена

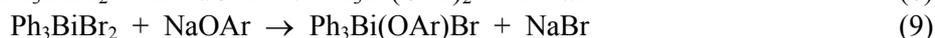
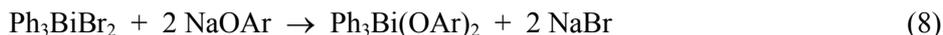
Весьма распространенными в препаративной химии элементоорганических соединений являются реакции замещения, с помощью которых синтезируют и ряд производных пентавалентного висмута. В частности, широко применяются реакции замещения атомов хлора или брома в галогенидах тетра- или триарилвисмута на другую электроотрицательную группу Y. Наиболее часто в качестве реагентов используют соли натрия (NaY), калия (KY) и серебра (AgY).

Так, продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмута Ph_4BiCl с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является *S*-диметилсульфоксидотрибромплатинат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмута $[\text{Ph}_4\text{Bi} \cdot \text{DMSO} \cdot \text{O}][\text{PtBr}_3 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{S}]$ [3]. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из хлорида тетрафенилвисмута и гексахлороплатината калия, дает гексахлорплатинат тетрафенилвисмута $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$ [3].

Взаимодействием бромидов тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующим удалением воды и 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 $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ [24].

S. Норре и К.Н. Whitmire сообщили о реакции обмена между дибромидом трифенилвисмута и натриевыми солями пентахлор- и пентафторфенола [12]. Так, ими показано, что в зависимости от соотношения исходных реагентов можно получать диароксид трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAr})_2$ либо арксидбромид трифенилвисмута – $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAr})\text{Br}$ (схемы 8, 9).

Химия элементоорганических соединений



По аналогичной схеме из дихлорида трифенилвисмута и 2-метил-8-оксихинолята натрия синтезирован (хлоро)(2-метил-8-оксихинолят) трифенилвисмута [25].

Реакцией обмена с солями серебра были получены дифторид, дицианат, динитрат, дигидроксид, диацетат, *бис*(фторацетат), *бис*(дифторацетат), *бис*(трифторацетат), *бис*(хлорацетат), *бис*(дихлорацетат), *бис*(трихлорацетат), *бис*(бромацетат), *бис*(цианоацетат) и дибензоат трифенилвисмута [26, 27].

Попытка синтеза *бис*(перхлората) трифенилвисмута из дихлорида трифенилвисмута и перхлората серебра в растворе ацетона привела к образованию перхлората тетрафенилвисмута [28]. Механизм этой примечательной реакции диспропорционирования не был изучен. Аналогично продуктом реакции дихлорида трифенилвисмута с тетрафторборатом серебра в растворе ацетонитрила или метилэтилкетона является тетрафторборат тетрафенилвисмута [29]. В ацетоне, однако, тетрафторборат серебра реагирует с дихлоридом трифенилвисмута с образованием производных ацетонилтрифенилвисмутония (схема 10) [30].



Синтез дисукцинимида трифенилвисмута из дибромиды трифенилвисмута и сукцинимида серебра описали авторы работы [31].

Многочисленные дикарбоксилаты трифенилвисмута были также получены из дибромиды трифенилвисмута и меркаптокарбоновых кислот в присутствии третичного амина (схема 11) [32].



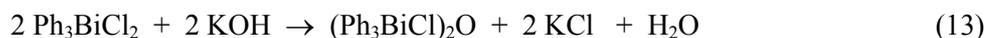
Обработка диацетата трифенилвисмута кислотами более сильными, чем уксусная, приводит к образованию соответствующих производных пятивалентного висмута Ph_3BiX_2 ($\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, OSO_2CF_3 , $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -4) [33].

Бис(алкансульфонаты) трифенилвисмута получают по реакции обмена из *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута и ангидридов трифторметансульфоновой или фторметансульфоновой кислот, при этом из реакционной смеси удаляют более летучий ангидрид карбоновой кислоты (схема 12) [34].

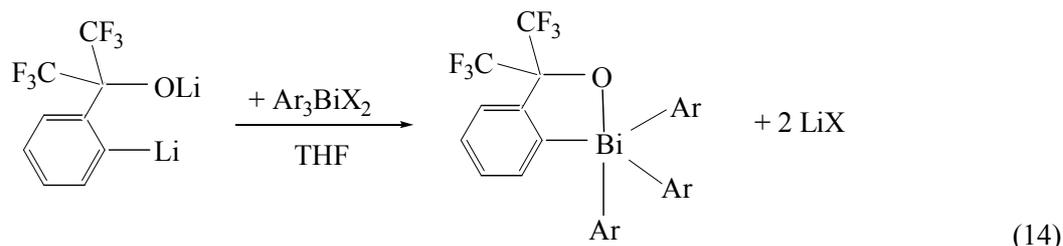


Производные висмута Ph_3BiX_2 могут быть синтезированы из карбоната трифенилвисмута и кислоты. Так, например, были получены селенат [35], *бис*(2-фураинат) [36], *бис*(трифторметансульфонат), *бис*(бензолсульфонат) и *бис*(4-метилбензолсульфонат) трифенилвисмута [37].

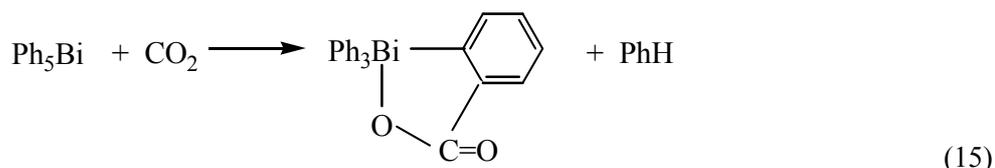
Биядерное соединение висмута с мостиковым атомом кислорода – *μ*-оксобис(хлоротрифенилвисмут) – также было получено по реакции обмена (спирт, молярное соотношение исходных реагентов 1:1) (схема 13) [38].



Реакции замещения другого типа изучили японские авторы [39]. Ими найдено, что взаимодействие дихлорида или дибромиды триарилвисмута с дилитиевым производным *бис*(трифторметил)бензильного спирта приводит к образованию гетероциклического соединения (схема 14).



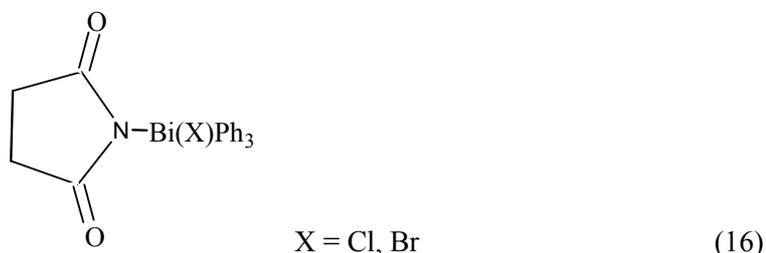
Впервые соединение подобного строения было получено Г.А. Разуваевым с сотр. карбоксилированием пентафенилвисмута (схема 15) [40].



1.3. Синтез производных висмута общей формулы Ar_3BiX_2 по реакции окислительного присоединения

Реакции окисления, с помощью которых получают из производных трехвалентного висмута органические соединения Bi (V), известны [26]. В качестве окислителей используются: а) галогены, псевдогалогены и т. п., б) органические соединения.

Среди органических соединений следует выделить галогенсукцин-имиды, реакции которых с трифенилвисмутом приводят к продукту присоединения (схема 16) [31].



В качестве органического окислителя можно использовать хлорид фенилиодония, который при температуре -78°C хлорирует производные Bi (III) до дихлоридов триарилвисмута, например (схема 17) [41].

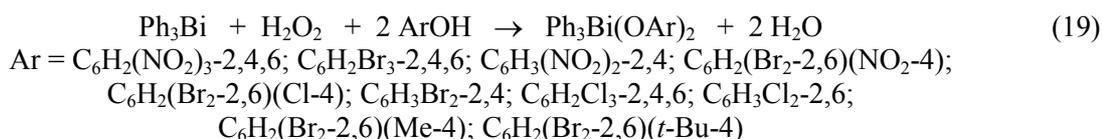


В.А. Додоновым с сотр. в 1988 году был предложен эффективный одностадийный метод синтеза дикарбоксилатов триарилвисмута, в основе которого лежит реакция окисления триарилвисмута различными пероксидами (кумил-, *трет*бутилгидропероксидом, пероксидом водорода) в присутствии карбоновых кислот, например (схема 18) [42].



Ряд дикарбоксилатов триарилвисмута, полученный по аналогичной схеме, расширен И.В. Егоровой [43]. Замена пероксида водорода в выше указанной реакции на *трет*бутилгидропероксид в некоторых случаях позволяет повысить выход целевого продукта [44–50], однако для получения дисульфатов триарилвисмута более эффективным является использование пероксида водорода [43, 51, 52].

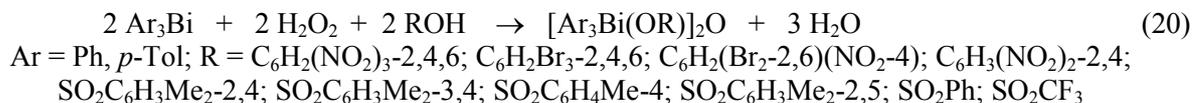
Показано, что трифенилвисмут окисляется пероксидом водорода в присутствии фенолов, содержащих преимущественно электроноакцепторные заместители, до соответствующих диароксидов трифенилвисмута (эфир, 20°C , 18 ч) (схема 19) [43, 53–55].



Полученные диароксиды трифенилвисмута представляют собой кристаллические вещества желтого цвета, растворимые в хлороформе, ацетоне, спирте, алифатических и ароматических углеводородах. Выходы диароксидов триарилвисмута достигали 74 %.

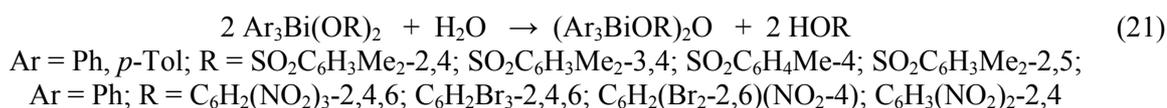
Химия элементоорганических соединений

Изменение соотношения исходных реагентов в реакциях окислительного присоединения с участием фенолов или органосульфоновых кислот (1:1:1 вместо 1:1:2 мольн.), но не условий протекания, приводило к изменению ее схемы. В этом случае имело место образование органического биядерного соединения висмута с мостиковым атомом кислорода (схема 20) [16, 43].



В реакции с фенолами в течение 18 ч из эфирного раствора выделялись с выходом до 96 % желтые кристаллы устойчивого к действию влаги и кислорода воздуха μ -оксобис(ароксотрифенилвисмута), растворимого в полярных органических растворителях и при нагревании в ароматических углеводородах. Аналогично синтезировали и μ -оксобис(сульфонатотриарилвисмут) [56, 57]. Соединения висмута мостикового строения [Ar₃Bi(OR)]₂O отличались от производных висмута общей формулы Ar₃Bi(OR)₂ меньшей растворимостью в органических растворителях.

Установлено, что гидролиз дисульфонатов и диароксидов триарилвисмута (ацетон, 56 °С, 10–15 мин) также приводит к образованию соединений висмута мостикового типа. Температуры плавления и ИК-спектры синтезированных соединений совпадали с аналогичными характеристиками производных висмута общей формулы (Ar₃BiOR)₂O, полученных по реакции окислительно-го присоединения (схема 21) [16, 43, 57–60].



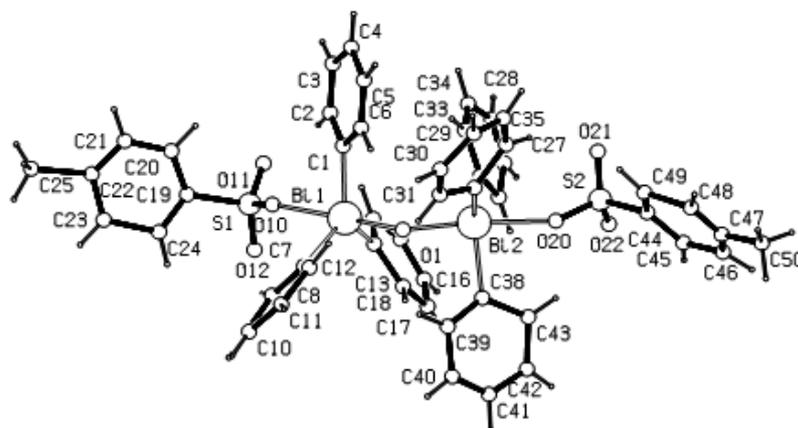
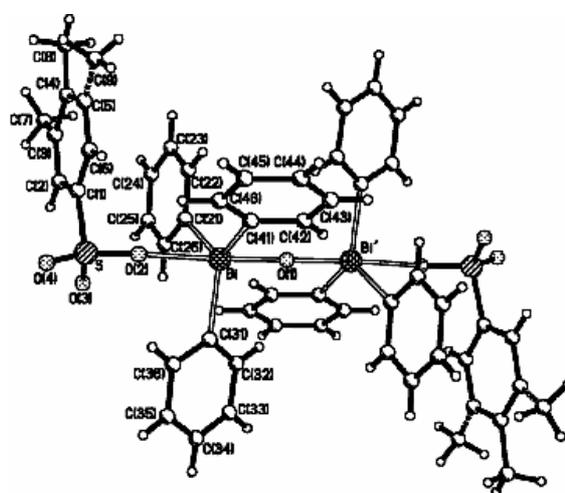
Строение кислородсодержащих соединений пятивалентного висмута, содержащих связи Bi–O–Bi, изучали ранее методами ИК- и Раман-спектроскопии [59]. В частности, для оксида трифенилвисмута была предложена полимерная структура с пятикоординированными атомами висмута, а для μ -оксобис(хлоротрифенилвисмута) (Ph₃BiCl)₂O и μ -оксобис-(бромотрифенилвисмута) (Ph₃BiBr)₂O – мономерная форма с угловым строением фрагмента Bi–O–Bi.

Первым соединением висмута мостикового типа, для которого методом PCA было определено строение, был μ -оксобис[(хлоро)три(*n*-диметиламинофенил)висмут], молекула которого имеет угловую форму (угол BiOBi равен 167,20 Å) [41].

Анализ ИК-спектров соединений висмута симметричного строения Ar₃Bi(OSO₂Ar')₂ и производных, содержащих в своем составе связи Bi–O–Bi (Ar₃BiOSO₂Ar')₂O, показал, что присутствие большого числа интенсивных полос поглощения в области «отпечатков пальцев» затрудняет корректно сделать их отнесение. Однако R. Rütger с сотр. нашли различие в ИК-спектрах двух весьма похожих между собой классов соединений висмута: в ИК-спектрах соединений висмута мостикового типа присутствовала полоса при 640–735 см⁻¹, которая была отнесена к колебаниям группы Bi–O–Bi [61]. При этом в ИК-спектрах угловых молекул полоса находится в более длинноволновой области (630–690 см⁻¹) по сравнению с линейными молекулами (\approx 735 см⁻¹).

Сравнивая ИК-спектры соединений висмута общей формулы (Ph₃BiOSO₂Ar)₂O и Ph₃Bi(OSO₂Ar)₂ с одинаковыми арильными группами, можно заключить, что: 1) полосы при 630–690 см⁻¹ и \approx 735 см⁻¹ присутствуют в ИК-спектрах соединений обоих классов; 2) в ИК-спектрах некоторых μ -оксобис[(аренсульфонато)трифенилвисмута], как в ИК-спектре μ -оксобис[(хлоро)три(*n*-диметиламинофенил)висмута], имеется сильная полоса при 755 см⁻¹. Поэтому можно предположить, что форма молекул μ -оксобис[(2,5-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута] и μ -оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута], в ИК-спектрах которых не содержится полосы при 755 см⁻¹, – линейная, а молекула μ -оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (755 см⁻¹) – угловая [43].

Проведенное рентгеноструктурное исследование μ -оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (рис. 1) [56] и μ -оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута] (рис. 2) [57] показало, что атомы висмута в этих молекулах имеют характерную для пятивалентного висмута тригонально-бипирамидальную координацию.

Рис. 1. Строение μ -оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута]Рис. 2. Строение μ -оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута]

Длины связей Bi-C (2,04–2,09 Å) в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и существенно меньше, чем найденные в *бис*(бензолсульфонате) трифенилвисмута (2,173–2,201 Å [37]) и *бис*(4-метилбензолсульфонате) три-*n*-толилвисмута (2,185; 2,197; 2,197 Å [16]). Связи Bi-O заметно различаются: мостиковые связи Bi-O (1,95; 1,97 Å), значительно короче терминальных связей Bi-O (2,24; 2,30 Å). V-образная форма фрагмента Bi-O-Bi предполагает приближение атомов висмута друг к другу. В этом случае вероятными могли бы быть невалентные взаимодействия Bi...Bi, тем более, что атом висмута имеет координационно-ненасыщенную сферу [61]. Действительно, в молекуле μ -оксобис[(4-метилбензолсульфонато)трифенилвисмута] расстояние Bi...Bi равно 3,690 Å, что составляет 77 % от значения удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]). В молекуле комплекса наблюдаются также внутримолекулярные контакты Bi(1)...S(1) 3,521(2) Å, Bi(2)...S(2) 3,559(2) Å (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и серы 4,25 Å [62]).

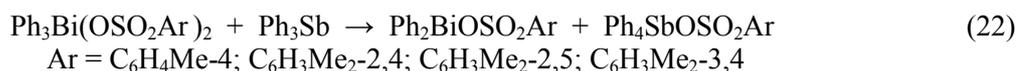
Молекула μ -оксобис[(3,4-диметилбензолсульфонато)трифенилвисмута] имеет линейное центросимметричное строение (угол BiOBi равен 180°) с тригонально-бипирамидальной координацией атомов висмута (рис. 2).

Суммы валентных углов в экваториальных плоскостях составляют 358,60°, угол OBiO равен 176,49°. Мостиковые связи Bi-O(1) (2,067 Å) короче терминальных связей Bi-O(2) (2,442 Å). Значения длин связей Bi-O, а также Bi-C (2,200; 2,204; 2,213 Å) больше, чем в угловом аналоге.

Заслуживает внимания реакция окисления триарилвисмута озоном, которую изучили японские авторы [63]. В частности, ими показано, что при окислении трифенилвисмута или три-*n*-толилвисмута озоном в растворе толуола при температуре –78 °C имеет место образование диформиата и диацетата триарилвисмута; продуктами подобной реакции в растворе дихлорметана

являются дихлориды триарилвисмута. Окисление трифенилвисмута озоном в растворе толуола при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии углекислого газа сопровождается образованием карбоната трифенилвисмута.

В работе [64] изучены окислительно-восстановительные реакции с участием соединений Bi(V) (Ph_3BiX_2) и Sb(III) (Ph_3Sb). В качестве лигандов X были выбраны аренсульфонатные группы OSO_2Ar . Установлено, что взаимодействие *bis*(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 ч) привело к образованию аренсульфоната дифенилвисмута и аренсульфоната тетрафенилсурьмы, выход продуктов достигал 64–93 % и 85–94 % соответственно (схема 22).



1.4. Использование висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе

Об использовании производных пятивалентного висмута в тонком органическом синтезе сообщалось в ряде обзоров [8, 65–68]. Все публикации по этой теме можно условно разбить на две группы: первая группа посвящена окислению органических соединений производными пятивалентного висмута, во второй, большей группе описываются реакции фенилирования различных органических соединений. Многие реакции с участием висмуторганических соединений протекают селективно. Некоторые системы, содержащие трифенилвисмут, также являются высокоэффективными окисляющими реагентами.

1.4.1. Использование висмуторганических соединений в качестве окисляющих реагентов

Впервые об окислении органических соединений производными пятивалентного висмута сообщалось в 1975 г. Г.А. Разуваевым с сотр. в работе [1], посвященной изучению реакций спиртов с пентафенилвисмутом. Было установлено, что пентафенилвисмут при комнатной температуре в течение нескольких минут окисляет первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно (схема 23).



Позднее было изучено окисление пентафенилвисмутом спиртов более сложного строения [69].

Производные висмута общей формулы Ph_4BiX в присутствии основания также окисляют спирты до соответствующих карбонильных соединений [9]. Об использовании производных висмута общей формулы Ph_3BiX_2 в тонком органическом синтезе сообщалось в работах [35, 70–76]. Высокую селективность в реакциях окисления индола, пиррола, тиолов и селенидов проявляют μ -оксобис(хлоротрифенилвисмут) и карбонат трифенилвисмута [70–72].

Действие дикарбоксилатов трифенилвисмута на первичные и вторичные спирты, как впервые показали В.А. Додонов и А.В. Гуцин, приводит к селективному окислению спиртов до альдегидов и кетонов соответственно [75].

Установлено, что система $\text{Ph}_3\text{Bi} - t\text{-BuOOH}$ (1:3) при комнатной температуре окисляет алкиларены до карбонилсодержащих соединений с выходом 40–60 %. Атака окислителя преимущественно направлена на метиленовые группы углеводорода, при этом образуется кетон. В случае толуола окисляется метильная группа до альдегидной [77, 78].

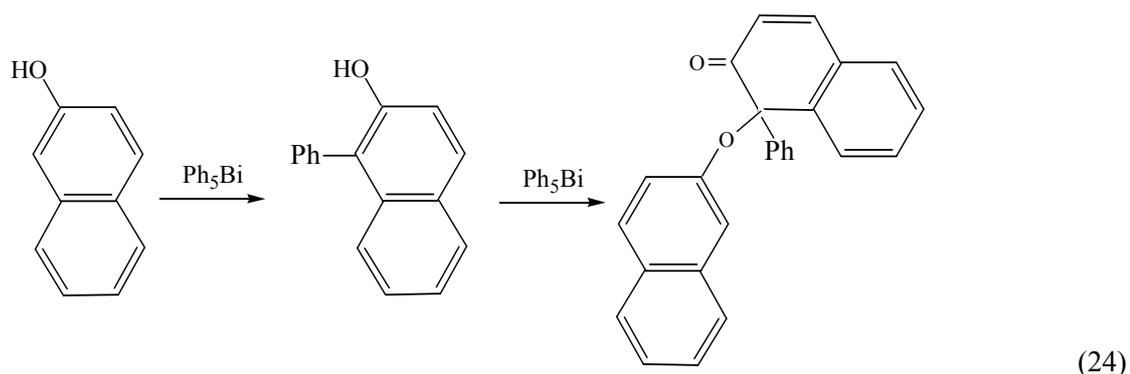
1.4.2. Использование висмуторганических соединений в качестве фенилирующих агентов

Значительно шире изучены реакции фенилирования органических соединений пентафенилвисмутом [1, 12, 13] и другими производными пятивалентного висмута. Для фенилирования наиболее часто использовали карбонат трифенилвисмута [69, 79–81], диалогениды трифенилвисмута [14, 15, 81] и соединения общей формулы Ph_4BiX [11, 14, 81, 82]. Как правило, фенилирование протекает селективно и с высоким выходом целевого продукта.

D. Barton с сотр. установили, что миграция *para*-замещенных арильных групп в реакциях висмуторганических соединений происходит без участия радикалов по обычной схеме восстановительного элиминирования [73]. И хотя присутствие фенильных радикалов иногда фиксирова-

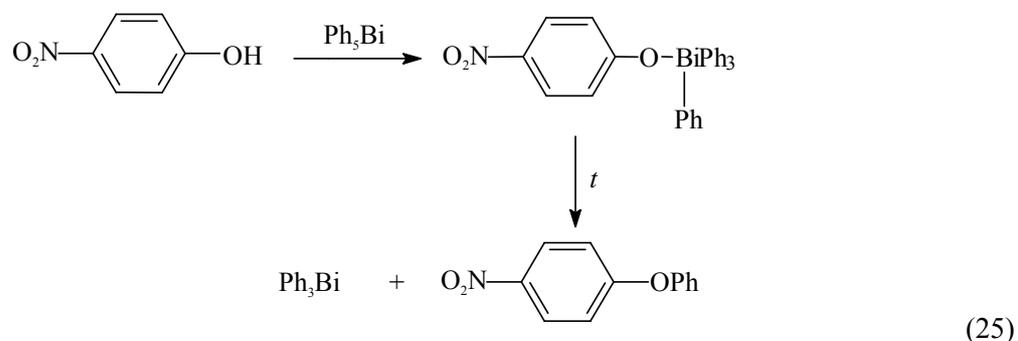
лось методом ЭПР, тем не менее главной роли в процессах фенилирования органических соединений производными висмута они не играют, так как проведение реакций $\text{Ph}_4\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -4 и $\text{Ph}_4\text{BiOC}(\text{O})\text{CF}_3$ с 2-нафтолом или 3,5-дипретбутилфенолом соответственно в присутствии или отсутствие таких известных «ловушек» радикалов как нитрозобензол и 1,1-дифенилэтилен практически не изменяло выход конечных продуктов реакции [74].

В работе [1], которая явилась началом многообещающего цикла исследований по применению висмуторганических соединений в тонком органическом синтезе, показано, что реакция пентафенилвисмута с фенолом приводит к синтезу дифенилового эфира. Взаимодействие пентафенилвисмута с замещенными фенолами, приводящее к синтезу фенилированных в *орто*-положение фенолов, выход которых иногда достигал 61 %, описано в [13]. Попытка введения второй фенильной группы в 1-фенил-2-нафтол привела к образованию димера с выходом 91 %. Реакции проводили при комнатной температуре в растворе дихлорметана или бензола (схема 24).



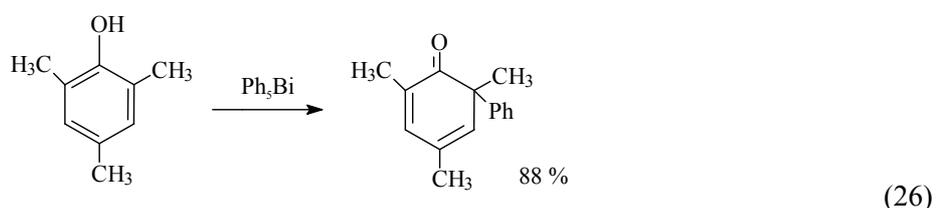
Подобное взаимодействие пентафенилвисмута с тиолами (ArSH) приводило к синтезу диарилсульфидов (ArSPh , $\text{Ar} = \text{Ph}$, 65 %; *o*-Tol, 47 %; *p*-Tol, 32 %).

Образование простого эфира (98 %) имело место также в реакции пентафенилвисмута с 4-нитрофенолом (схема 25) [14].



В этой же работе получен нестабильный 3,5-дипретбутилфенокситетрафенилвисмут, при непродолжительном нагревании которого в растворе органического растворителя наблюдали образование 2-фенил-3,5-дипретбутилфенола.

В случае стерически затрудненных фенолов с электронодонорными заместителями в бензольном кольце имеет место образование фенилированных непредельных циклических кетонов, как, например, при взаимодействии пентафенилвисмута с 2,4,6-триметилфенолом в растворе бензола (схема 26) [15].

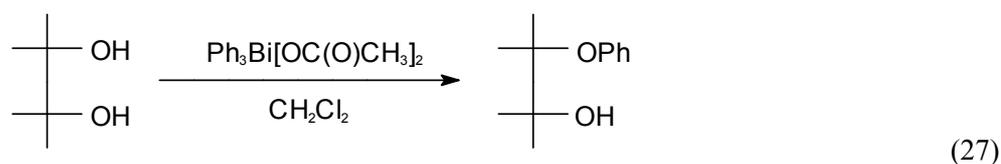


Химия элементоорганических соединений

Аналогично протекают реакции с 2,6-диметилфенолом или 2,3,5,6-тетраметилфенолом (3–4 ч) с выходом диенонов 75 и 83 % соответственно [14].

Влияние природы группы X в соединениях общей формулы Ph_4BiX и Ph_3BiX_2 на строение продукта фенилирования органических соединений рассмотрено в работе [15]. Показано, что присутствие двух электроотрицательных заместителей X в исходных соединениях висмута, как правило, приводит к *O*-фенилированию исходного органического субстрата, в то время как соединения висмута общей формулы Ph_4BiX и карбонат трифенилвисмута фенилируют его по атому углерода. В кислой среде производные висмута общей формулы Ph_4BiX фенилируют исходные соединения по атому кислорода, а в щелочной среде имеет место *C*-фенилирование [11, 83]. Предполагается, что *C*-фенилирование протекает через промежуточное образование интермедиа, в то время как *O*-фенилирование идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Отметим, что для *O*-фенилирования органических соединений, в отличие от *C*-фенилирования, требуется небольшое нагревание.

Способ *O*-фенилирования двухатомных спиртов диацетатом трифенилвисмута был предложен S. David, A. Thieffry [84–86], которые установили, что диолы селективно фенилируются лишь по одному из атомов кислорода (схема 27).



Так, нагревание смеси диацетата трифенилвисмута и диола (1,2-1,6-диолы) в растворе хлористого метилена приводило к образованию монофенилированного гликоля с выходом не менее 80 %.

Приведенная выше реакция обладает индукционным периодом и рамки ее применения несколько шире [87]. Такие соединения, как 2-фенокси-, 2-метокси-, меркаптоэтанола и различные этаноламины фенилируются по сходной схеме, давая также с хорошим выходом соответствующие фениловые эфиры. Реакция не идет в таких растворителях, как ацетон, бензол, бромхлорметан, дибромметан, хлороформ, ТГФ и лишь медленно протекает в растворе 1,2-дибромэтана. Для ее протекания требуется нагревание или фотохимическая активация. Добавление каталитических количеств диацетата меди в реакционную смесь дает поразительный эффект. Прежде всего, исчезает индукционный период, не требуется и нагревание реакционной смеси, так как реакция полностью заканчивается уже через 1 ч при комнатной температуре. Более того, присутствие диацетата меди полностью решает проблемы с растворителем, так как в этом случае взаимодействие диолов с диацетатом трифенилвисмута имеет место во всех указанных выше растворителях [87].

Впервые каталитическое действие солей меди в подобных реакциях открыл В.А. Додонов с сотр. при изучении фенилирующего действия дикарбоксилата трифенилвисмута в реакциях с первичными и вторичными спиртами [88, 89].

Об использовании соединений пятивалентного висмута в синтезе арилированных макролидов, обладающих широким спектром антибактериального действия и чрезвычайно низкой токсичностью, сообщалось в [90–92].

С помощью висмуторганических соединений успешно синтезируют также различные производные трициклических дитерпенов – гингколидов, широко применяющихся в медицине [93, 94].

Отметим, что в органической химии известны реакции, приводящие к фенилированию гидроксильных групп, например, взаимодействие спиртов с солями дифенилбромония [95] или дифенилиодония [96], протекающее по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. Однако синтетического значения указанные реакции не получили, очевидно, из-за недостаточно высоких выходов конечных продуктов.

Другое интересное направление открыли В.А. Додонов с сотр., изучившие *N*-фенилирование аминов диацетатом трифенилвисмута в присутствии ацетата меди [97]. Для эффективности реакции при комнатной температуре в ТГФ (60 ч) требовалось избыточное количество амина (5 экв.).

D. Varton с сотр. показали, что высокий выход фенилированных аминов может быть достигнут в реакции диацетата трифенилвисмута с амином в присутствии каталитических количеств металлической меди (0,1 экв.) в растворе хлористого метилена при комнатной температуре [98]. Так, анилин в этих условиях давал *N,N*-дифениламин с выходом 98 % по истечении двух часов,

в то время как в отсутствие порошка меди не было обнаружено даже следовых количеств фенилированного амина. Замещенные анилины также с высоким выходом превращаются в подобных условиях в соответствующие фенильные производные. Применение избыточного количества диацетата трифенилвисмута в реакции с анилином приводит к образованию дифениламина (78 %) и трифениламина (23 %). Выявлено, что природа органического соединения висмута играет большое значение в этой реакции: применение пентафенилвисмута и карбоната трифенилвисмута, например, неэффективно, так как при этом не образуется даже следовых количеств фенилированных аминов, в то время как реакции диацетата, *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута и трифторацетата тетрафенилвисмута с аминами результативны (выход целевого продукта 90–99 %).

Циклические амины, такие как индол, при действии органических соединений висмута избирательно фенилируются по атому азота, либо углерода [81], также как и 3-метилиндол [99].

Реакции *бис*(трифторацетата) трифенилвисмута с индолом в присутствии диацетата меди приводят к образованию *C*-(3)-фенилированного индола (50 %) [100]. При замене индола на 3-фенилиндол имело место арилирование по атому азота со значительным выходом продукта (58 %). Выход еще больше повышался, если исходным амином являлся карбазол.

Взаимодействие диацетата трифенилвисмута с α -аминокислотами в присутствии солей меди или порошка меди приводит к образованию их моно-*N*-фенильных (50–92 %) и *бис-N*-фенильных производных (10–30 %) в зависимости от соотношения исходных реагентов [101].

Реакции *кросс*-сочетания алкенов и металлоорганических соединений в присутствии солей палладия, приводящие к *C*-фенилированию функциональных производных этилена, известны [17, 102–106]. Показано, что *C*-фенилирование алкенов протекает через промежуточное образование арильного соединения палладия, с которого затем осуществляется перенос арильной группы на субстрат [17]. В работах [107, 108–110] сообщалось об использовании в подобных реакциях арильных соединений висмута. Обнаружено, что фенилирующая активность дикарбоксилатов трифенилвисмута не коррелирует с силой кислот [111]. Найдено, что основным продуктом взаимодействия соединений общей формулы Ph_3BiX_2 ($\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ -2,4,6, $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ -2,4, $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -3,4, $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,5) с метилакрилатом в присутствии дихлорида палладия в мольном соотношении 1:3:0,04 в растворе ацетонитрила при 20 °C в течение 24 ч на воздухе приводило к образованию *транс*-метилциннамата с выходом 33, 37, 48 и 47 % соответственно в расчете на исходное соединение висмута. Понижение активности диароксидов трифенилвисмута в указанной реакции, возможно, связано с меньшей электроакцепторной способностью ароксильных заместителей по сравнению с аренсульфонатными. Другими продуктами реакции являлись дифенил (4, 10, 9 и 8 %), бензол (1, 6, 14 и 16 %) и метилгидроциннамат (2, 2, 5 и 7 % соответственно). Использование 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута и бензолсульфоната тетрафенилвисмута в реакции *C*-фенилирования метилакрилата приводит к образованию *транс*-метилциннамата (55, 52 %), метилгидроциннамата (75, 70 %), дифенила (70, 54 %) и бензола (1, 6 % соответственно). В этих реакциях наблюдается значительное увеличение выходов дифенила и метилгидроциннамата.

Менее изучено использование в органическом синтезе арильных соединений трехвалентного висмута. Так, например, трифенилвисмут применяется в синтезе аналогов природных алкалоидов [79], *N*-фенилировании аминов [112] и в качестве катализатора при окислении диолов [113, 114].

2. Получение соединений висмута(III)

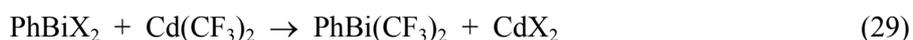
2.1. Синтез производных висмута Ar_3Bi

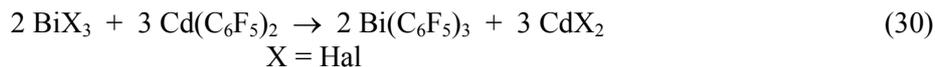
Соединения висмута общей формулы Ar_3Bi синтезируют, как правило, из галогенидов висмута(III) и соединений лития ArLi [26]. Так получают *трис*(2,6-диметоксифенил)висмут [115], *трис*(2,4,6-трифенилфенил)висмут [116], *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмут [117, 118].

Галогениды висмута можно заменить на тиофеноляты висмута (схема 28) [119].

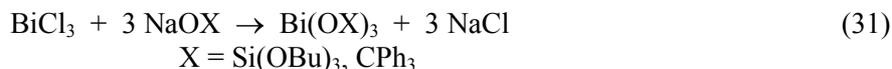


В синтезе производных трехвалентного висмута применяются также соединения других металлов, например, *бис*(трифторметил)кадмий (схемы 29, 30) [120, 121].

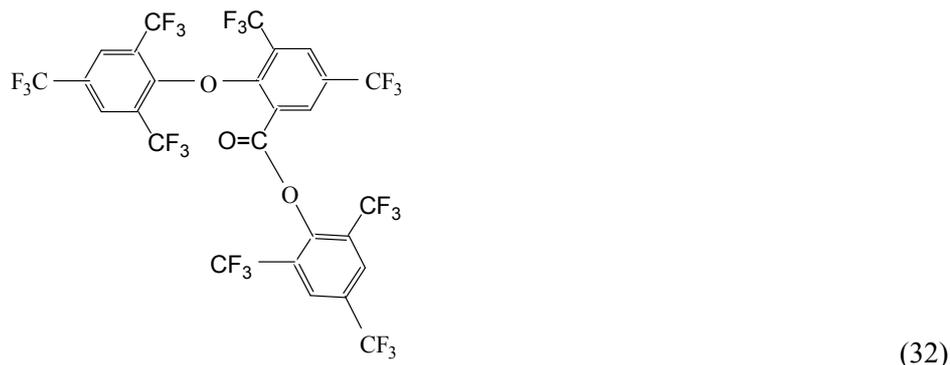




По реакции обмена можно синтезировать и неорганические соединения висмута, например, алкоксиды висмута (схема 31) [122, 123].

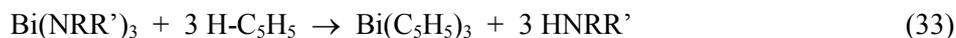


Подобные реакции не всегда протекают с образованием алкоксида висмута (III). Так, хлорид висмута реагирует с 2,4,6-трис(трифторметил)феноксидом натрия с образованием сложного эфира замещенной бензойной кислоты (схема 32) [124].



Бис(диалкилвисмут)сульфид или -теллурид получают по обменной реакции из сульфида или теллурида натрия и хлорида диалкилвисмута [125].

Трис(циклопентадиенил)висмут можно синтезировать из диалкиламидного производного висмута (III) (схема 33) [126].



Сообщается о получении замещенного висмутциклопентадиенилмарганецтрикарбонила из литиевого производного 2,5-диметилвисмутоила и бромида пентакарбонилмарганца [127]. Другие Bi-содержащие комплексы переходных металлов синтезировали N.J. Holmes с сопр. из тетрагидрофуранатов пентакарбониллов хрома, молибдена, вольфрама и трифенилвисмута [128].

Обменная реакция между ацетатом висмута и 2,2-диметилпропионовой кислотой изучена С.И. Трояновым и А.П. Писаревским, которые установили, что при этом с хорошим выходом образуется трис(2,2-диметилпропионат) висмута, являющийся, по данным РСА, тетрамером, в котором атомы висмута объединены четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами [129].

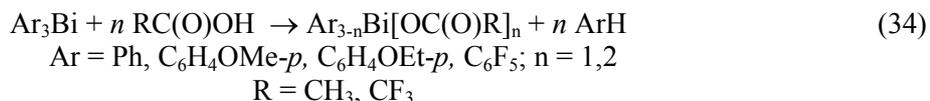
2.2. Деариллирование триарилвисмута кислотами, галогенидами, оксидами и солями

Весьма эффективны методы синтеза соединений висмута с использованием полных органических производных висмута (III), среди которых наиболее часто применяют триарилвисмут [26].

Сильные минеральные кислоты полностью деариллируют триарилвисмут уже при комнатной температуре, образуя при этом соли висмута (III) и арен [26, 130]. Арильные группы в триарилвисмуте отщепляются и при действии избытка карбоновых кислот. Так, муравьиная кислота расщепляет все три связи Bi-C при комнатной температуре. Уксусная кислота не реагирует с трифенилвисмутом в этих условиях, но при 50 °С в течение 1 ч имеет место его дефенилирование и выделение бензола с выходом 80 %. Полное деариллирование трифенилвисмута пропионовой, α-оксипропионовой, n-масляной, α-оксимасляной, изовалериановой, капроновой кислотами происходит при 50 °С в течение 1 ч.

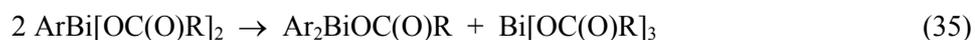
При нагревании эквимольных количеств трифенилвисмута и бензойной кислоты в течение 2 ч наблюдалось отщепление двух арильных групп с образованием дибензоата фенилвисмута с выходом 44 % [131].

G.V. Deason с сотр. установили, что при взаимодействии триарил-висмута с уксусной или трифторуксусной кислотами (1:1, 1:2 мольн.) в эфире в отсутствие кислорода отщепляются одна или две арильные группы (схема 34) [132].



Показано также, что взаимодействие трифенилвисмута с уксусной кислотой приводит к образованию только диацетата фенилвисмута PhBi[OC(O)Me]₂, тогда как с трифторуксусной кислотой, в зависимости от соотношения исходных реагентов, продуктами реакции являются PhBi[OC(O)CF₃]₂ или Ph₂BiOC(O)CF₃. При взаимодействии (*p*-MeOC₆H₄)₃Bi или (*p*-EtOC₆H₄)₃Bi с трифторуксусной кислотой имело место образование Ar₂BiOC(O)CF₃ и ArBi[OC(O)CF₃]₂. В *трис*(пентафторфенил)висмуте только одна группа C₆F₅ замещалась при действии трифторуксусной кислоты в жестких условиях. Поскольку моно- и дикарбоксилаты арилвисмута легко гидролизуются влагой воздуха, аналитически чистые образцы указанных соединений не были выделены.

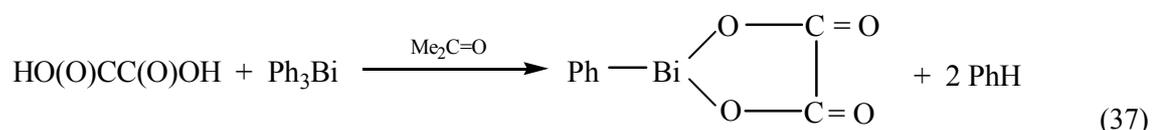
Установлено, что дикарбоксилаты арилвисмута диспропорционируют в растворе диметилсульфоксида по следующим схемам (схемы 35, 36) [131].



Однако трифенилвисмут не был получен при нагревании дибензоата фенилвисмута до 100 °С даже по истечении длительного времени.

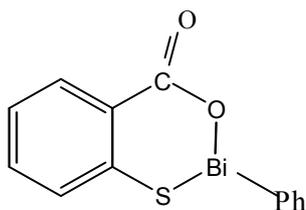
Н.И. Анищенко с сотр. показали, что фенильные лиганды в трифенилвисмуте легко обмениваются при комнатной температуре на остатки сильных карбоновых кислот с образованием трикарбоксилатов висмута Bi[OC(O)R]₃ [133]. Так, по реакции трифенилвисмута с хлоруксусной кислотой (растворитель – хлороформ) с выходом 90 % получен *трис*(хлорацетат) висмута Bi[OC(O)CH₂Cl]₃. Трикарбоксилаты висмута могут быть получены из оксида висмута Bi₂O₃ и органических кислот HOC(O)R (R = H, Me, Me₂CHCH₂, *p*-C₅H₁₁) кипячением в бензоле в течение 15–30 минут. Установлено также, что продуктом взаимодействия бромида висмута и ацетата таллия является триацетат висмута. Трикарбоксилаты висмута представляют собой кристаллические вещества, нерастворимые в таких органических растворителях, как бензол, хлороформ и диэтиловый эфир, гидролизующиеся под действием влаги воздуха до соединений RC(O)OBi(OH)₂ [131]. Кристаллическое и молекулярное строение триацетата висмута установлено в работе [134].

Дикарбоновые кислоты, такие как щавелевая, малоновая, янтарная и малеиновая, реагируют с трифенилвисмутом с расщеплением двух связей Bi-C и образованием гетероциклических соединений [135]. Например, щавелевая кислота реагирует с трифенилвисмутом в кипящем ацетоне по следующей схеме (схема 37).



Нитрофенол, *n*-крезол и 2,4,6-трихлорфенол расщепляют все три связи Bi-C в триарилвисмуте при небольшом нагревании (75–80 °С) [136]. Однако сероводород расщепляет связи Bi-C в трифенилвисмуте с образованием сульфида висмута и бензола уже при комнатной температуре [137].

Тиофенол полностью дефенилирует трифенилвисмут при нагревании его раствора в ксилоле при 75–130 °С в течение 15 ч, при этом образуется *трис*(тиофенолят) висмута [137]. Кипячение смеси трифенилвисмута и тиофенола в хлороформе, бензоле или толуоле в течение 2 ч приводит к образованию только *бис*(тиофенил)фенилвисмута – PhBi(SPh)₂. Действие на трифенилвисмут 2-меркаптобензойной кислоты сопровождается образованием гетероциклического соединения (схема 38) [138].



(38)

Расщепление связей Bi-C в трифенилвисмуте при действии на него меркаптокарбоновых кислот изучили авторы работы [139]. Установлено, что строение образующихся соединений зависит от концентрации кислоты в реакционной смеси и природы растворителя, в котором проводят реакцию. При мольном соотношении трифенилвисмута и 2-меркаптобензойной кислоты 1:3 в хлороформе или метаноле происходило расщепление трех связей Bi-C и образование соединения BiX_3 (X – остаток кислоты). Полное деарилирование трифенилвисмута наблюдалось и при соотношении исходных реагентов 1:2, однако целевой продукт имел иное строение – с одним монодентатным и одним бидентатным меркаптоацилатными лигандами (схема 39).



Реакции между эквимольными количествами 3-меркаптопропионовой или 2-меркаптобензойной кислотами и трифенилвисмутом в ацетоне приводили к расщеплению двух связей Bi-C; в случае избытка кислоты схема реакции не изменялась (схема 40).



Аналогично реагирует с меркаптокислотами триметилвисмут. Установлено, что соединения, полученные из меркаптоуксусной и 3-меркаптопропионовой кислот, общей формулы $\text{Bi}[\text{SR}(\text{O})\text{CO}][\text{SR}(\text{O})\text{COH}]$ содержали свободную карбоксильную группу и замещенную меркаптогруппу, в то время как продукты общей формулы $\text{Bi}[\text{SR}(\text{O})\text{CO}][\text{HSR}(\text{O})\text{CO}]$, полученные из 2-меркаптопропионовой или 2-меркаптобензойной кислот, содержали свободную меркаптогруппу и замещенную карбоксильную группу. Соединения были нерастворимы в органических растворителях (за исключением пиридина) и имели, вероятно, полимерное строение. Производные висмута $\text{PhBi}[\text{SR}(\text{O})\text{CO}]$ и $\text{MeBi}[\text{SR}(\text{O})\text{CO}]$, имеющие σ -связанный органический лиганд, также не растворялись в органических растворителях.

Р.С. Andrews с сотр. изучили взаимодействие трифенилвисмута с 2-меркаптобензотриазолом, 2-меркаптобензоксазолом, 2-этоксibenзойной кислотой, 1-меркапто-2-пропанолом и салициловой кислотой при мольном соотношении исходных реагентов 1:3 без растворителя и нашли, что при температурах 110–130 °C протекает расщепление преимущественно всех трех связей Bi-C и имеет место образование соответствующих тиолатов и карбоксилатов висмута общей формулы BiX_3 с выходом 52–97 % [140]. Строение *трис*(2-этоксibenзоата) висмута, имеющего димерное строение, доказано методом РСА. В отличие от трибензоата висмута, представляющего собой полимер с тридентатными бензоатными лигандами [141], полимеризация фрагментов Bi_2X_6 в *трис*(2-этоксibenзоате) висмута «блокируется» этоксигруппами, препятствующими координации атомов висмута с 2-этоксibenзоатными лигандами соседних молекул.

Отщеплением всех трех фенильных лигандов в трифенилвисмуте и образованием *трис*(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)висмута сопровождалось взаимодействие Ph_3Bi с 2,2-6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом (180 °C) [142].

Трис(трифторметансульфонил)амид висмута является продуктом реакции три(*n*-толил)висмута с *бис*(трифторметансульфонил)амином (схема 41) [143].



Взаимодействие хлоридов металлов и металлоидов (PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , TiCl_4 , TlCl_3 , SnCl_4 , CuCl_2 , SiCl_4 и HgCl_2) с трифенилвисмутом приводило к расщеплению одной и более связей Bi-C в зависимости от условий проведения реакций и природы используемого хлорида [144, 145]. Основным продуктом реакции эквимольных количеств хлоридов металлов с трифенилвисмутом при комнатной температуре в хлороформе являлся хлорид дифенилвисмута. В более жестких ус-

ловиях (кипящий хлороформ, 5–6 ч) образуются значительные количества дихлорида фенилвисмута и даже треххлористый висмут.

Показано, однако, что трифенилвисмут не реагирует с дихлоридами кадмия, палладия, марганца, никеля и кобальта [146], а нитрат серебра с трифенилвисмутом в хлороформе образует комплекс состава $\text{Ph}_2\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3$ и трихлорид висмута [147].

Хлорсодержащие соединения, такие как SO_2Cl_2 , MeCOCl и SO_2Cl , отщепляют одну фенильную группу от трифенилвисмута, превращая последний в хлорид дифенилвисмута. Подобным образом реагируют интергалогениды. Например, продуктом реакции хлористого иода с трифенилвисмутом является хлорид дифенилвисмута и иодбензол, бромциана – цианид дифенилвисмута и бромбензол, иодциана – цианид дифенилвисмута и иодбензол [131].

Полное дефенилирование трифенилвисмута гидрохлоридом триметиламина с образованием треххлористого висмута и бензола наблюдалось при 130 °С в запаянной стеклянной трубке, однако три- α -нафтилвисмут в аналогичных условиях частично превращался в хлорид ди- α -нафтилвисмута; при этом из продуктов реакции были также выделены нафталин и хлорид висмута [148].

Связи Bi-C в трифенилвисмуте расщепляются также при действии оксида селена (IV) в бензольно-спиртовом растворе с образованием фенилселеновой кислоты [149].

Оксид серы (IV) внедряется по связи Bi-C в трифенилвисмуте с образованием бензолсульфината дифенилвисмута, который был также получен из трифенилвисмута и бензолсульфиновой кислоты в кипящей смеси бензол-хлороформ. Установлено, что и при комнатной температуре в растворе эфира отщепляется одна фенильная группа (схема 42) [150].



Бензолсульфинат и 4-метилбензолсульфинат ртути, однако, полностью дефенилируют трифенилвисмут (хлороформ или метанол, 20 °С).

G.V. Deacon с сотр. получили бензолсульфонат дифенилвисмута и 4-метилбензолсульфонат ди-*n*-толилвисмута по реакции оксида серы (VI) с триарилвисмутом или деариллированием триарилвисмута аренсульфоновой кислотой (схемы 43, 44) [151].



Реакция три-*n*-толилвисмута с бензолсульфоновой кислотой (1:2 мольн.) приводит к образованию *бис*(бензолсульфоната) *n*-толилвисмута, который, однако, в индивидуальном виде не был выделен. По данным ПМР-спектроскопии, в реакционной смеси содержались *p*-TolBi(OSO₂Ph)₂ и, как предполагают авторы, O=BiOSO₂Ph; *p*-TolBi(OSO₂Ph)₂ был идентифицирован сравнением положения сигналов *o*-протонов в его спектре и в спектре *p*-Tol₂BiOSO₂Ph. В работе [152] описан синтез *бис*(аренсульфонатов) арилвисмута и аренсульфонатов диарилвисмута из триарилвисмута и аренсульфоновых кислот в эфире (1:2 и 1:1 мольн. соответственно).

Трифторметансульфоновая кислота, в зависимости от соотношения исходных реагентов, может отщеплять один, два или три фенильных лиганда от атома висмута в трифенилвисмуте. Реакции осуществляются уже при комнатной температуре в растворе хлористого метилена [153].

В литературе отсутствует информация о роли кислорода и природы растворителя в реакциях деариллирования триарилвисмута кислотами. Между тем примеры окисления кислородом соединений трехвалентной сурьмы в литературе были описаны [107]. Показано, что продуктом реакции трифенилвисмута с 3-метилбензойной кислотой (20 °С, 2 ч) в хлороформе, независимо от соотношения исходных реагентов, в атмосфере воздуха является трикарбоксилат висмута [43, 154]. Образующиеся в реакциях вещества, содержащие углерод, водород и висмут, имели одинаковую температуру плавления (268 °С с разл.) и их состав соответствовал формуле *трис*(3-метилбензоата) висмута, высокая температура плавления которого предполагала для него полимерное строение (схема 45).



Химия элементоорганических соединений

Действительно, по данным РСА, комплекс $\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-3]_3$ в кристалле представляет собой трехмерный координационный полимер $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me}-3)]_\infty$ (рис. 3).

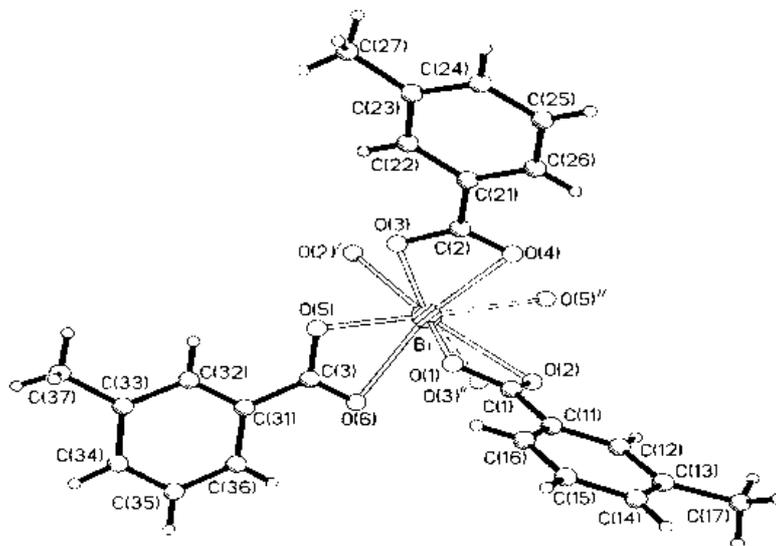


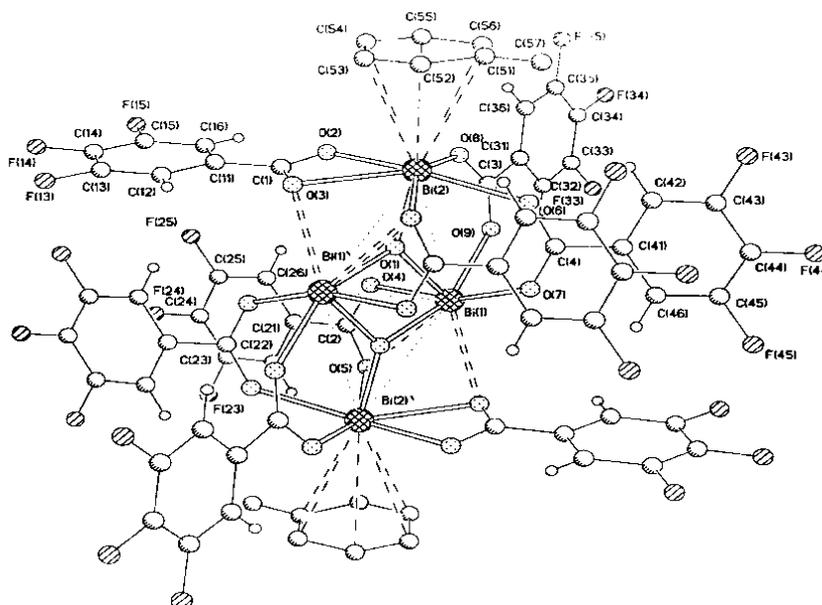
Рис. 3. Структура *трис*(3-метилбензоата) висмута

В отдельно выделенном фрагменте BiX_3 хелатные карбоксилатные лиганды координируются с атомом висмута несимметрично. Расстояния $\text{Bi}-\text{O}(1,2)$, $\text{Bi}-\text{O}(3,4)$ и $\text{Bi}-\text{O}(5,6)$ равны соответственно 2,218; 2,625; 2,258; 2,530 и 2,255; 2,560 Å. Молекулы *трис*(3-метилбензоата) висмута связаны в кристалле посредством донорно-акцепторных взаимодействий $\text{Bi} \cdots \text{O}$ с атомами кислорода карбоксилатных групп соседних молекул, то есть карбоксилатные лиганды являются триденатными хелатно-мостиковыми. При этом расстояния $\text{Bi}-\text{O}(2)$ и $\text{Bi}-\text{O}(2)'$ соизмеримы (2,625 и 2,659 Å соответственно), в то время как два других карбоксилатных лиганда связаны с атомами висмута соседних молекул менее прочно: расстояния $\text{Bi}-\text{O}(3)''$ и $\text{Bi}-\text{O}(5)''$ равны соответственно 3,202 и 3,060 Å, что, однако, значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O (3,9 Å). При эквимолярном соотношении трифенилвисмута и 3-метилбензойной кислоты основным продуктом реакции является дикарбоксилат фенилвисмута. Его образование также имеет место в гептане при любых мольных соотношениях реагентов. Установлено, что по аналогичным схемам реагируют с трифенилвисмутом 2-метилбензойная, 4-метилбензойная, фенилантраниловая и 3-нитробензойная кислоты [43].

Установлено, что в присутствии кислорода воздуха взаимодействие трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой в толуоле при любом соотношении реагентов (90 °C, 2 ч) протекает с образованием крупных кристаллов тетраядерного комплекса $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5]_8 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (27) (рис. 4) [155]. Поглощение кислорода воздуха в реакции было доказано специальным опытом (схема 46).



Четыре атома висмута в комплексе связаны между собой мостиковыми карбоксилатными лигандами и атомами кислорода. Каждый центральный атом Bi соединен с одним из терминальных атомов висмута посредством двух мостиковых карбоксилатных лигандов и мостикового атома O , а с другим терминальным атомом Bi – посредством одного мостикового карбоксилатного лиганда и мостикового атома O . Мостиковые атомы кислорода при этом одновременно связывают два центральных атома висмута. Длины связей между мостиковыми атомами кислорода и атомами висмута (2,083; 2,119 и 2,276 Å) меньше, чем сумма их ковалентных радиусов (2,31 Å [62]). Два терминальных структурно эквивалентных атома висмута имеют в своей координационной сфере еще по одному карбоксилатному лиганду и координированной сольватной молекуле толуола.

Рис. 4. Строение комплекса $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-3,4,5}]_8 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

Следует отметить, что реакция трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой независимо от соотношения исходных реагентов, проведенная в растворе бензола или *n*-ксилола при 20 °С, сопровождалась образованием комплексов аналогичного строения $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-3,4,5}]_8 \cdot 2\text{PhH}$ и $\text{Bi}_4\text{O}_2[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-3,4,5}]_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_{2-1,4}$ [156]. Появление кристаллов комплексов на стенках стеклянной запаянной ампулы, содержащей кислород воздуха, наблюдалось уже через 0,25 ч. Структурные единицы полученных трех комплексов содержат две пары структурно неэквивалентных атомов висмута: два атома висмута – центральные и два – терминальные. Атомы кислорода в четырехчленном цикле BiOBiO трехкоординированы. Центр цикла является центром инверсии структурной единицы комплекса. Бидентатные 3,4,5-трифторбензоатные лиганды выполняют разные структурные функции. Мостиковые карбоксилатные лиганды координируются на атомах Bi несимметрично; терминальные атомы висмута имеют в своей координационной сфере по одному хелатному карбоксилатному лиганду. Расстояния между терминальными и центральными атомами висмута меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]) и составляют 3,806, 3,715; 3,825; 3,825 и 3,843; 3,843 Å соответственно. Такие anomalно короткие расстояния $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ (величина удвоенного ковалентного радиуса атома висмута равна 3,16 Å [62]) можно объяснить «жесткой» структурой четырехъядерного фрагмента Bi_4O_2 , обусловленной наличием в нем кислородных мостиков и мостиковых карбоксилатных лигандов. В координационную сферу терминальных атомов Bi комплексов входят сольватные молекулы растворителя: толуол, бензол и *n*-ксилол, при этом расстояния $\text{Bi}\cdots\eta^6\text{-арен}$ составляют (3,156; 3,024 и 3,131 Å соответственно). Проведенный с использованием Кембриджского банка структурных данных анализ полиядерных комплексов висмута, содержащих в своем составе кроме мостиковых атомов хлора, брома, иода, кислорода еще и $\eta^6\text{-молекулы}$ арена, показал, что расстояния $\text{Bi}\cdots\eta^6\text{-арен}$ в таких соединениях изменяются в интервале 2,243–3,797 Å. Следует заметить, что, несмотря на широкий диапазон значений указанных расстояний (среднее значение 3,073 Å) близко к обнаруженным в трех комплексах.

Установлено, что в *o*- и *m*-ксилоле при температуре 20 °С взаимодействие трифторбензойной кислоты с трифенилвисмутом независимо от мольного соотношения реагентов приводило к отщеплению двух фенильных групп и образованию *бис*(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута, в кристалле которого молекулы объединены в димеры посредством мостиковых карбоксилатных лигандов (рис. 5) (схема 47) [154].



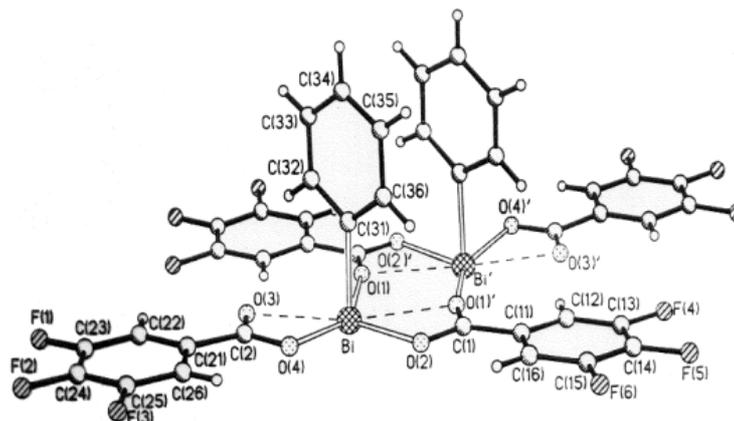
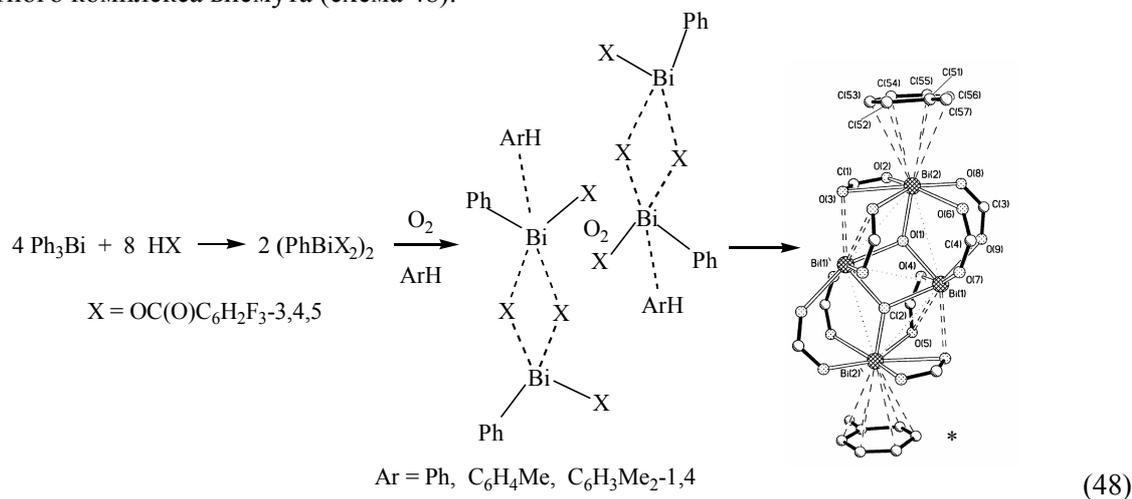


Рис. 5. Структура бис(3,4,5-трифторбензоата) фенилвисмута

Расстояния Bi-O(1) и Bi-O(2) в цикле составляют 2,620 и 2,304 Å соответственно. Мостиковые карбоксилатные лиганды являются тридентатными, при этом расстояние Bi...O(1)' равно 2,674 Å. Кроме того, в координационной сфере каждого атома висмута находятся по одной хелатной карбоксилатной группе (расстояния Bi...O(3) и Bi-O(4) составляют 2,498 и 2,301 Å) и по одному фенильному лиганду (длина связи Bi-C равна 2,223 Å). Поскольку реакции трифенилвисмута с 3,4,5-трифторбензойной кислотой в ароматических растворителях проводились в одних и тех же условиях, то разные направления реакции можно объяснить лишь геометрическими параметрами молекул растворителя. Устойчивость многих элементоорганических соединений связывается с объемом заместителей при атоме металла: чем больше телесный угол заместителя, тем большие стерические затруднения могут возникнуть у центрального атома [157]. Действительно, объем бензольного лиганда – наименьший в ряду ароматических соединений, а с увеличением числа заместителей в кольце арена возрастает объем лиганда, наибольшее значение которого в нашем случае наблюдается для *o*- и *m*-ксилола [158]. Можно предположить координацию атомов висмута с молекулами кислорода и арена с последующим образованием четырехъядерного карбоксилатного комплекса висмута (схема 48).



Отметим, что в хлороформе независимо от соотношения трифенилвисмута и 3,4,5-трифторбензойной кислоты имеет место образование трикарбоксилата висмута.

Найдено, что трифенилвисмут дефенилируется 1-адамantanкарбоновой кислотой (1:3 мольн.) при нагревании (90 °C) в гептане, толуоле или хлороформе с образованием трикарбоксилата висмута [43]. Изменение мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2 мольн.) и условий проведения реакции (20 °C) не уменьшает полноту замещения фенильных групп (схема 49).



Бесцветные кристаллы соединения имели высокую температуру плавления (318 °С с разл.), что свидетельствовало о его полимерном или олигомерном строении. Незэквивалентность карбоксильных групп подтверждали данные ИК-спектра, в котором присутствовали несколько интенсивных полос (1347, 1366, 1381, 1396 см⁻¹). Из данных РСА следовало, что его кристалл состоит из тетрамеров, образующих шестнадцатичленный цикл, включающий атомы висмута (4), кислорода (8) и углерода (4) (рис. 6).

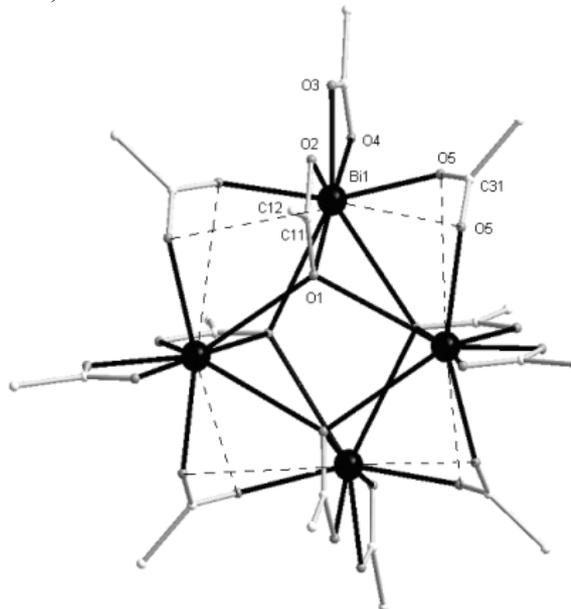


Рис. 6. Вид *трис*(адамantanкарбоксилата)висмута (адамантановые фрагменты не показаны)

Все атомы висмута симметрически эквивалентны. Расстояния между ближайшими и противоположными атомами висмута составляют 4,218 и 5,073 Å соответственно (при удвоенном ван-дер-ваальсовом радиусе атома висмута 4,8 Å [62]). Карбоксилатные лиганды выполняют различные структурные функции. Каждый атом висмута имеет в своем окружении терминальный хелатный адамтанкарбоксилатный лиганд, несимметрично координированный на атом висмута (расстояния Bi(1)-O(3,4) составляют 2,191 и 2,573 Å соответственно), и тетрадентатный карбоксилатный лиганд, в котором длины связей Bi(1)-O(1,2) равны 2,659 и 2,235 Å соответственно. При этом атом кислорода O(1) координируется и на два соседних атома висмута (расстояния Bi(1)-O(1) равны 2,955 Å, что почти на 1 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов). В карбоксилатных группах расстояния C(21)-O(3) и C(21)-O(4), C(11)-O(1) и C(11)-O(2) равны 1,299 и 1,200; 1,209 и 1,290 Å соответственно, что согласуется с асимметричной координацией лигандов. Углы O(1)C(11)O(2) и O(3)C(21)O(4) равны 121,4 и 121,0°. Плоскости этих карбоксилатных лигандов компланарны, угол O(1)Bi(1)O(4) равен 174,9°. Четыре эквивалентных мостиковых адамтанкарбоксилатных лиганда симметрично координируются на два соседних атома висмута (расстояния Bi(1)-O(5) равны 2,296 Å). Валентный угол O(5)C(31)O(5)# несколько превышает теоретическое значение и составляет 124,8°. Угол O(5)Bi(1)O(5)# в цикле равен 157,1°. Торсионный угол Bi(1)O(5)C(31)O(5) составляет 38,5°, поэтому мостиковые карбоксилатные лиганды можно расценивать как хелатные (расстояния Bi(1)-O(5)# равны 3,634 Å). Учитывая, что все наблюдаемые расстояния Bi-O в комплексе меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода (3,9 Å [62]), можно принять координационное число атомов Bi равным десяти. Насыщение координационной сферы атомов висмута в комплексе объясняет его высокую гидролитическую и термическую стабильность. Повышение донорных свойств карбонильных атомов кислорода можно объяснить наличием адамантильных радикалов, имеющих большой положительный индуктивный эффект (+I).

Авторами работ [43, 159] изучены реакции дефенилирования трифенилвисмута алифатическими галогенсодержащими карбоновыми кислотами в различных растворителях, при различных температурах и мольных соотношениях реагентов в присутствии кислорода воздуха.

Химия элементоорганических соединений

Показано, что в хлороформе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой, независимо от соотношения реагентов и температуры, протекает по одной схеме с отщеплением всех фенильных групп и образованием трикарбоксилата висмута (схема 50).



Бромуксусная кислота в указанных условиях реагирует с трифенилвисмутом аналогично.

Дефенилирование трифенилвисмута трихлоруксусной кислотой в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию преимущественно *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута (мольное соотношение реагентов 1:2) и *трис*(трихлорацетата) висмута (1:3 мольн.) (схемы 51, 52).



Минорным продуктом первой реакции является трикарбоксилат висмута, а второй – дикарбоксилат фенилвисмута. При эквимолярном соотношении исходных реагентов также имеет место синтез *бис*(трихлорацетата) фенилвисмута. Нагревание реакционной смеси до 90 °С в реакциях 78, 79 увеличивает выход основного продукта до 91 %. В алифатическом растворителе взаимодействие трифенилвисмута с трихлоруксусной кислотой приводит преимущественно к образованию дикарбоксилата фенилвисмута. Хлоруксусная и бромуксусная кислоты реагируют с трифенилвисмутом аналогично трихлоруксусной кислоте. Как в гептане, так и в толуоле, при нагревании или без нагревания, при различном соотношении исходных реагентов образуется смесь висмутсодержащих карбоксилатов, в которых основным продуктом является дикарбоксилат фенилвисмута (мольное соотношение 1:1, 1:2) или трикарбоксилат висмута (1:3 мольн.). В реакциях дефенилирования трифенилвисмута хлоруксусной и бромуксусной кислотами обнаружены небольшие количества дикарбоксилата трифенилвисмута (до 4 %), образующегося, как полагали [43], в результате протекания следующих окислительно-восстановительных реакций, например схемы 53, 54).



Увеличение объема газа в системе не наблюдалось. Поглощение кислорода было зафиксировано специальными опытами, что свидетельствует о синтезе дикарбоксилата трифенилвисмута по схеме (79). Подобные реакции муравьиной, уксусной и бензойной кислот описаны для триметилсурьмы, однако выход дикарбоксилата триметилсурьмы через 20 ч достигал 8 % [107]. Можно предположить, что синтез дикарбоксилата фенилвисмута даже при недостатке кислоты связан с его устойчивостью, обусловленной насыщением координационной сферы атома Bi (III).

По данным РСА, хлорацетатные лиганды в *бис*(хлорацетате) фенилвисмута являются тридентатными хелатно-мостиковыми, связывающими через атомы кислорода соседние молекулы в полимерные цепочки (рис. 7) [160].

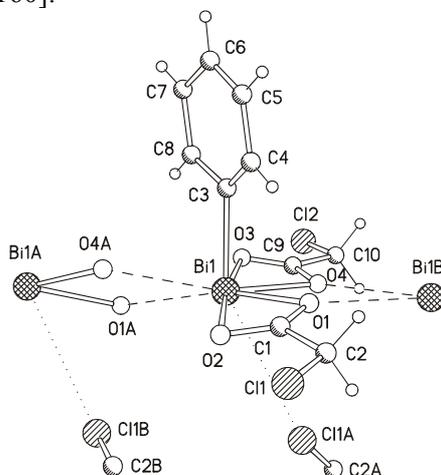


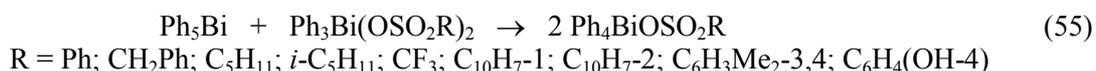
Рис. 7. Строение *бис*(хлорацетата) фенилвисмута

Фенильная группа практически перпендикулярна плоскости O(3)C(9)O(4) одного из карбоксилатных лигандов (углы C(3)Bi(1)O(3) и C(3)Bi(1)O(4) составляют 84,0 и 91,2° соответственно). Один из атомов кислорода второго карбоксилатного лиганда (O(2)) также лежит в указанной плоскости, однако другой атом кислорода (O(1)) карбоксильной группы несколько приближен к *ипсо*-атому углерода фенильного лиганда (расстояние O(1)···C(3) составляет 3,16 Å против 3,70 Å для расстояния O(2)···C(3)). Длины связей Bi-O в экваториально расположенном хлорацетатном лиганде (2,36 и 2,55 Å) менее различаются между собой по значению с подобными расстояниями в другом карбоксилатном лиганде (2,30 и 2,67 Å), причем наименьшая длина связи Bi-O наблюдается для выступающего из экваториальной плоскости атома O(1). Межмолекулярные расстояния Bi(1)···O(1A) и Bi(1)···O(4A) составляют 2,78 и 2,93 Å соответственно, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов указанных элементов. Атомы хлора в хлорметильных группах симметрично располагаются относительно друг друга, при этом в кристалле пространство напротив фенильной группы заполнено атомом хлора соседней молекулы (расстояние Bi(1)···Cl(1A) составляет 3,61 Å, что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и Cl (4,20 Å [62]), поэтому координационный полиэдр центрального атома имеет вид искаженной гексагональной бипирамиды.

3. Реакции перераспределения лигандов с участием висмуторганических соединений

Реакция перераспределения лигандов в ряду висмуторганических соединений, в которой пентафенилвисмут является фенилирующим агентом, была открыта на примере взаимодействия пентафенилвисмута с динитратом трифенилвисмута, *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута и *бис*(2,4-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута в 1998 г. [161–164]. Установлено, что основными продуктами реакций (толуол, 20 °С, 1 ч) являются нитрат, 2,5-диметилбензолсульфонат и 2,4-диметилбензолсульфонат тетрафенилвисмута.

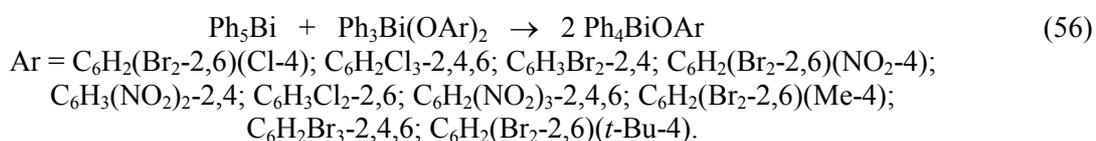
Введение в реакцию с пентафенилвисмутом *бис*(алкансульфонатов) трифенилвисмута [16], *бис*(нафталинсульфонатов) трифенилвисмута и *бис*(4-оксibenзолсульфоната) трифенилвисмута, имеющего функциональную группу в ароматическом ядре, не оказывает влияния на схему протекания реакции. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда несколько снижает выход целевого продукта (схема 55) [43, 164].



Температуры плавления и ИК-спектры сульфонов тетрафенилвисмута, полученных по реакции перераспределения лигандов, совпадали с аналогичными характеристиками соединений, синтезированных из пентафенилвисмута и соответствующей сульфоновой кислоты. Выходы целевых продуктов достигали 86 %. Рассматриваемые реакции протекают в течение нескольких минут, о чем можно судить по изменению пурпурной окраски, присущей растворам пентафенилвисмута. Перераспределение лигандов в ряду арильных соединений пятивалентного висмута, видимо, протекает через промежуточное образование комплексов ионного типа [Ph₄Bi]⁺[Ph₄BiX₂]⁻. В пользу этого предположения говорит факт выделения продукта реакции общей формулы Ph₄BiX с высоким выходом.

Для доказательства общего характера реакции перераспределения лигандов в ряду арильных соединений пятивалентного висмута были использованы диароксиды трифенилвисмута, *бис*(трихлорацетат) трифенилвисмута, диперенат трифенилвисмута, а также дифторид и динитрит трифенилвисмута.

Установлено, что взаимодействие пентафенилвисмута с диароксидами трифенилвисмута протекает с образованием предполагаемого продукта реакции – ароксида тетрафенилвисмута (схема 56) [13–15].

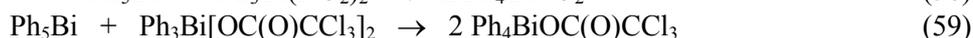


Химия элементоорганических соединений

Реакции проводили в растворе толуола при 20 °С (нагревание исключается в связи с термической нестабильностью пентафенилвисмута).

Выходы ароксидов тетрафенилвисмута, полученных из пентафенилвисмута и диароксидов трифенилвисмута достигали 90 %. Температуры плавления и ИК-спектры соединений общей формулы Ph_4BiOAr были идентичны аналогичным характеристикам веществ, синтезированных из пентафенилвисмута и фенолов.

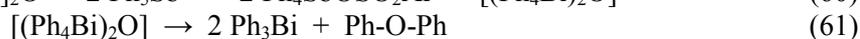
По аналогичной схеме (20 °С, толуол, 1 ч) реагируют с пентафенилвисмутом дифторид, динитрит, диперренат и *бис*(трихлорацетат) трифенилвисмута (схемы 57–59) [16, 43].



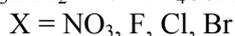
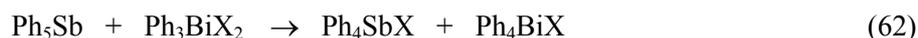
Предложенный новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута, фторида тетрафенилвисмута (76 %), нитрита тетрафенилвисмута (70 %), перренат тетрафенилвисмута (64 %) и трихлорацетата тетрафенилвисмута (62 %) позволяет получать более одного моля целевого продукта из расчета на один моль исходного пентафенилвисмута.

Таким образом, пентафенилвисмут в указанных выше реакциях проявляет себя в качестве эффективного фенилирующего агента, конвертирующего с высоким выходом производные общей формулы Ph_3BiX_2 в соединения висмута общей формулы Ph_4BiX .

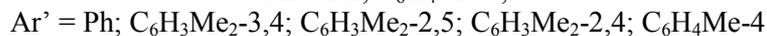
Было исследовано взаимодействие μ -оксобис(аренсульфонатотрифенилвисмута) с пентафенилсурьмой [43]. Установлено, что продуктами реакции (толуол, 20 °С, 24 ч) являются аренсульфонат тетрафенилсурьмы (79–82 %) и трифенилвисмут (71–79 %). Образование последнего можно объяснить разложением неустойчивого μ -оксобис(тетрафенилвисмута), получающегося в результате реакции перераспределения лигандов (схема 60, 61).



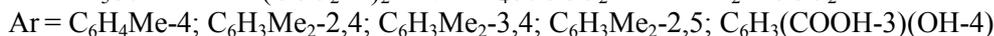
Ковалентные производные пятивалентного висмута – нитрат, фторид, хлорид и бромид тетрафенилвисмута были получены аналогичным образом (схема 62) (толуол, 20 °С, 18 ч) с выходом до 70 % [165].



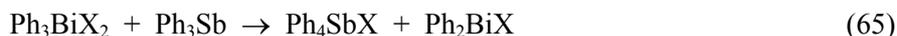
В результате взаимодействия пентафенилсурьмы с аренсульфонатом дифенилвисмута (или пента-*n*-толилсурьмы с аренсульфонатом ди-*n*-толилвисмута) (эфир, 20 °С, 48 ч) происходит перераспределение лигандов между атомами сурьмы и висмута и образование триарилвисмута (88–97 %) и аренсульфоната тетраарилсурьмы с выходом до 99 % (схема 63) [166].



По аналогичной схеме реагируют пентафенилсурьма и *бис*(аренсульфонаты) фенилвисмута (эфир, 20 °С, 48 ч), при этом образуются аренсульфонаты тетрафенилсурьмы (95–99 %) и аренсульфонаты дифенилвисмута (73–78 %) (схема 64).



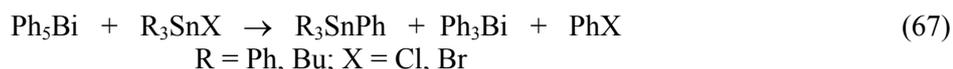
В реакциях дибромидов и динитратов трифенилвисмута с трифенилсурьмой (толуол, 90 °С, 4 ч) соединения висмута являются одновременно и фенилирующим и окисляющим агентом [16]. Образование трифенилвисмута в этих реакциях можно объяснить диспропорционированием в условиях реакции производных трехвалентного висмута несимметричного строения (схемы 65, 66).





Бромид и нитрат тетрафенилсурьмы были выделены с выходами 90 и 86 % соответственно, трифенилвисмут – с выходом 95 %.

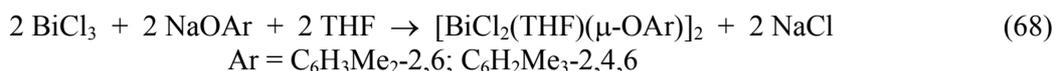
Фенилирующая способность пентафенилвисмута в реакциях с элементоорганическими производными, в качестве которых были выбраны олово-, германий-, кремний- и ртутьорганические соединения была доказана на реакциях пентафенилвисмута с галогенидами триорганололова, – кремния и ртути (толуол, 20 °С, 1 ч), когда продуктами реакций являлись фенилорганические соединения олова, кремния и ртути, образующиеся с выходом до 94 % (схема 67) [167].



4. Синтез нейтральных комплексных соединений висмута

Нейтральные комплексные соединения трехвалентного висмута обычно синтезируют из солей трехвалентного висмута и *n*-донорных лигандов, дентатность которых, главным образом, определяет координационное число (КЧ) атома висмута.

Так, попытка синтеза триароксида висмута из хлорида висмута (III) и ароксидов натрия в растворе тетрагидрофурана (THF) привела к образованию сольватных димеров, в которых атомы висмута имеют КЧ равное пяти (схема 68) [168].

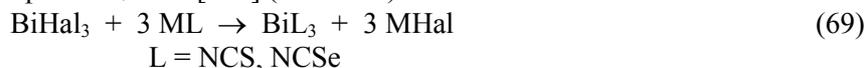


Реакция хлорида висмута с 1,3-ди(метилтио)пропаном в растворе хлористого метилена приводит к появлению желтой окраски раствора, обусловленной синтезом комплекса [BiCl₃(MeSCH₂CH₂CH₂SMe)] [169].

Более сложное строение имеет смешанный *изо*пропоксид титана и висмута BiTi₂(μ-O)(μ-OPr-*i*)₄(OPr-*i*)₅, полученный взаимодействием оксо*изо*пропоксида висмута и тетра(*изо*пропокси)титана, в котором КЧ атома висмута равно 5 [170]. В этой же работе синтезирован комплекс пятикоординированного висмута [Bi₂(μ-OPr-*i*)₂(OPr-*i*)₂(η²-acac)₂]_∞ из ацетилацетоната висмута (III) и тетра(*изо*пропокси)титана.

Четырехъядерный кластер {[Mo₃(BiI₃)OS₃(μ-OAc)₂(Py)₂](μ-O)₂} · 2 H₂O, имеющий строение двойного кубана, был получен из BiI₃ и [Mo₃(μ-O)(μ-O)₃(μ-OAc)₂(dtp)(Py)] (dtp = S₃P(OEt)₂⁻, Py – пиридин) [171]. Атомы висмута в комплексе шестикоординированы.

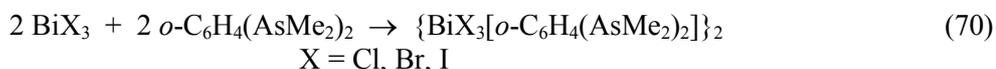
Комплексы гексакоординированного висмута (III) представлены в литературе большим числом соединений. Например, из тригалогенида висмута и соли щелочного металла ML (либо кислоты HL), где L – бидентатный лиганд, синтезировали тиоцианатные [172, 173], селеноцианатные [172] и комплексы с ципрофлоксацином [174] (схема 69).



Синтез и строение гидрата [Bi(S)NCS(dmit)₃] · 2 H₂O (dmit = 1,3-диметил-2(3*H*)-имидазолтион) описаны в [175]. В этой же работе сообщается о получении из нитрата висмута, роданида аммония и dmit комплекса [Bi(SCN)(NCS)₂(dmit)₃], который также был структурно охарактеризован. Атомы висмута в обоих комплексах имеют КЧ равное шести. Особенностью второго комплекса является одновременное присутствие роданидного и изотиоцианатных лигандов.

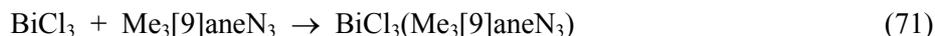
Из нитрата висмута и 2-меркаптоэтанола (H₂meret) были получены серосодержащие комплексы [Bi(Hmeret)₂](NO₃)·H₂O, [Bi(Hmeret)(meret)], [Bi(Hmeret)₃], обладающие антибактерицидным действием [176].

Присоединением 1,2-бис(диметиларсин)бензола к галогенидам висмута синтезированы аддукты, имеющие димерное строение, в которых КЧ атомов висмута равно шести (схема 70) [177].

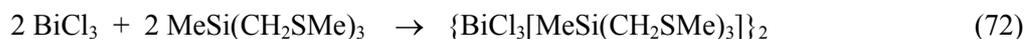


Химия элементоорганических соединений

Прибавление к хлориду висмута макроциклического триазалиганда ($\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$) приводит к образованию аддукта желтого цвета, в котором шестикоординированный атом висмута связан донорно-акцепторными взаимодействиями с тремя атомами азота (схема 71) [178].

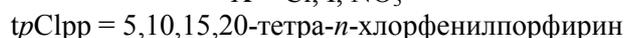
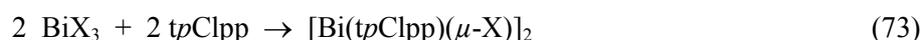


Использование в аналогичной реакции производного тиоэфира $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$ приводит к образованию аддукта, имеющего димерное строение (схема 72) [179].



Атомы висмута в полученном биядерном соединении обладают искаженной октаэдрической координацией.

Синтез, строение и некоторые реакции порфириновых комплексов висмута описаны в работах [180–182]. В качестве исходных реагентов использовались хлорид, иодид или пентагидрат нитрата висмута и тетра-*n*-хлорфенилпорфирин (схема 73). Строение полученных комплексов доказано методом РСА.



Комплексы являются димерами, в которых атомы висмута соединены между собой хлоро-, нитро- или иодными мостиками.

Нейтральные комплексы Bi (III) были получены при перекристаллизации хлорида висмута из THF, ацетата висмута из пиридина или *N*-метилимидазола (MeIm) (схемы 74–76) [183].

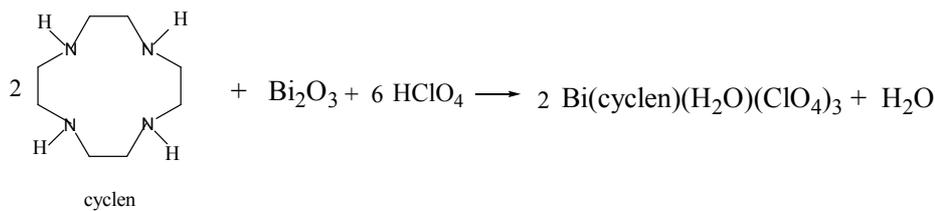


В первом комплексе атом висмута имеет октаэдрическую координацию, в двух последних атомы висмута восьмикоординированы.

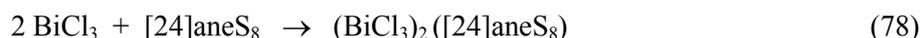
Синтез комплекса $[\text{Bi}(\text{mpo})_3]_2$ ($\text{Hmpo} = \text{N}$ -оксид 2-меркаптопиридина) из нитрата висмута и Nmpo в растворе спирта описали авторы работы [184]. В полученном биядерном комплексе атомы висмута восьмикоординированы, причем расстояние между соседними атомами висмута (3,803 Å) много меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома висмута (4,80 Å [62]).

О получении комплексов висмута (III), содержащих другие тридентатные лиганды [2,6-($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$) $_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$ и 2,6-(EtO) $_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$) $_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$], сообщили авторы работы [185]. Лиганды синтезировали по реакции Арбузова из 2,6-*бис*(хлорметил)пиридина и метоксидифенилфосфина или триэтилфосфита, соответственно. Комплексы получали смешением растворов лиганда и нитрата висмута в хлороформе и диметилформамиде. За счет повышения дентатности нитратных лигандов КЧ центрального атома увеличено до восьми.

Растворение оксида висмута в 75%-ной хлорной кислоте с последующим прибавлением циклена (cyclen) сопровождается образованием комплекса $[\text{Bi}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_3]$, в котором атомы висмута имеют квадратно-антипризматическую координацию с четырьмя атомами азота циклена, атомом кислорода воды и тремя атомами кислорода перхлоратных лигандов (схема 77) [186].

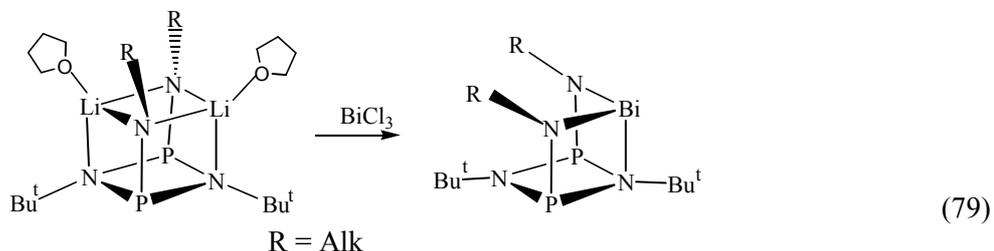


В работе [187] описан синтез комплекса хлорида висмута с краунтиоэфиром (схема 78). Атомы висмута в полученном комплексе восьмикоординированы.



Нагреванием смеси висмута, родия и иода при высокой температуре получен неорганический кластер RhBi_7Br_8 [188]. Фталоцианиновый комплекс висмута (Bi_2Pc_3 , $\text{Pc} = [\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8]^{2-}$) синтезирован из Bi_2Se_3 и 1,2-дицианобензола при 220°C [189].

О синтезе бис(третбутиламино)циклодифосфозанового комплекса висмута из хлорида висмута и соответствующего катионного комплекса лития сообщили авторы работы [190] (схема 79).



Таким образом, в нейтральных комплексах висмута(III) атом висмута высококоординирован. Повышение координационного числа атома висмута достигается введением полидентатных лигандов в молекулы BiX_3 (реакции обмена) или присоединением к ним нейтральных молекул, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами (реакции присоединения). Комплексы могут иметь мономерное, димерное или полимерное строение.

5. Синтез ионных комплексов с Bi-содержащими катионами или анионами

Синтез катионных комплексов висмута является мало изученным. Одним из примеров синтеза комплексов с висмутосодержащим катионом является реакция бромида дифенилвисмута с замещенным фосфорамидом в присутствии тетрафторбората серебра (схема 80) [191].

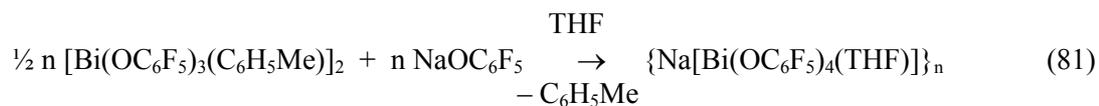


В структуре иодида дифталоцианина висмута $[\text{BiPc}_2]\text{I}_{1,5}$, полученного из металлического висмута, 1,2-дицианобензола и иода при 200°C , атомы висмута восьмикоординированы [192, 193].

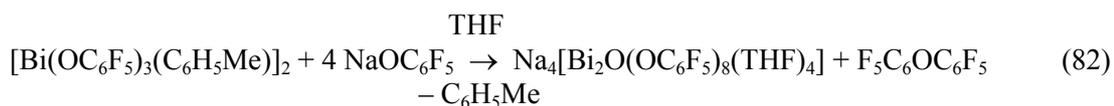
Анионных комплексов трехвалентного висмута в литературе описано гораздо больше.

Так, например, из гидроксида висмута и хлорида амингуанидиния ($\text{CN}_4\text{H}_7\text{Cl}$) в 20%-ном растворе соляной кислоты синтезирован комплекс $[\text{CN}_4\text{H}_7]^+[\text{BiCl}_6]^{3-}$ [194].

Другой анионный комплекс висмута (III) получен американскими учеными из ароксидов висмута (III) и ароксидов натрия (схема 81) [195].

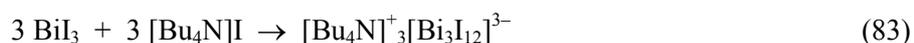


В кристалле комплекса четырехугольные циклы BiO_2Bi образуют полимерную цепочку, соединяясь между собой через трехкоординированные атомы кислорода ароксильных групп. При изменении соотношения исходных реагентов образуется кластер более сложного строения (схема 82) [195].



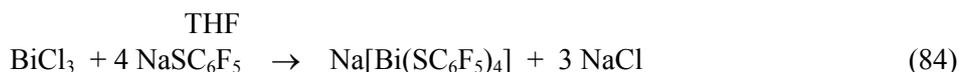
Если в первом комплексе атомы висмута имеют КЧ 5, то во втором их КЧ увеличиваются до шести.

Комплекс висмута (III), в трехъядерном анионе которого шестикоординированные атомы висмута связаны между собой иодными мостиками, получен из иодида висмута и иодида тетрабутиламмония (схема 83) [196].



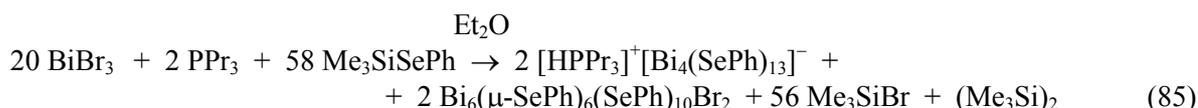
Химия элементоорганических соединений

Несколько иное строение имеет комплекс, синтезированный из натриевой соли пентафтор-тиофенола и хлорида висмута (схема 84) [197].



Изменение соотношения исходных реагентов в реакции приводит к образованию нейтральных полиядерных комплексов, например $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]_2$. В этом комплексе, так же как и в других ароксильных или иодсодержащих комплексах, атомы висмута связаны между собой через гетероатомы.

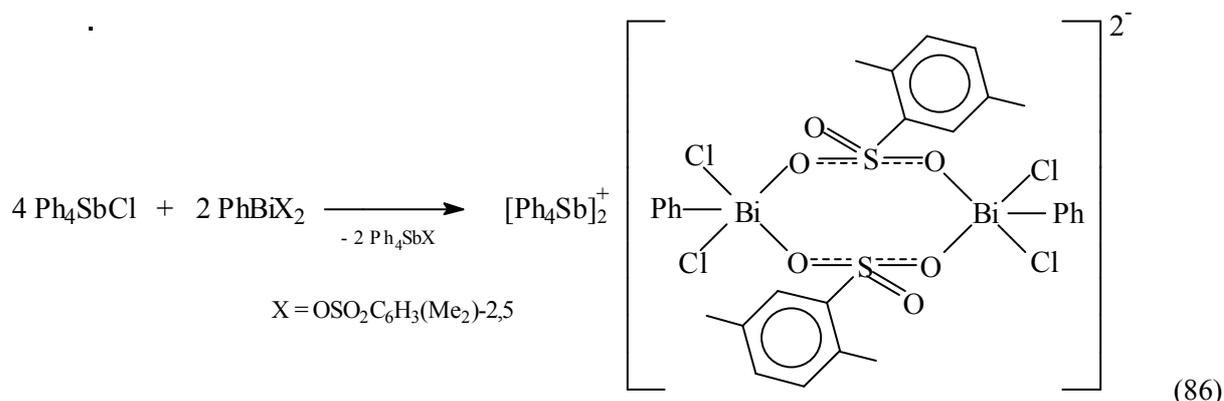
Бромид висмута реагирует с триметилсилиловым эфиром селенофенола в присутствии третичных фосфинов с образованием полиядерных ионного (22 %) и нейтрального (25 %) селенолятов висмута (III) (схема 85) [198].



Синтез нескольких 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолатных комплексов висмута (III) из иодида висмута и соответствующей динатриевой соли описан в работе [199]. Установлено, что в кристаллах комплекса присутствуют полимерные цепочки, в которых шестикоординированные атомы висмута связаны между собой через тридентатные 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолатные лиганды.

Синтез и структуры аналогичных комплексов с катионами тетрафениларсония, полученных из бромида висмута и соответствующей цинковой соли в диметилсульфоксиде (dmsо), приведены в другой работе [200]. Как и в предыдущем случае, в кристалле присутствуют полимерные цепочки. Несмотря на наличие сольватных молекул dmsо в кристалле, донорно-акцепторных взаимодействий между атомами висмута и молекулами растворителя не наблюдается.

Возможность использования аренсульфонатов Bi (III) в синтезе комплексных соединений, содержащих атомы висмута в анионе, исследована в работе [201]. Найдено, что реакция хлорида тетрафенилсурьмы с бис(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута в растворе эфир-бензол (4:1) при комнатной температуре приводит к образованию ди-μ-(2,5-диметилбензолсульфонато)бис[фенилдихлоровисмата (III)] тетрафенилсурьмы (схема 86).



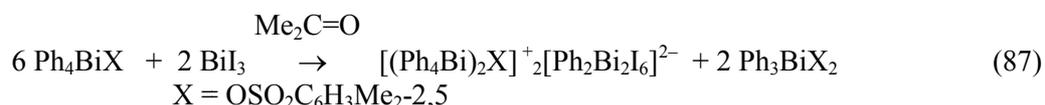
При эквимольном соотношении реагентов образуются комплексы висмута с биядерными анионами другого состава: $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{X}_4\text{Y}_2]^{2-}$ (Y = Cl, Br). Аналогичный комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{X}_4\text{Br}_2]^{2-}$ (X = OSO₂C₆H₄Me-4) был получен из дибромида трифенилсурьмы и бис(4-метилбензолсульфонато) фенилвисмута.

Синтез серии комплексов висмута, содержащих анионы $[\text{BiP}_2\text{S}_7]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Bi}_{16}\text{P}_{25}\text{S}_{75}]^-$, описан в работе [202]. В качестве реагентов высокотемпературной реакции (400 °C) использовали сульфиды металлов, металлический висмут и элементарную серу.

Предположено, что реакции перераспределения лигандов с участием арильных соединений пентавалентного висмута протекают через промежуточное образование комплексов ионного строения, стабильность которых определяется числом электроноакцепторных лигандов в анионе [43]. Поэтому были предприняты попытки синтеза подобных комплексов из аренсульфонатов

тетрафенилвисмута и иодида висмута (III). Интерес к получению комплексных соединений висмута обусловлен также найденными для некоторых из них ценными свойствами: сегнетоактивность, сверхпроводимость, различные по природе фазовые переходы [194]. При изучении взаимодействия аренсульфонатов тетрафенилвисмута и -сурьмы с иодидом висмута(III) были обнаружены новые аспекты реакций перераспределения лигандов.

Впервые установлено, что избыток 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута фенилирует иодид висмута (ацетон, 20 °С, 24 ч) с образованием красно-оранжевых кристаллов комплекса $[(\text{Ph}_4\text{Bi})_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,5}]^+_2[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$ с висмуторганическим анионом (схема 87) [203–205].



Однозарядные катионы комплекса состоят из двух фрагментов Ph_4Bi , соединенных между собой мостиковой 2,5-диметилбензолсульфонатной группой. Атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода аренсульфонатной группы в аксиальных положениях (аксиальные углы $\text{C}(41)\text{Bi}(1)\text{O}(1)$ и $\text{C}(81)\text{Bi}(2)\text{O}(2)$ составляют 175,8 и 170,5°) (рис. 8).

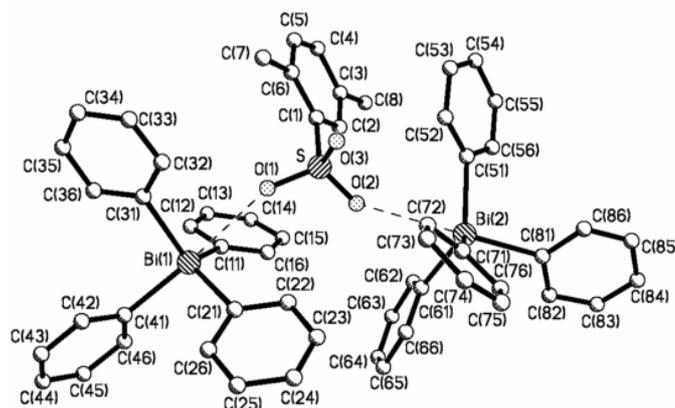


Рис. 8. Строение катиона $[(\text{Ph}_4\text{Bi})_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_{2-2,5})]^+$

Длины связей $\text{Bi}-\text{C}$ во фрагментах Ph_4Bi изменяются в интервале 2,163–2,223 Å. Расстояния $\text{Bi}(1)\cdots\text{O}(1)$ и $\text{Bi}(2)\cdots\text{O}(2)$ (2,831 и 2,947 Å соответственно) сравнимы с подобными расстояниями в аренсульфонатах тетрафенилвисмута (2,635–2,915 Å) и значительно превышают сумму ковалентных радиусов атомов Bi и O (2,31 Å [62]). Расстояния $\text{S}-\text{O}$ выравнены (1,442–1,455 Å). Удлинение одной из связей $\text{O}(1)-\text{S}$ (1,455 Å) соответствует более тесному контакту $\text{Bi}(1)\cdots\text{O}(1)$. В centrosymmetric двухзарядном биядерном анионе $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$ атомы висмута объединены двумя мостиковыми атомами иода (величины углов BiBi и BiI составляют 97,3° и 82,7; 90,8; 92,2; 94,2°) (рис. 9).

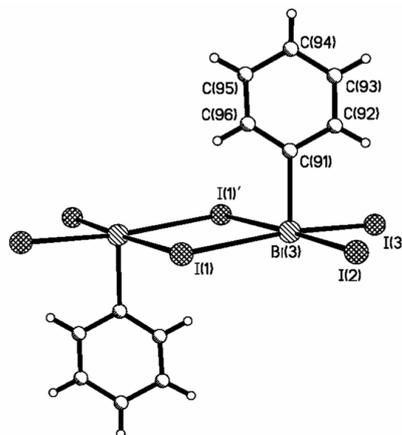
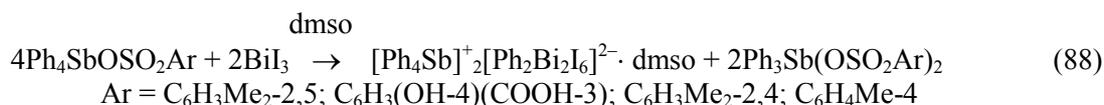


Рис. 9. Строение аниона $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$

Химия элементоорганических соединений

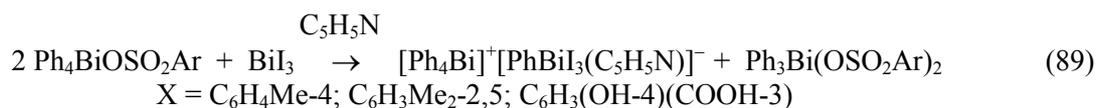
Атомы висмута имеют тетрагонально-пирамидальную координацию. В экваториальной плоскости расположены четыре атома иода, в аксиальной – атом углерода фенильного лиганда. С учетом стереохимически активной роли неподеленной электронной пары, так называемого «фантом-лиганда», координационный узел PhBiI_4 можно описать как искаженный октаэдр (углы I(3)Bi(3)I(1) и I(2)Bi(3)I(1) составляют $169,8$ и $176,8^\circ$). Атомы иода и висмута лежат в одной плоскости; фенильные кольца в анионе перпендикулярны к ней (углы $\text{C} \text{---} \text{Bi} \text{---} \text{I}$ находятся в интервале $90,0\text{--}95,2^\circ$) и расположены по разные ее стороны. Реакции 2,4-диметилбензолсульфоната, 4-метилбензолсульфоната и фенилметансульфоната тетрафенилвисмута с иодидом висмута (ацетон, 20°C , 24 ч, 3:1 мольн.) приводили к образованию комплексов с аналогичными анионами [43].

При взаимодействии аренсульфонатов тетрафенилсурьмы с иодидом висмута (2:1 мольн.) в диметилсульфоксиде (dmsо) также имеет место фенилирование соли висмута (III). Продуктом реакции является сольват дифенилбис(μ_2 -иодо)тетраиододивисмутата (III) тетрафенилстибония с dmsо (схема 88) [206].



Анион $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$ комплекса изоструктурен аниону тетрафенилвисмутониевого комплекса, молекула dmsо не координирует на атомы металла.

При проведении реакции аренсульфоната тетрафенилвисмута с иодидом висмута (2:1 мольн.) в пиридине, донорные свойства которого выше, чем у dmsо, наряду с фенилированием Bi(III) наблюдается вхождение в его координационную сферу молекулы растворителя (схема 89).



Комплекс представляет собой желтые кристаллы, устойчивые к влаге и кислороду воздуха [16, 204, 205]. По данным РСА, комплекс состоит из катионов тетрафенилвисмутония и анионов $[\text{PhBiI}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^-$ (рис. 10).

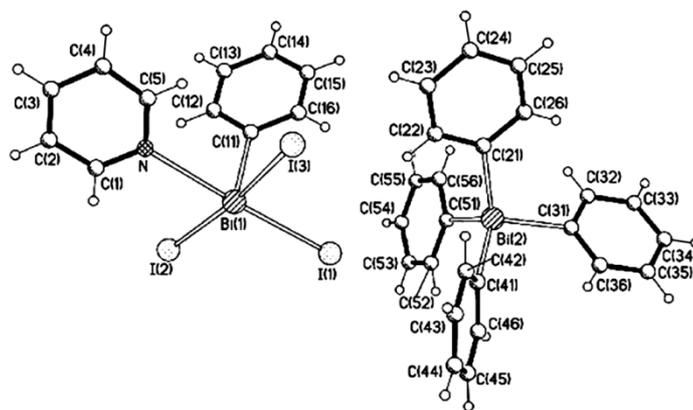
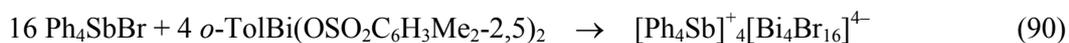


Рис. 10. Строение комплекса $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+ [\text{PhBiI}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^-$

Атом висмута в катионе имеет несколько искаженную тетраэдрическую координацию (углы $\text{C} \text{---} \text{Bi} \text{---} \text{C}$ составляют $106,3\text{--}114,6^\circ$). Расстояния Bi-C в Ph_4Bi -фрагментах изменяются в интервале $2,193\text{--}2,224 \text{ \AA}$. В анионе три атома иода компланарны с атомами азота пиридинового лиганда и висмута. Длина связи Bi-N ($2,678 \text{ \AA}$) больше суммы ковалентных радиусов атомов висмута и азота ($2,32 \text{ \AA}$ [62]). Углы I(2)Bi(1)I(3) и I(1)Bi(1)N равны $170,6$ и $176,0^\circ$; это свидетельствует об искаженной октаэдрической конфигурации аниона, шестую вершину в котором занимает неподеленная электронная пара.

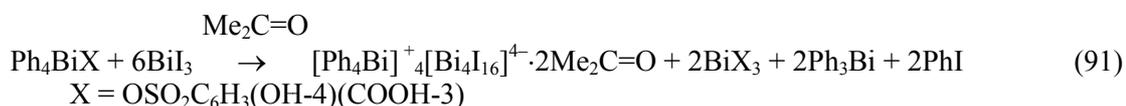
В литературе описаны комплексы, в которых присутствуют фенилсодержащие анионы $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{Hal}_6]^{2-}$, синтезированные из дигалогенида фенилвисмута и солей пиридиния или аммония

[207, 208]. С целью получения комплекса с *o*-толильным и фенильным (при условии фенилирования) лигандами в анионе было исследовано взаимодействие бромида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) *o*-толил-висмута (4:1 мольн., эфир-бензол, 20 °С). Выбор *бис*(аренсульфоната) арилвисмута обусловлен его устойчивостью, в отличие от дигалогенидов арилвисмута, склонных к диспропорционированию [26]. Несмотря на четырехкратный избыток соли тетрафенилстибония, фенилирования производного висмута (III) не происходило, а наблюдалось замещение всех лигандов при атоме висмута. Из реакционной смеси был выделен комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ с неорганическим анионом (схема 90) [209].



Структурными единицами комплекса являются катионы $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ и тетраядерные четырехзарядные анионы $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$, которые состоят из двух пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей Bi-Br заметно различаются. Расстояния Bi-Br_{терм} изменяются в интервале 2,649–2,770 Å, в то время как мостиковые атомы брома связаны с атомами висмута менее прочными связями (расстояния Bi-Br_{мост} имеют значения 2,786–3,246 Å). Длины связей атомов брома (КЧ=2) с атомами висмута отличаются между собой: длинным связям Bi(1)-Br(5) (3,116 Å), Bi(2)-Br(3) (3,228 Å) соответствуют короткие расстояния Bi(2)-Br(5) (2,934 Å), Bi(1)-Br(3) (2,786 Å); расстояния между атомами брома (КЧ=3) и атомами висмута Bi(1), Bi(2), Bi(1)' равны 2,975; 3,142 и 3,246 Å. В анионах $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ расстояния Bi(1)···Bi(2) (4,093 Å) и Bi(1)···Bi(1)' (4,610 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута, что обусловлено наличием в анионах бромидных мостиков. Два типа катионов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ незначительно различаются между собой; расстояния Sb-C изменяются в интервале 2,05–2,11 Å, а углы CSbC – 105,3–114,3°. Однако присутствие внутримолекулярного контакта между атомом сурьмы одного из тетрафенилстибониевых катионов и атомом брома Sb(1)···Br(7) (3,934(2) Å) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов – 4,10 Å [62]) приводит к искажению тетраэдрической координации атома сурьмы и плотной упаковке ионов в кристалле.

Эквимольные количества сульфосалицилата тетрафенилвисмута и иодида висмута в ацетоне реагируют с образованием красно-оранжевых кристаллов ионного комплекса (схема 91) [210].



Из данных РСА следует, что в комплексе два независимых катиона тетрафенилвисмутония имеют несколько различную геометрию (рис. 11).

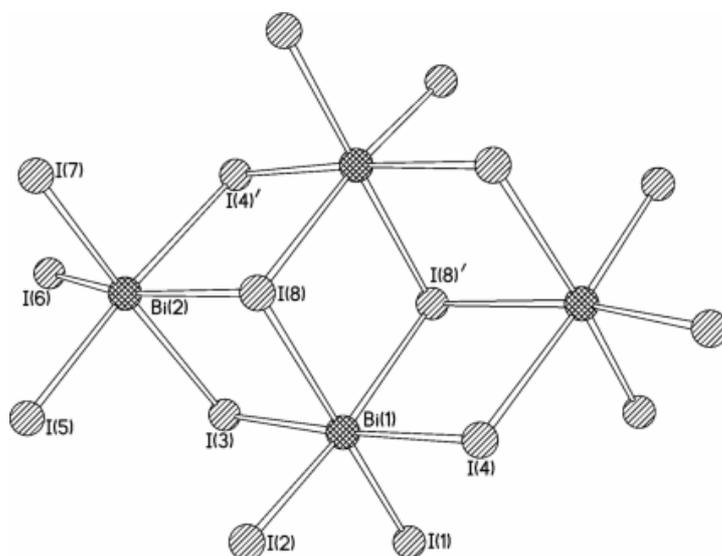


Рис. 11. Строение аниона $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$

Химия элементоорганических соединений

В одном из них координация атома висмута искаженная тетраэдрическая (длины связей Bi-C лежат в интервале 2,184–2,207 Å, а валентные углы CBiC – 106,0–113,7°). В координационной сфере другого катиона находится молекула ацетона (расстояние Bi...O составляет 3,094 Å), что приводит к появлению в тетраэдрической структуре вклада тригонально-бипирамидальной составляющей: заметное отклонение валентных углов CBiC от идеального для тетраэдра значения (102,1–120,8°). Четырехъядерный centrosимметричный анион [Bi₄I₁₆]⁴⁻ в комплексе состоит из двух пар объединенных по общим ребрам октаэдров Bi₆. Атомы Bi(2) и Bi(2)#1 имеют в своем окружении по три концевых и мостиковых атомов иода (расстояния Bi-I составляют 2,909–2,947 Å и 3,284–3,337 Å соответственно), а атомы Bi(1) и Bi(1)#1 – по два концевых и четыре мостиковых атомов иода (соответствующие связи равны 2,898; 2,904 и 3,027–3,312 Å).

Отметим, что анион комплекса [Ph₄Sb]⁺₄[Bi₄I₁₆]⁴⁻ · 2 Me₂C=O, полученного из эквимольных количеств иодида тетрафенилсурьмы и иодида висмута (ацетон, 20 °C), изоструктурен аниону предыдущего комплекса (схема 92) [204].



При увеличении количества иодида висмута (мольное соотношение аренсульфоната тетрафенилвисмута и иодида висмута 1:2) наблюдается образование комплекса с пятиядерным трехрядным анионом (132) (рис. 12) (схема 93) [211].

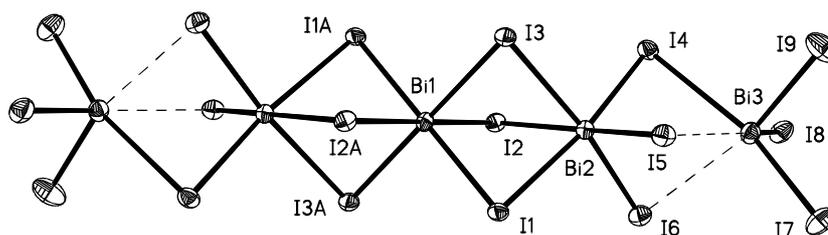
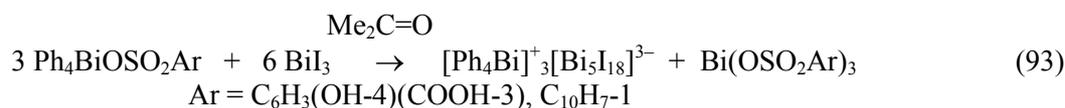
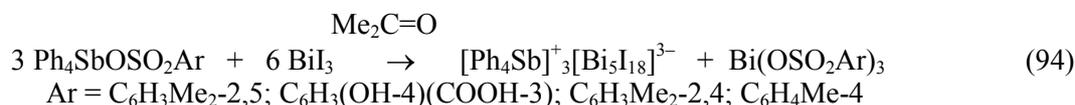


Рис. 12. Строение аниона [Bi₅I₁₈]³⁻

В centrosимметричном анионе [Bi₅I₁₈]³⁻ октаэдрически координированные атомы Bi попарно объединены тройными иодными мостиками. Концевой атом Bi(3) соединен с соседним атомом Bi(2) менее прочными связями Bi(3)-I(4-6), чем Bi(2)-I(4-6) (3,423–3,582 и 2,940–2,954 Å соответственно). Концевые связи Bi(3)-I(7,8,9) 2,842–2,860 Å – самые короткие в анионе [Bi₅I₁₈]³⁻.

Одним из продуктов реакции аренсульфоната тетрафенилсурьмы и иодида висмута (ацетон, 20 °C) является комплекс [Ph₄Sb]⁺₃[Bi₅I₁₈]³⁻ (схема 94) [204].



Таким образом, при действии избытка аренсульфоната тетрафенилвисмута (-сурьмы) на иодид висмута происходит его фенилирование. Строение аниона в образующемся комплексе определяется природой растворителя, который может входить в координационную сферу атома висмута в анионе. Однако наличие в реакционной смеси избыточного количества фенилирующего агента (Ph₄SbBr) не является единственным условием образования продукта фенилирования. На возможность переноса фенильной группы также оказывает влияние природа фенилирующего агента и субстрата. Увеличение концентрации соли висмута(III) в реакционной смеси приводит к образованию комплекса с неорганическим полиядерным анионом, количество атомов висмута в котором возрастает при изменении соотношения реагентов (1:1, 1:2).

С целью изучения влияния природы органического соединения, соотношения исходных реагентов и природы растворителя на строение висмутсодержащего аниона в комплексах были изучены реакции солей аммония и фосфония с иодидом висмута.

Из эквимольных количеств иодида триэтаноламмония и иодида висмута при 20 °С в ацетоне был синтезирован *бис*(μ_3 -иодо)*тетракис*(μ_2 -иодо)декаидотетрависмутат(III) триэтаноламмония (схема 95):



В двух типах кристаллографически независимых катионов комплекса атомы азота обладают незначительно искаженной тетраэдрической координацией (углы CNC составляют 110,3–113,2°). Геометрические параметры тетраядерных centrosимметричных анионов $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ практически не отличаются от аналогичных, описанных выше.

Продуктом реакции иодида висмута с иодидом аммония (1:1 мольн.) в пиридине является комплекс, состоящий из катионов аммония, октаэдрических моноядерных анионов $[\text{Bi}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^-$ и сольватных молекул пиридина (схема 96):



Атом висмута имеет незначительно искаженную октаэдрическую координацию (углы N(1)Bi(1)I(2), N(2)Bi(1)I(4) и I(3)Bi(1)I(1) равны 167,95, 168,59 и 171,46°, расстояния Bi-N и Bi-I составляют 2,577; 2,652 Å и 2,954–3,078 Å соответственно).

Увеличение концентрации аммонийной соли в реакционной смеси приводит к полной замене иодолигандов при атоме Bi(III). Так, взаимодействие иодида висмута с хлоридом диэтиламмония в растворе ацетона при комнатной температуре сопровождается образованием гексахлоровисмутата диэтиламмония (схема 97):



Октаэдрический анион комплекса, по данным рентгеноструктурного анализа, мало искажен (углы ClBiCl равны 174,71°), а длины связей Bi-Cl (2,683; 2,877 Å) незначительно превышают сумму ковалентных радиусов данных атомов (2,57 Å [62]).

Таким образом, строение висмутсодержащего аниона в аммонийных комплексах зависит от разных факторов: размеров аммонийного катиона, соотношения исходных реагентов и природы растворителя.

Как и ожидалось, соли трифенилалкилфосфония не фенилируют иодид висмута. Так, в результате реакции бромида трифенилметилфосфония с иодидом висмута (2:1 мольн., ацетон) образуется комплексное соединение $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ с разнолигандными анионами (схема 98) [212].



В состав комплекса кроме катионов трифенилметилфосфония входят два типа анионов: октаэдрические $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$ с симметричным расположением относительно центрального атома трех атомов брома и трех атомов иода, а также centrosимметричные биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$ с тремя мостиковыми атомами иода и терминальными фрагментами BiI_3 и BiBr_3 (рис. 13).

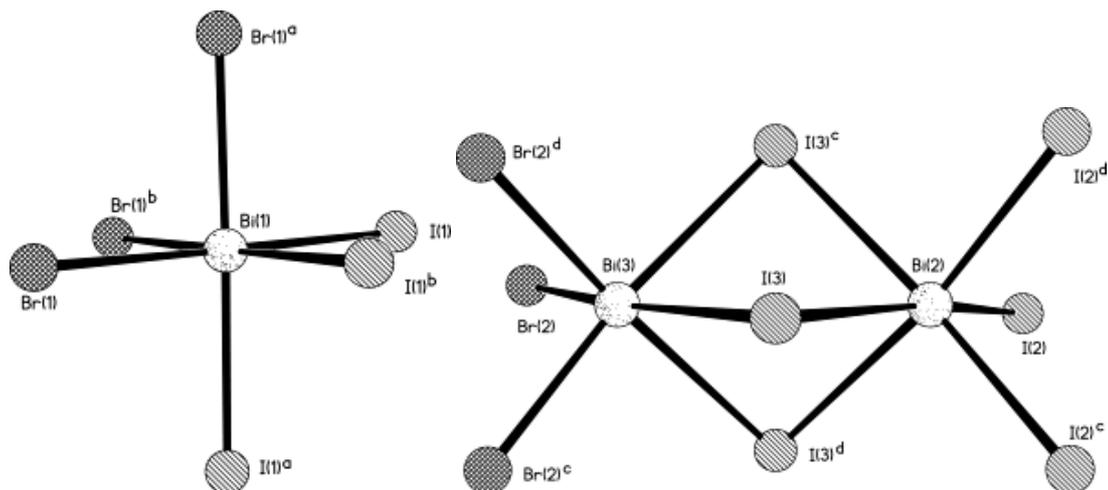


Рис. 13. Строение анионов комплекса

Взаимодействие двух молей иодида трифенилметилфосфония с молей иодида висмута в ацетоне приводит к образованию комплекса с моноядерным анионом (схема 99) [213]:



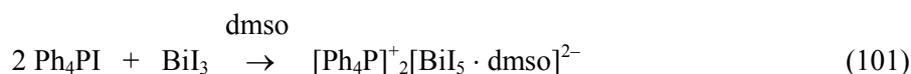
Атомы фосфора в катионах трифенилметилфосфония имеют тетраэдрическую координацию (углы СРС составляют 109,42 и 109,52°); длина связи Р-С_{Ме} (1,779 Å) несколько короче связей Р-С_{Ph} (1,793 Å). Геометрия аниона – идеальная тригонально-бипирамидальная (расстояния Bi-I_{акс} и Bi-I_{экв} равны 3,048 и 3,003 Å соответственно, углы IВiI составляют 180, 120 и 90°).

При замене растворителя в указанной реакции на пиридин имело место образование сольвата комплекса с пиридином, в котором молекула *n*-донорного растворителя входит в координационную сферу атома висмута (схема 100) [214].



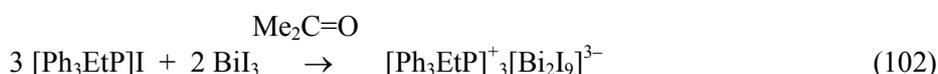
В октаэдрическом анионе $[\text{BiI}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-}$ длина связи Bi-N составляет 2,628 Å, а углы N(1)BiI(5), I(1)BiI(3) и I(2)BiI(4) равны 173,86; 169,03 и 172,52° соответственно.

Взаимодействие иодида тетрафенилфосфония с иодидом висмута (2:1 мольн.) в dmsо приводит к образованию красно-вишневых кристаллов ионного комплекса (схема 101) [214].



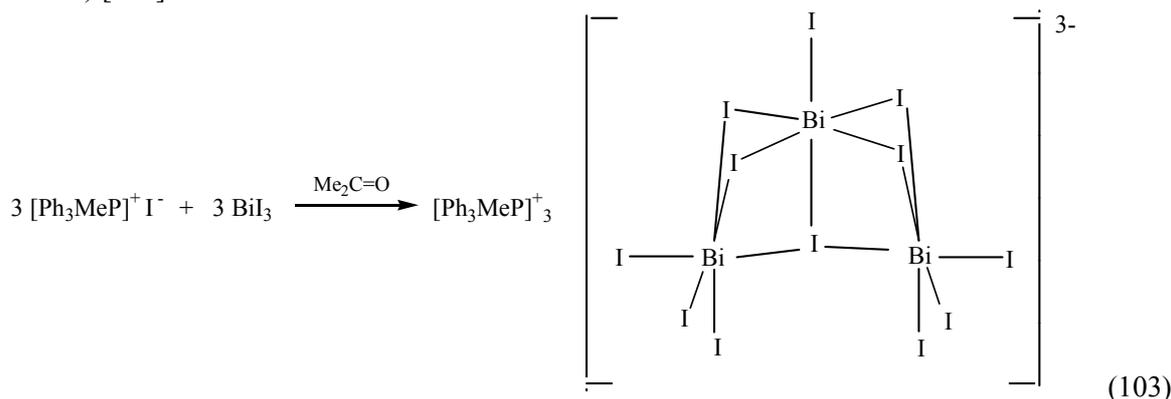
Атомы фосфора в катионах структуры имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы СРС составляют 107,65–112,71°), расстояния Р-С равны 1,789–1,803 Å. Атом висмута в анионе дополнительно координирован атомом кислорода молекулы Me₂S=O (длина связи Bi-O составляет 2,533 Å) и имеет искаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы OВiI и IВiI – 171,04 и 166,36°). Расстояния Bi(1)-I(1,2,3) (2,968–3,069 Å) заметно меньше, чем Bi(1)-I(4,5) (3,112; 3,137 Å). Подобные реакции в растворах ацетона и пиридина приводили к образованию комплексов $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{BiI}_5]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{BiI}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [43].

При уменьшении концентрации соли фосфония в реакционной смеси строение образующегося комплекса изменяется. Так, продуктом реакции иодида трифенилэтилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (3:2 мольн.) являлся комплекс, состоящий из трех типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов трифенилэтилфосфония и анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (схема 102) [211]:



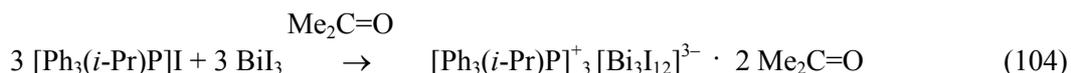
Координация атомов фосфора в катионах $[\text{Ph}_3\text{PEt}]^+$ приближается к тетраэдрической (углы CPC 107,5–114,1°), расстояния P–C 1,785–1,801 Å. В биядерных анионах $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (*транс*-углы BiI составляют 167,59; 169,84 и 174,97°), концевые фрагменты BiI_3 ($\text{Bi}(2)\text{-I}(7,8,9)$ 2,924; 2,924 и 2,952 Å) находятся в заслоненной конформации. Пары расстояний между атомами висмута и мостиковыми атомами иода ($\text{Bi}(1)\text{-I}(4)$ 3,360 Å и $\text{Bi}(2)\text{-I}(4)$ 3,290 Å), $\text{Bi}(1)\text{-I}(5)$ 3,189 Å и $\text{Bi}(2)\text{-I}(5)$ 3,282 Å, $\text{Bi}(1)\text{-I}(6)$ 3,322 Å и $\text{Bi}(2)\text{-I}(6)$ 3,224 Å) неэквивалентны.

При взаимодействии эквимольных количеств иодида трифенилметилфосфония и иодида висмута в ацетоне образуется комплекс с трехъядерным анионом, в котором каждая из концевых группировок BiI_3 связана с центральным атомом Bi двумя μ_2 - и одним μ_3 -иодными мостиками (схема 103) [211]:



Атомы Bi в анионе $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ имеют искаженную октаэдрическую координацию. Расстояния Bi–I для монодентатных лигандов равны 2,883–2,915 Å, 3,011–3,426 Å – для би- и 3,309–3,360 Å – для тридентатного атома I(1); углы BiI лежат в интервале 83,79–97,19°. Фрагмент $\text{Bi}(1)\text{Bi}(2)\text{I}(1)\text{Bi}(3)$ планарен со средним отклонением атомов 0,030 Å. Угол BiBiBi составляет 101,54°. Точечная симметрия этого аниона близка к C_{2v} .

Увеличение длины алкильного радикала в исходной соли трифенилалкилфосфония приводит к синтезу комплексов с анионом другого строения. Так, взаимодействие иодида трифенилпропилфосфония с иодидом висмута приводило к образованию комплекса с трехъядерным линейным висмутсодержащим анионом (схема 104) [211]:



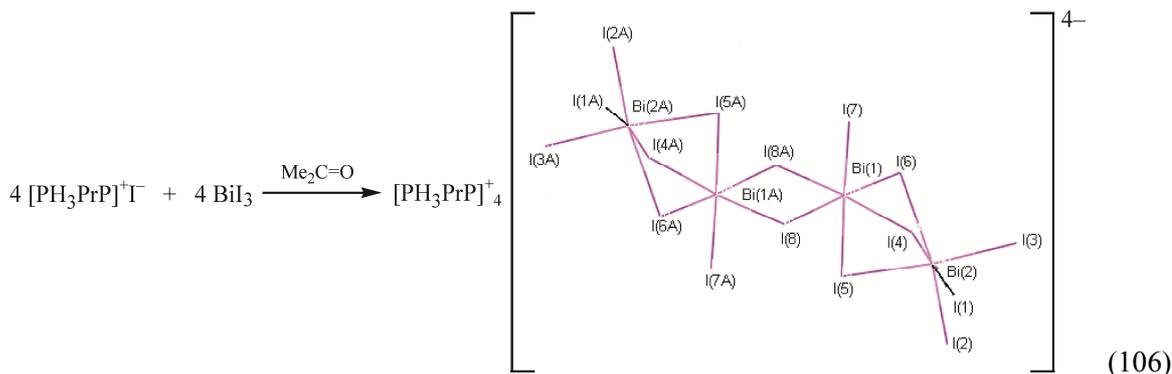
В centrosymmetric анионах $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ атомы Bi имеют октаэдрическое окружение; каждый концевой фрагмент BiI_3 ($\text{Bi}\text{-I}_{\text{терм}}$ 2,838–2,899 Å) связан с центральным атомом тремя мостиковыми атомами иода ($\text{Bi}(1)\text{-I}(1,2,3)$ 3,341–3,481 Å), в то же время расстояния между центральным атомом Bi и мостиковыми атомами иода значительно короче ($\text{Bi}(2)\text{-I}(4,5,6)$ – 3,054–3,084 Å). Сольватные молекулы ацетона не координированы с атомами висмута.

В аналогичной реакции иодида трифенилбутилфосфония с иодидом висмута в ацетоне получен комплекс с биядерным анионом, в котором октаэдрические атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода ($\mu_2\text{-I-Bi}$ 3,151 Å) (схема 105) [43]:



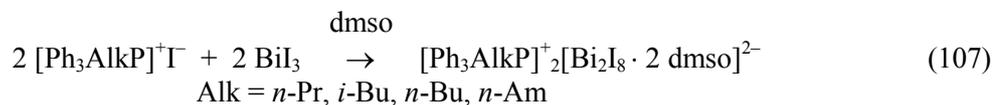
Атомы Bi и мостиковые атомы иода компланарны с четырьмя терминальными атомами иода ($\text{Bi}\text{I}_{\text{терм}}$ 2,926; 2,995 Å). Два оставшихся положения при атоме висмута занимают *транс*-ориентированные по отношению друг к другу атомы иода ($\text{Bi}\text{-I}$ 2,853 Å) и молекула *n*-лиганда ($\text{Bi}\text{-O}$ 2,747 Å).

В подобных условиях реакция эквимольных количеств иодида трифенилпропилфосфония с иодидом висмута приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_4^+ [\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ с centrosymmetric четырехъядерным анионом (схема 106) [43].



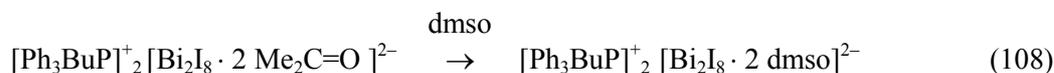
Практически квадратный центральный фрагмент Bi_2I_2 компланарен с четырьмя мостиковыми атомами иода при терминальных атомах висмута, которые находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Молекулы сольватного ацетона не принимают участия в образовании координационных связей с атомами металла.

Взаимодействие иодида трифенилалкилфосфония с иодидом висмута в *dmsO* приводило к образованию комплексов (схема 107), анионы которых содержат молекулы координированного растворителя:

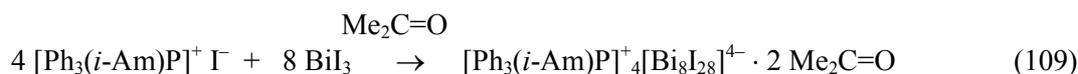


В тетраэдрических катионах комплексов углы CPC (106,4–114,8°) близки к теоретическому значению. Наибольший интервал изменения углов CPC наблюдается для катиона трифенилизобутилфосфония (106,9–114,8°), а наименьший – для катиона трифениламилфосфония (109,1–111,8°). Атомы висмута в анионах комплексов имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы BiI лежат в интервале 89,78–98,37°, *транс*-углы BiI и OBi составляют 165,97–176,00°. В биядерных centrosymmetric анионах атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода, которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода. Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода и молекула *n*-лиганда. В анионах комплексов наблюдается эффект *транс*-влияния аксиально расположенных атомов иода и кислорода: короткой связи Bi-O соответствует длинная связь Bi-I и наоборот. Поскольку сингония кристаллов, структура которых построена из комплексных анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$ и катионов трифенилалкилфосфония, одинакова (триклинная), а параметры элементарной ячейки близки между собой, можно предположить, что наблюдаемые отличия анионов комплексов объясняются только строением алкильного заместителя в катионе трифенилалкилфосфония.

Найдено, что комплекс с координированной молекулой ацетона при перекристаллизации из диметилсульфоксида количественно превращается в соединение, содержащее в координационной сфере атома-комплексобразователя молекулу диметилсульфоксида (схема 108):



Дальнейшее увеличение концентрации иодида висмута в реакционной среде приводит к усложнению структуры аниона. Так, при взаимодействии иодида трифенилизоамилфосфония с иодидом висмута (1:2 мольн.) образуется комплекс с восьмиядерным анионом (схема 109) [210]:



Кристалл комплекса состоит из двух типов кристаллографически независимых катионов трифенилизоамилфосфония, восьмиядерных анионов и молекул ацетона, которые не имеют тесных контактов с атомами P и Bi. Координация атомов фосфора в катионах фосфония близка к тетраэдрической (углы CPC изменяются в интервалах 106,3–111,1°); восьмиядерные анионы $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гекса-

координированными атомами висмута, причем длины связей Bi-I заметно различаются. Расстояния $\text{Bi-I}_{\text{терм}}$ изменяются в интервале 2,853–2,868 Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями ($\mu_2\text{-I-Bi}$ 2,999–3,290 Å), ($\mu_3\text{-I-Bi}$ 3,176–3,435 Å).

Таким образом, реакции иодида тетраорганилфосфония с иодидом висмута при мольном соотношении 2:1 независимо от природы катиона и растворителя дают комплексы с одинаковыми моноядерными анионами, при этом молекулы сильного донорного растворителя могут входить во внутреннюю координационную сферу аниона. Увеличение концентрации иодида висмута приводит к усложнению строения аниона в комплексе. При эквимольных соотношениях исходных реагентов строение аниона определяется размером алкильного заместителя в катионе при атоме фосфора. В случае большого размера алкильного заместителя в катионе и избытка иодида висмута образуется комплекс с восьмиядерным анионом.

Отметим, что в анионах большинства полученных комплексов атом висмута имеет несколько искаженную октаэдрическую координацию, что возможно при условии стереохимической инертности его неподеленной электронной пары (анионы $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$, $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$, $[\text{BiI}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^-$, $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$, $[\text{BiI}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-}$, $[\text{BiI}_5(\text{dmsO})]^{2-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_8(2\text{Me}_2\text{C}=\text{O})]^{2-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_8(2\text{dmsO})]^{2-}$, $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$). В литературе описано достаточное число соединений типа AX_6E , в которых центральный атом содержит в валентной оболочке семь электронных пар. Их структура, как правило, соответствует конфигурации октаэдра, получаемой без учета неподеленной электронной пары E [215]. Однако «исчезновение» неподеленной электронной пары в идеальном тригонально-бипирамидальном анионе $[\text{BiI}_5]^{2-}$ является неожиданным. Обычно соединения типа AX_5E имеют конфигурацию квадратной пирамиды или, с учетом E - конфигурацию октаэдра, где она занимает одно из аксиальных положений, как например, в анионах $[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{PhBiI}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^-$.

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. Wittig, G. Pentaphenylwismut / G. Wittig, K. Clauß // Lieb. Ann. – 1952. – Bd. 578, № 1. – P. 136–146.
3. Шарутин, В.В. Синтез и строение производных тетрафенилвисмута(V): Ph_4BiCl , $[\text{Ph}_4\text{Bi} \cdot \text{DMSO} \cdot \text{O}][\text{PtBr}_3 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{S}]$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии (в печати).
4. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
5. Consistent Van Der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, № 19. – P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556.
6. Сенчурин, В.С. Синтез и строение фенильных производных висмута(V) $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,5]_2 \cdot 0,5\text{PhH}$, $\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,5$ и Ph_4BiBr / В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 320–326. DOI:10.31857/S0044457X20030125.
7. Шарутин, В.В. Исследование кристаллических структур гидросульфата тетрафенилвисмута, 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилвисмута и аддукта нитрата тетрафенилвисмута с водой / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. структ. химии. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 775–782. DOI: 10.26902/JSC_.
8. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part XI. Reactions with Sterically Hindered Phenols / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Gianotti F. Halley // Tetrahedron. – 1988. – V. 44, № 14. – P. 4483–4494. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)86150-0.
9. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 8. Phenylation and Oxidation of Alcohols by Tetraphenylbismuth Ester / D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell C. Picon // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1987. – V. 1. – P. 251–259. DOI: 10.1039/P19870000251.
10. Structural Studies of Crystalline Pentavalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, E.T.H. Dau, W.B. Motherwell et al. // Helv. Chim. Acta. – 1984. – V. 67, № 2. – P. 586–599. DOI: 10.1002/hlca.19840670227.
11. Tetraphenylbismuth Monotrifluoroacetat; a New Reagent for Regioselective Aryl Ether Formation / D.H.R. Barton, J.C. Blazejewski, B. Charpiot et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1981. – № 10. – P. 503–504. DOI: 10.1039/C39810000503.

12. Hoppe, S. Synthesis and Structure of Pentavalent Bismuth (V) Alkoxides and Ligand Redistribution Equilibria in Solution / S. Hoppe, K.H. Whitmire // *Organometallics*. – 1998. – № 17. – P. 1347–1354. DOI: 10.1021/om970760r.
13. Синтез и строение 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина и др. // *Коорд. химия*. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 935–938.
14. Шарутин, В.В. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина // *Журн. общ. химии*. – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 343–344.
15. Новый способ синтеза ароксидов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. – 2004. – № 1. – С. 28.
16. Синтез и строение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. – 2004. – № 1. – С. 16–25.
17. 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. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85938-X.
18. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 2. The Phenylation of Phenols / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.C. Blazejewski et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. – 1985. – P. 2657–2665. DOI: 10.1039/P19850002657.
19. Barton, D.H.R. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part X. Studies on the Phenylation and Oxidation of Phenols / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.-P. Finet // *Tetrahedron*. – 1987. – V. 43, № 2. – P. 323–332. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)89960-9.
20. Синтез и строение 2,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Коорд. химия*. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 341–345.
21. Синтез и кристаллическая структура гидрата бензолсульфоната и 3,4-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // *Коорд. химия*. – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 502–507.
22. Шарутин, В.В. Внедрение оксида серы SO_3 по связи $Bi-C$ в пентафенилвисмуте / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко // *Журн. общ. химии*. – 2002. – Т. 72, № 1. – С. 162.
23. Синтез и строение сурьма- и висмуторганических производных 4-сульфофенола и 2,4-дисульфифенола / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // *Коорд. химия*. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 176–183.
24. Сенчурин, В.С. Комплексы золота $[Ph_4Bi][Au(CN)_2Hal_2]$ ($Hal = Cl, Br$). Синтез и строение / В.С. Сенчурин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 50–58. DOI: 10.14529/chem190306.
25. Faraglia, G. Phenylbismuth (III) and Triphenylbismuth (V) Complexes with Oxine Derivatives. The Crystal Structure of Chloro(2-methyl-8-quinolinolato) Triphenylbismuth (V) / G. Faraglia, R. Graziani, L. Volponi // *J. Organometal. Chem.* – 1983. – V. 253, № 3. – P. 317–327. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99227-1.
26. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский // *Сурьма, висмут*. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
27. High Metal Coordination Numbers in Group 15 Organometallics: Crystal Structures of Triphenylbismuthbis(trifluoroacetate) and Triphenylantimonybis(trifluoroacetate) / G. Ferguson, B. Kaiwer, C. Glidewell et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1991. – V. 419. – P. 283–291. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80241-B.
28. A Novel Method for the Formation of the Tetraphenylbismuthonium Cation / G.O. Doak, G.G. Long, S.K. Kakar et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88, № 10. – P. 2342–2343. DOI: 10.1021/ja00962a062.
29. Beaumont, R.E. Organobismuth (V) Compounds. Part VII. Preparation Characterization, and Vibrational Spectra of Four- and Five-coordinate Tetraphenylbismuth (V) Derivatives / R.E. Beaumont, R.G. Goel // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973, № 13. – P. 1394–1398. DOI: 10.1039/dt9730001394.
30. Goel, R.G. Organobismuth(V) Compounds. Part II. Acetonyltriphenylbismuthon Perchlorate and Tetrafluoroborate / R.G. Goel, H.S. Prasad // *J. Chem. Soc. A*. – 1971, № 3. – P. 562–563. DOI: 10.1039/J19710000562.

31. Dahlmann, J. Synthesis of Triorganoamidoarsenic, -Antimony and -Bismuth Halides / J. Dahlmann, K. Winsel // J. Prakt. Chem. – 1979. – V. 321, № 3. – P. 370–378. DOI: 10.1002/prac.19793210304.
32. Ouchi, A. Synthesis and Properties of Some Alkylthioacetato and Arylthioacetato Derivatives of Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) / A. Ouchi, H. Honda, S. Kitazima // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – V. 37. – P. 2559–2561. DOI: 10.1016/0022–1902(75)80893–1.
33. Arnauld, T. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. New Preparative Methods for Aryl Bismuth(V) Carboxylates and Sulfonates / T. Arnauld, D.H.R. Barton, E. Doris // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38, № 3. – P. 365–366. DOI: 10.1016/S0040–4039(96)02305–2.
34. Niyogi, D.G. Reactions of Fluorinated Acid Anhydrides, (CF₃SO₂)₂O and (FSO₂)₂O with Organometallic Substrates of Group 15 (As, Sb and Bi) / D.G. Niyogi, S. Singh, R.D. Verma // J. Fluor. Chem. – 1995. – V. 70. – P. 237–240. DOI: 10.1016/0022–1139(94)03122–G.
35. Goel, R.G. Organobismuth Compounds. III. Preparation and Infrared Spectra of Triphenylbismuth(V) Derivatives of Dibasic Acids / R.G. Goel, H.S. Prasad // Can. J. Chem. – 1971. – V. 49, № 15. – P. 2529–2532. DOI: 10.1139/v71–417.
36. Domagala, M. Bis[2-furoato(1-)]triphenylbismuth(V) / M. Domagala, H. Preut, F. Huber // Acta Crystallogr. – 1988. – V. C44. – P. 830–832. DOI: 10.1107/S0108270188000563.
37. Ruther, R. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von (C₆H₅)₃M(O₃SC₆H₅)₂ (M = Sb, Bi) / R. Ruther, F. Huber, H. Preut // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V. 539. – P. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
38. Barton, D.H.R. m-Oxo-bis(chlorotriphenylbismuth): a Mild Reagent for the Oxidation of the Hydroxy Group, Especially in Allylic Alcohols / D.H.R. Barton, J.P. Kitchin, W.B. Motherwell // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1978, № 24. – P. 1099–1100. DOI: 10.1039/C39780001099.
39. Akiba, K. Synthesis and Halogenolysis of Stable Pentacoordinate Bismuth Compounds (10-Bi-5): Formation of 1-Chloro-1,1-Diaryl-3,3-bis(trifluoromethyl)-3H-2,1-Benzoxabismuth / K. Akiba, K. Ohdoi, Y. Yamamoto // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, № 31. – P. 3817–3820. DOI: 10.1016/S0040–4039(00)82123–1.
40. Термолиз арильных производных пентавалентного висмута в присутствии трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, О.П. Болотова и др. // Журн. общ. химии. – 1986. – Т. 56, № 3. – С. 330–333.
41. Organobismuth (III) and Organobismuth (V) Complexes Containing Pyridyl and Amino Functional Groups. Syntheses and Characterizations of BiAr₃ {Ar = *p*-C₆H₄(NMe₂), *p*-C₆H₄CH₂(NPr₂), *p*-C₆H₄[CH₂N(2-Py)₂]}; BiAr₃L₂, [BiAr₃Cl]₂O, [BiAr₄][PF₆] and [BiAr₄]₂[Ag₂Cl₄] {Ar = *p*-C₆H₄(NMe₂) or *p*-C₆H₄[CH₂N(2-Py)₂] L = Cl, CH₃CO₂, CF₃CO₂} / A. Hassan, S.R. Breeze, S. Courtenay et al. // Organometallics. – 1996. – V. 15. – P. 5613–5621. DOI: 10.1021/om960641w.
42. Додонов, В.А. Синтез и некоторые реакции диацилатов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 1. – С. 73–80.
43. Егорова, И.В. Арильные соединения висмута. Синтез, строение, применение: дис. ... д-ра хим. наук / И.В. Егорова. – Нижний Новгород, 2008. – 298 с.
44. Синтез и строение бис(2-фениламинобензоата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, М.А. Казаков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1156–1159.
45. Синтез и строение бис(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
46. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1644–1646.
47. Шарутин, В.В. Синтез и строение дикарбоксилатов три-мета-толилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 42–46. DOI: 10.7868/S0044457X14010164.
48. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(пентахлорбензоата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 734–736. DOI: 10.7868/S0044457X14060208.
49. Синтез и строение дикарбоксилатов трис(5-бром-2-метоксифенил)висмута: [(C₆H₃(Br-2)(MeO-5))₃Bi][OS(O)CNa₃]₂ (Hal = F, Cl) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.А. Ермакова и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 8. – С. 1049–1056. DOI: 10.7868/S0044457X17080050.

50. Шарутин, В.В. Дикарбоксилаты триарилвисмута $Ar_3Bi[OC(O)R]_2$, $Ar = p\text{-Tol}$, $R = CH_2Cl$; $Ar = Ph$, $R = C_6H_4OMe\text{-}2$, $CH=CHPh$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов // Журн. неорган. химии. – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 159–164. DOI: 10.1134/S0044457X1902018.
51. 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. DOI: 10.7868/S0044457X16030211.
52. 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.
53. Синтез и строение *бис*(2,4,6-трибромфеноксид) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 25–28.
54. Синтез и строение *бис*(2,6-дибром-4-хлорфеноксид)трифенилвисмута и дибромида трифенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.В. Циплухина и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 9. – С. 1475–1480.
55. Синтез и строение диароксидов трифенилвисмута $Ph_3Bi(OAr)_2$, $Ar = C_6H_3(Br_{2-2,4})$, $C_6H_2(Br_{2-2,6})(NO_2\text{-}4)$, $C_6H_2[(NO_2)_3\text{-}2,4,6]$ / В.В. Шарутин, И.В.Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 14–21.
56. Синтез и строение μ -оксобис(4-метилбензолсульфонатотрифенилвисмута) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 12. – С. 2000–2004.
57. Синтез, строение и реакции μ -оксобис(аренсульфонатотриарилвисмута) / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 9. – С. 1466–1471.
58. Реакции *бис*(аренсульфонатов) триарилвисмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1310–1311.
59. Goel, G. Organobismuth Compounds. VIII. Far-I.R. and Raman Spectra of Triphenylbismuth (V) Derivatives: Ph_3BiX_2 , Ph_3BiO and $(Ph_3BiX)_2O$ / G. Goel, S. Prasad // Spectrochim. Acta. Part 32A. – 1976. – P. 569–573.
60. Rütger, R. μ -*oxo-bis*(triorganoantimon- und bismutsulfonate). Kristallstruktur von $\{(CH_3)_3SbOH_2\}_2(O_3SC_6H_5)_2$ / R. Rütger, F. Huber, H. Preut // J. Organometal. Chem. – 1988. – V. 342, № 2. – P. 185–200. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7.
61. Захаров, Л.Н. Стерические эффекты в молекулах пятиквалентных соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута / Л.Н. Захаров, В.В. Шарутин, Н.А. Осанова // Межвуз. сб. - Горьк. гос. ун-та, 1984. – С. 59–62.
62. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.
63. Unexpected Formation of Triarylbiomuth Diformates in the Oxidation of Triarylbiomuthines with Ozone at Low Temperatures / H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1993, № 20. – P. 2411–2415. DOI: 10.1039/P19930002411.
64. Взаимодействие *бис*(аренсульфонатов) трифенилвисмута с трифенилстибином / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 1. – С. 87–90.
65. Finet, J.-P. Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds / J.-P. Finet // Oxford. Pergamon Press, – 1998. – V. 18. – 308 p.
66. Suzuki, H. Organobismuth Chemistry / H. Suzuki, Yo. Matano // Elsevier, 2001. – 637 p.
67. Freedman, L.D. Preparation, Reaction and Physical Properties of Organobismuth Compound / L.D. Freedman, G.O. Doak // Chem. Rev. – 1982. – V. 82, № 1. – P. 15–57. DOI: 10.1021/cr00047a002.
68. Elliott, G.I. Arylation with Organolead and Organobismuth Reagents / G.I. Elliott, J.P. Konopelski // Tetrahedron. – 2001. – V. 57, № 27. – P. 5683–5705. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4.
69. Comparative Arylation Reactions with Pentaphenylbismuth and Triphenylbismuth Carbonate / D.H.R. Barton, J.C. Blazeyewski, B. Charpiot et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980, № 17. – P. 827–829. DOI: 10.1039/C39800000827.

70. Functional Group Oxidation by Pentavalent Organobismuth Reagents / D.H.R. Barton, J.P. Kitchin, D.J. Lester et al. // *Tetrahedron*. – 1981. – V. 37. – Suppl. 1 – P. 73–79. DOI: 10.1016/0040-4020(81)85042-9.

71. Oxidation of Organic Substrates by Pentavalent Organobismuth Reagents / D.H.R. Barton, D.J. Lester, W.B. Motherwell et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979, № 16. – P. 705–707. DOI: 10.1039/C39790000705.

72. On Cardiac Steroids. VI. The Synthesis of 17 λ -methyl Cardenolides / K.S. Atwal, S.P. Sahoo, T.Y.R. Tsai et al. // *Heterocycles*. – 1982. – V. 19, № 4. – P. 641–646. DOI: 10.3987/R-1982-04-0641.

73. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part VI. Comparative Migratory Aptitudes of Aryl Groups in the Arylation of Phenols and Enols by Pentavalent Bismuth Reagents / D.H.R. Barton, N.Y. Bhatnagar, J.P. Finet et al. // *Tetrahedron*. – 1986. – V. 42, № 12. – P. 3111–3122. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87378-6.

74. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 7. The Possible Role of Radical Mechanisms in the Phenylation Process for Bismuth (V), and Related Lead (IV), Iodine (III) and Antimony (V) Reagents / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Gianotti et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. – 1987. – P. 241–249. DOI: 10.1039/P19870000241.

75. Додонов, В.А. Реакции окисления первичных и вторичных спиртов диацетатом трифенилвисмута / В.А. Додонов, Т.Г. Брилкина, А.В. Гушин // *Журн. общ. химии*. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2380.

76. Реакции диалкоксидов трифенилвисмута / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Д.Ф. Гришин и др. // *Журн. общ. химии*. – 1984. – Т. 54, № 1. – С. 100–103.

77. Додонов, В.А. Ди(*трет*-бутил-перокси)трифенилвисмут как окислитель спиртов и ароматических углеводородов / В.А. Додонов, Т.И. Зиновьева, И.Н. Осадчая // *Журн. общ. химии*. – 1988. – Т. 58, № 3. – С. 712–715.

78. Окислительное карбонилирование (кетонизация) метиленовых групп в дибензиле под действием алюминий и висмуторганических пероксидных производных / В.А. Додонов, Е.А. Забурдаева, Н.В. Долганова и др. // *Журн. общ. химии*. – 1997. – Т. 67, № 6. – С. 988–992.

79. Observation on the Cleavage of the Bismuth-Carbon Bond in Bi V Compounds; a new Arylation Reaction / D.H.R. Barton, D.J. Lester, W.B. Motherwell et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980, № 5. – P. 246–247. DOI: 10.1039/C39800000246.

80. Synthesis and X-ray Crystal Structure of Some Hindered Polyphenylated Ketones / D.H.R. Barton, T.B. Papoula, J. Guilhem et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1982, № 13. – P. 732–734. DOI: 10.1039/C39820000732.

81. Pentavalent Organobismuth Reagents. Phenylation of Enols and of Enolate and Other Anions / D.H.R. Barton, J.C. Blazejewski, B. Charpiot et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1985. – V. 1. – P. 2667–2675. DOI: 10.1039/P19850002667.

82. Direct Observation and Chemistry of Biradicals from Photochemical Decarbonylation of α -Phenylated Cycloalkanones / D.H.R. Barton, B. Charpiot, K.U. Ingold et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, № 12. – P. 3607–3611. DOI: 10.1021/ja00298a034.

83. Barton, D.H.R. Regiospecific Arylation by Acidbase Controlled Reactions of Tetraphenylbismuth Ester / D.H.R. Barton, B. Charpiot, W.B. Motherwell // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – V. 23, № 33. – P. 3365–3368. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87616-9.

84. David, S. Glycol-Cleavage Reagents Also act on Stannylene Derivatives / S. David, A. Thieffry // *Tetrahedron Lett.* – 1981. – V. 22, № 30. – P. 2885–2888. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81777-9.

85. David, S. Selective Phenylation in Mild Conditions of one Hydroxy Group in Glycols with Triphenylbismuth Diacetate: a New Specific glycol Reaction. / S. David, A. Thieffry // *Tetrahedron Lett.* – 1981. – V. 22, № 50. – P. 5063–5066. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)92420-7.

86. David, S. Conversion of one Hydroxy Group in a Diol to a Phenyl Ether with Triphenylbismuth Diacetate, a new Glycol Reaction Showing Strong Axial Preference in Six-Membered Rings / S. David, A. Thieffry // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 441–442. DOI: 10.1021/jo00152a007.

87. Barton, D.H.R. The Catalytic Effect of Copper Ions in the Phenylation Reaction of David and Thieffry / D.H.R. Barton, J.P. Finet, C. Pichon // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – V. 48, № 1. – P. 65–66. DOI: 10.1039/C39860000065.

88. Додонов, В.А. Мягкое фенилирование первичных и вторичных спиртов диацетатом трифенилвисмута в присутствии солей меди / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1984. – Т. 54, № 9. – С. 2157–2158.

89. Додонов, В.А. Диацилаты трифенилвисмута - новые реагенты в тонком органическом синтезе / В.А. Додонов, А.В. Гушин // Изв. АН., Сер. хим. – 1993, № 12. – С. 2043–2048.

90. Mild Aryl Ether Formation in the Semisynthesis of the Novel Macrolide Immunosuppressant L-732,531 / K.M.J. Brands, U.H. Dolling, R.B. Jobson et al. // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63, № 19. – P. 6721–6726. DOI: 10.1021/jo980451q.

91. Preparation and *in Vitro* Activity of Aryl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolides Ascomycin and L-683,742 / P.J. Sinclair, F. Wong, M. Wyvratt et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1995. – V. 5, № 10. – P. 1035–1038. DOI: 10.1016/0960-894X(95)00161-L.

92. Preparation and *in Vitro* Activities of Naphthyl and Indolyl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolide Ascomycin / P.J. Sinclair, F. Wong, M.J. Staruch et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1996. – V. 6, № 18. – P. 2193–2196. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00398-8.

93. Sheppard, G.S. Copper(II) Pivalate/oxone: an Improved Promoter System for Aryl Transfer via Organo-bismuth Reagents / G.S. Sheppard // Synlett. – 1999, № 8. – P. 1207–1210. DOI: 10.1055/s-1999-2816.

94. Synthesis and Biological Studies of a New Ginkgolide C Derivative: Evidence That the Cardioprotective Effect of Ginkgolides is Unrelated to PAF Inhibition / S. Pietri, T. Liebgott, J.P. Finet et al. // Drug Dev. Res. – 2001. – V. 54, № 4. – P. 191–201. DOI: 10.1002/ddr.10029.

95. Lubinkowski, J.J. Reactions of Diarylbromonium Salts with Sodium Alkoxides / J.J. Lubinkowski, W.E. McEwen // Tetrahedron Lett. – 1972. – V. 13, № 47. – P. 4817–4820. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94437-5.

96. Diaryliodonium Salts. II. The Phenylation of Organic and Inorganic Bases / F.M. Beringer, A. Brierley, M. Drexler et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, № 11. – P. 2708–2712. DOI: 10.1021/ja01107a047.

97. Додонов, В.А. Каталитическое фенилирование первичных и вторичных аминов диацетатом трифенилвисмута в присутствии меди / В.А. Додонов, А.В. Гушин, Т.Г. Брилкина // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 2. – С. 466–467.

98. Barton, D.H.R. Metallic Copper Catalysis of N-Arylation of Amines by Triarylbismuth Diacylates / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 31. – P. 3615–3618. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84863-7.

99. Barton, D.H.R. Copper Catalysed *o*-Phenylation of Phenols and Enols by Pentavalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1986. – V. 27, № 31. – P. 3619–3622. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84864-9.

100. Barton, D.H.R. Copper Catalysed Phenylation of Indoles by Triphenylbismuth Bistrifluoroacetate / D.H.R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1988. – V. 29, № 10. – P. 1115–1118. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)86664-2.

101. Barton, D.H.R. *N*-phenylation of Amino Acid Derivatives / D.H.R. Barton, J.P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1989. – V. 30, № 8. – P. 937–940. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95284-5.

102. Heck, R.F. The Arylation of Allylic Alcohols with Organopalladium Compounds. A New Synthesis of 3-Aryl Aldehydes and Ketones / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5526–5531. DOI: 10.1021/ja01022a035.

103. Heck, R.F. Allylation of Aromatic Compounds with Organopalladium Salts / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5531–5534. DOI: 10.1021/ja01022a036.

104. Heck, R.F. The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5535–5538. DOI: 10.1021/ja01022a037.

105. Heck, R.F. Aromatic Haloethylation with Palladium and Copper Halides / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5538–5542. DOI: 10.1021/ja01022a038.

106. Heck, R.F. The Addition of Alkyl- and Arylpalladium Chlorides to Conjugated Dienes / R.F. Heck // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 20. – P. 5542–5546. DOI: 10.1021/ja01022a039.

107. Гуцин, А.В. Получение органических производных сурьмы (V), висмута (V) и применение их в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Гуцин. – Нижний Новгород, 1998. – 283 с.
108. Гуцин, А.В. Фенильные производные сурьмы (III, V) и висмута (III, V) в присутствии солей палладия как реагенты C-фенилирования метилакрилата / А.В. Гуцин, Д.В. Моисеев, В.А. Додонов // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 10. – С. 1669–1673.
109. Реакции некоторых сульфонов трифенилвисмута(V) с метилакрилатом в условиях палладиевого катализа / А.В. Гуцин, Ю.Б. Малышева, Д.Ю. Косов и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1301–1304.
110. Реакция сочетания производных тетрафенилвисмута(V) с метилакрилатом в условиях катализа палладием / А.В. Гуцин, Ю.Б. Малышева, Д.Ю. Косов и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1305–1308.
111. Катализируемое палладием C-фенилирование метилакрилата дикарбоксилатами трифенилвисмута / Ю.Б. Малышева, Д.В. Моисеев, А.В. Гуцин и др. // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 11. – С. 1849–1853.
112. Barton, D.H.R. Copper Salts Catalysis of N-Phenylation of Amines by Trivalent Organobismuth Compounds / D.H.R. Barton, J.P. Finet, J. Khamsi // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28, № 8. – P. 887–890. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81015-7.
113. Barton, D.H.R. A Catalytic Method for α -Glycol Cleavage / D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, A. Stobic // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1981. – P. 1232–1233. DOI: 10.1039/C39810001232.
114. Barton, D.H.R. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part IX. Cleavage Reactions of α -Glycols / D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell // Tetrahedron. – 1986. – V. 42, № 20. – P. 5627–5636. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88167-9.
115. Reactions of *tris*(2,6-dimethoxyphenyl) Stibine and *tris*(2,6-dimethoxyphenyl) Bismuthine and Their Derivatives / M. Wada, S. Miyake, S. Hayashi et al. // J. Organometal. Chem. – 1996. – V. 507, № 1. – P. 53–63. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05716-3.
116. Synthesis and Characterization of Arylbismuth Compounds Using 2,4,6-Triphenylphenyl as a Bulky Ligand / X.W. Li, J. Lorberth, W. Massa et al. // J. Organometal. Chem. – 1995. – V. 485, № 1. – P. 141–147. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05011-Y.
117. Молекулярная и кристаллическая структура трицимантренилвисмута (ЦТМ)₃Bi / Л.Н. Захаров, Ю.Т. Стручков, В.В. Шарутин и др. // Коорд. химия. – 1980. – Т. 6, № 5. – С. 805–806.
118. Кристаллическая и молекулярная структура *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 14. – С. 43–46.
119. Two-step Synthesis of Triarylmethyls (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6-dimethoxybenzenethiol / M. Wada, S. Natsume, S. Suzuki et al. // J. Organometal. Chem. – 1997. – V. 548, № 2. – P. 223–227. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00421-X.
120. Normann, D. The Preparations and Properties of *tris*(perfluoroorgano)Bismuth Compound Bi(R_f)₃ (R_f = CF₃, C₂F₅, n-C₄F₇, n-C₆F₁₃, n-C₈F₁₇, C₆F₅) / D. Normann, W. Turra // J. Organometal. Chem. – 1987. – V. 334, № 3. – P. 323–328. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80094-3.
121. Pasenok, S. Diphenyl(trifluoromethyl) Bismuth and Phenylbis(trifluoromethyl) Bismuth – new Organoperfluoroalkyl Derivatives of Trivalent Bismuth / S. Pasenok, D. Naumann, W. Turra // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 417, № 3. – P. C47–C49. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80204-W.
122. Alkoxy(siloxy) Complexes of Tin, Lead and Bismuth / K.W. Terry, K. Su, T.D. Tilley et al. // Polyhedron. – 1998. – V. 17, № 5-6. – P. 891–897. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00260-X.
123. Synthesis and Crystal Structure of a Three-coordinate Bismuth Alkoxide with Bismuth β -phenyl Secondary Interactions Bi(OCPh₃)₃ / T.A. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra et al. // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – P. 2451–2455. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00857-9.
124. Whitmire, K.H. C-F Bond Activation in the Reaction of BiCl₃ with Sodium 2,4,6-tris(trifluoromethyl) Phenoxide / K.H. Whitmire, H.W. Roesky, S. Brooker // J. Organometal. Chem. – 1991. – V. 402, № 1. – P. C4–C7. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80091-W.
125. Breunig, H.J. Syntheses and Structures of (R₂Bi)₂E (E = S, Te) and *cyclo*-(RSbSe)₂[W(CO)₅]₂ [R = CH(SiMe₃)₂] / H.J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork // J. Organometal. Chem. – 2002. – V. 664, № 1. – P. 130–135. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01973-3.

126. Synthesis and Crystal Structure of E.O.Fischer's «Red Crystalline Modification of *Tris*-cyclopentadienylbismuth (${}^1\text{h-C}_5\text{H}_5$)₃Bi» / J. Lorberth, W. Massa, S. Woceldo et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1995. – V. 485, № 1. – P. 149–152. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05012-Z.
127. Ashe, A.J. Manganese Carbonyl Complexes of 2,5-dimethylbismolyl. The Crystal and Molecular Structure of (η^1 -2,5-dimethylbismolyl) Manganese Pentacarbonyl / A.J. Ashe, J.W. Kampf, D.B. Puranik // *J. Organometal. Chem.* – 1993. – V. 447, № 2. – P. 197–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)80238-7.
128. Holmes, N.J. Triphenylbismuthine Complexes of Group 6 Metal Carbonyls: X-ray Crystal Structures of $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{BiPh}_3)]$ (M = Mo or W) / N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster // *J. Organometal. Chem.* – 1997. – V. 545–546. – P. 111–115. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00236-2.
129. Troyanov, S.I. Crystal and Molecular Structure of Bismuth (III) 2,2-dimethylpropanoate / S.I. Troyanov, A.P. Pisarevsky // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – P. 335–336. DOI: 10.1039/C39930000335.
130. Peach, M.E. Liquidhydrogen Chloride as Ionizing Solvent. Part III. Solubilities and Reactions of some Derivatives of Groups IV, V and VI / M.E. Peach, T.C. Waddington // *J. Chem. Soc.* – 1961. – № 3. – P. 1238–1245. DOI: 10.1039/jr9610001238.
131. Peach, M.E. Liquidhydrogen Bromide Solvent System: Reaction of Group V Derivatives / M.E. Peach // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V. 39, № 4. – P. 565–567. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80566-6.
132. Deacon, G.B. The Preparation and Reactivity of Arylbismuth(III) Dicarboxylates and Diarylbismuth(III) Carboxylates / G.B. Deacon, W.R. Jackson, J.M. Pfeiffer // *Aust. J. Chem.* – 1984. – V. 37. – P. 527–535. DOI: 10.1071/CH9840527.
133. Триацилаты висмута / Н.И. Анищенко, Е.М. Панов, О.П. Сюткина и др. // *Журн. общ. химии.* – 1979. – Т. 49, № 6. – С. 1185–1187.
134. Троянов, С.И. Кристаллическая структура $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ / С.И. Троянов, А.П. Писаревский // *Коорд. химия.* – 1991. – Т. 17, № 7. – С. 909–913.
135. Geogiades, A. Reactions of Triphenylbismuthane with Aliphatic Dicarboxylic Acids / A. Geogiades, H.P. Latscha // *Ztschr. Naturforsch. B.* – 1980. – V. 35. – P. 1000–1001.
136. Котон, М.М. Взаимодействие ароматических соединений олова, свинца и висмута с фенолами / М.М. Котон // *Журн. общ. химии.* – 1947. – Т. 17, № 7. – С. 1307–1308.
137. Котон, М.М. Реакции металлоорганических соединений с фенолами / М.М. Котон, Е.П. Москвина, Ф.С. Флоринский // *Журн. общ. химии.* – 1949. – Т. 19, № 9. – С. 1675–1678.
138. Gilman, H. The Products of the Cleavage of Triarylbismuth Derivatives by-SH-Containing Compounds / H. Gilman, H.L. Yale // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, № 6. – P. 2880–2881. DOI: 10.1021/ja01150a134.
139. Praeckel, U. Preparation and Characterization of Monoorganobismuth (III) Derivatives of Mercaptocarboxylic Acids / U. Praeckel, F. Huber // *Ztschr. Naturforsch. B.* – 1981. – V. 36. – P. 70–73.
140. Solvent-free Synthesis of Bismuth Thiolates and Carboxylates / P.C. Andrews, G.B. Deacon, W.R. Jackson et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 4634–4638. DOI: 10.1039/b209347b.
141. Rae, A.D. Disordered Structure of Polymeric Bismuth Tribenzoate $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ / A.D. Rae, G.J. Gainsford, T. Kemmitt // *Acta Crystallogr.* – 1998. – V. B54. – P. 438–442. DOI: 10.1107/S0108768197017862.
142. Synthesis, X-ray Structure and Bonding of *tris*(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) Bismuth (III) / L. Armelao, G. Bandoli, M. Casarin et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 275–276. – P. 340–348. DOI: 10.1016/S0020-1693(97)06105-7.
143. Bismuth (III) *bis*(trifluoromethanesulfonyl) Amide / A. Picot, S. Repichet, C. Le Roux et al. // *J. Fluor. Chem.* – 2002. – V. 116. – P. 129–134. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00122-7.
144. Solomakhina, F.Kh. The Reaction of Triphenylbismuth with Some Metal Chlorides and Mercury / F.Kh. Solomakhina // *Trudy Tashkent. Farm. Inst.* – 1957, № 1. – P. 321–333. *Chem. Abstr.* – 1961. – V. 55, № 16. – p15385.
145. Манулкин, З.М. К вопросу об отщеплении радикалов в металлоорганических соединениях / З.М. Манулкин, А.Н. Татаренко // *Журн. общ. химии.* – 1951. – Т. 21, № 1. – С. 93–98.
146. Postel, M. Bismuth Derivatives for Oxidation of Organic Compounds / M. Postel, E. Dunach // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 155. – P. 127–144. DOI: 10.1016/0010-8545(96)90179-4.

147. Solomakhina, F.Kh. Reaction of Triphenylbismuth with Chlorides and Silver Nitrate / F.Kh. Solomakhina // Trudy Tashkent. Farm. Inst. – 1960. – V. 2. – P. 317–325; Chem. Abstr. – 1962. – V. 57, № 29. – p11230.
148. Котон, М.М. Реакции хлоргидрата триметиламина с металлоорганическими соединениями / М.М. Котон // Журн. общ. химии. – 1948. – Т. 18, № 5. – С. 937.
149. Reaction of Triaryl derivatives of Group 5 with Selenium Dioxide / S.I.A. Sheikh, M.S. Patel, B.C. Smith et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977, № 7. – P. 641–644. DOI: 10.1039/DT9770000641.
150. Deacon, G.B. The Formation of Bismuth-carbon Bonds by Sulphur Dioxide Elimination / G.B. Deacon, G.D. Fallon, P.W. Felder // J. Organometal. Chem. – 1971. – V. 26. – P. C10–C12. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80581-1.
151. 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. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.
152. Аренсульфонаты дифенилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 5. – С. 737–739.
153. An Efficient Method for the Preparation of Bismuth (III) Trifluoromethanesulfonate / M. Labrouiller, C. Le Roux, H. Gaspard et al. // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40, № 2. – P. 285–286. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02397-1.
154. Синтез и строение *трис*(3-метилбензоата) висмута $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-3)]_3$ 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.
155. Синтез и строение четырехъядерного комплекса висмута $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 12. – С. 902–908.
156. Синтез и строение четырехъядерных комплексов висмута $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2-1,4$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 1. – С. 4–11.
157. Tolman, C.A. Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects / C.A. Tolman // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, № 10. – P. 2956–2965. DOI: 10.1021/ja00713a007.
158. Захаров, Л.Н. Структурный аспект термической устойчивости металлоорганических соединений / Л.Н. Захаров, Г.А. Домрачев, Ю.Т. Стручков // Журн. структ. химии. – 1983. – Т. 24, № 3. – С. 75–82.
159. Реакции трифенилвисмута с карбоновыми кислотами / И.В. Егорова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 7. – С. 47–48.
160. 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.
161. 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.
162. Аренсульфонаты тетра- и триарилвисмута. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999, № 12. – С. 2350–2354.
163. Шарутина, О.К. Арильные соединения сурьмы (V). Синтез, строение, реакционная способность: дис. ... д-ра хим. наук / О.К. Шарутина. – Иркутск, 2001. – 287 с.
164. Синтез и строение сульфонов тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Т.К. Иваненко и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003, № 2. – С. 13–17.
165. Реакции пентафенилвисмута и -сурьмы с элементоорганическими соединениями Ph_3EX_2 (E = Sb, Bi; X = F, Cl, Br, NO_2) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, И.В. Егорова и др. // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 2. – С. 345–346.
166. Арилирование аренсульфонатов арил- и диарилвисмута пентаарилсурьмой / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, И.И. Павлушкина и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 12. – С. 2033–2034.

167. Пентафенилсурьма и -фосфор в реакциях фенилирования органических соединений ртути, кремния, олова и висмута / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 2. – С. 222–223.

168. Neutral and Anionic Aryloxy Halides of Bismuth (III) / H. Hodge, S.C. James, N.C. Norman et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 4049–4054. DOI: 10.1039/a806647g.

169. Genge, R.J. Bismuth(III) Thioether Chemistry: the Synthesis and Structure of $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a Highly Unusual Network Involving Bi_4Cl_4 Rings and Bridging Dithioether Ligands / R.J. Genge, W. Levanson, G. Reid // Chem. Commun. – 1998. – P. 2159–2160. DOI: 10.1039/A805674I.

170. The Guest for Mixed-Metal Oxide Precursors Based on Bismuth: Synthesis and Molecular Structure of $\text{BiTi}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_5$ and $[\text{Bi}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_2(\eta^2\text{-acac})_2]_\infty$ (acac = acetylacetonate) / S. Parola, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 4631–4635. DOI: 10.1039/a705365g.

171. The Synthesis and Structural Characterization of a Novel Bi–Mo Double Cubane Cluster Coupled by Two Bridging Oxygen Atoms $\{\text{[Mo}_3(\text{BiI}_3)\text{OS}_3(\mu\text{-OAc})_2(\text{py})_3]_2(\mu\text{-O})_2\} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ / S.-F. Lu, J.-Q. Huang, Q.-J. Wu et al. // Polyhedron. – 1998. – V. 18, № 1–2. – P. 281–287. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00296-4.

172. Farrugia, L.J. Syntheses and X-ray Crystal Structures of the Bismuth (III) Thiocyanate and Selenocyanate Complexes $[\text{K}_3(\text{dmpu})_4][\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ and $[\text{K}_3(\text{dmpu})_4][\text{Bi}(\text{SeCN})_6]$ (dmpu = N,N'-dimethylpropylene urea) / L.J. Farrugia, C.L. Carmalt, N.C. Norman // Inorg. Chem. Acta. – 1996. – V. 248. – P. 263–266. DOI: 10.1016/0020-1693(95)05017-5.

173. X-ray Crystal Structures of $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3)(\text{SCN})_3]$ (1) and $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]$ (2). An Unusual Pentagonal-Pyramidal Coordination of Bi^{III} in (1) / L. Sieron, M. Bukowska-Strzyzewska, A. Cyganski et al. // Polyhedron. – 1996. – V. 15, № 22. – P. 3923–3931. DOI: 10.1016/0277-5387(96)00148-9.

174. Turel, I. Crystal Structure and Characterization of the Dismuth (III) Compound with Quinolone Family Member (Ciprofloxacin). Antibacterial Study / I. Turel, I. Leban, N. Bukovec // J. Inorg. Biochem. – 1997. – P. 241–245. DOI: 10.1016/S0162-0134(96)00218-8.

175. Main Group Metal Halide Complexes with Sterically Hindered Thioureas XV. The Crystal and Molecular Structures of Two Unique Monomeric Bismuth (III) Thiocyanate Complexes with 1,3-dimethyl-2(3*H*)-imidazolethione / D.J. Williams, T. Carter, K.L. Fahn et al. // Inorg. Chem. Acta. – 1995. – V. 228. – P. 69–72. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04314-L.

176. Bismuth 2-Mercaptoethanol Complexes: Structural Characterization, Antibactericidal Activity Toward *Helicobacter Pylori* and Inhibitory Effect Toward *H. Pylori*-Produced Urease / E. Asato, Y. Akamine, R. Nukada et al. // J. Inorg. Biochem. – 1997. – V. 67 – № 1–4, pp. P. 146. DOI: 10.1016/S0162-0134(97)80024-4.

177. Synthesis and Properties of Antimony (III) and Bismuth (III) Halide Complexes of Diphosphines and Diarsines. Crystal Structures of $\text{Bi}_2\text{I}_6[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)_2]_2$, $\text{Sb}_2\text{Br}_6[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2]_2$, $\text{Sb}_2\text{Cl}_6[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)_2]_2$ and $\text{BiCl}_3[\text{o-C}_6\text{H}_4[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2]$ / A.R. Genge, N.J. Hill, W. Levanson et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – P. 1007–1012. DOI: 10.1039/b010179f.

178. Azamacrocyclic Complexation of Bismuth (III): Formation and Structure of *fac*-($\text{BiCl}_3(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)$) where $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3 = 1.4.7$ -trimethyl-1,4,7-triazacyclononane / G.R. Willey, L.T. Daly, M.D. Rudd et al. // Polyhedron. – 1995. – V. 14, № 2. – P. 315–318. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00348-I.

179. Bismuth (III) Thioether Chemistry: Synthesis and Structure of Coordination Polymer Derived from BiCl_3 and $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$ / H.W. Yim, K.C. Lam, A.L. Rheingold et al. // Polyhedron. – 2000. – V. 19. – P. 849–853. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00328-4.

180. Michaudet, L. Synthesis and Structure of an Unprecedented Bismuth Porphyrin / L. Michaudet, P. Richard, B. Boitrel // Chem. Commun. – 2000. – № 17. – P. 1589–1590. DOI: 10.1039/B004394J.

181. Structural Characterization of the First Mononuclear Bismuth Porphyrin / B. Boitrel, Z. Halime, L. Michaudet et al. // Chem. Commun. – 2003. – P. 2670–2671. DOI: 10.1039/B309615G.

182. Bismuth Porphyrin Complexes: Synthesis and Structural Studies / B. Boitrel, M. Breede, P.J. Brothers et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2003. – P. 1803–1807. DOI: 10.1039/B210318D.

183. Bismuth (III) Coordination Compounds. Synthesis, Characterization and X-ray Structures of $[\text{Bi}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_{\infty}$, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{Solv} = \text{py}, x = 2 \text{ or } \text{MeIm}, x = 4)$ and $[\text{Bi}(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{Solv})]_2$ ($\text{Solv} = \text{HOCH}_2\text{CMe}_3$ or py) / T.J. Boyle, D.M. Pedrotty, B. Scott et al. // *Polyhedron*. – 1998. – V. 17, № 11–12. – P. 1959–1974. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00485-3.
184. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Bi}(\text{mpo})_3$ ($\text{Hmpo} = 2\text{-mercaptopyridine N-oxide}$) / D.-Z. Niu, L.L. Mu, S.Z. Yu et al. // *J. Chem. Cryst.* – 2003. – V. 33, № 1. – P. 27–31. DOI: 10.1023/A:1021395615863.
185. Synthesis and Molecular Structures of Complexes of Bismuth (III) Nitrate with Tridentate Ligands: 2,6-Bis(-CH₂ P(XO)R₂) Substituted Pyridine-N-oxides / U. Engelhardt, B.M. Rapko, E.N. Duesler et al. // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14, № 17–18. – P. 2361–2369. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00061-V.
186. Synthesis, Stability and Structure of the Complex of Bismuth (III) with the Nitrogen-Donor Macrocycle 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane. The Role of the Lone Pair on Bismuth (III) and Lead (II) in Determining Coordination Geometry / R. Luckay, I. Cukrowski, J. Mashishi et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1977. – № 5. – P. 901–908. DOI: 10.1039/a605068i.
187. Cadmium (II), Bismuth (III), Lead (II) and Thallium (I) Crown Thioether Chemistry: Synthesis and Crystal Structures of $[\text{CdI}_2]_2([\text{24}] \text{aneS}_8)$, $[\text{BiCl}_3]_2([\text{24}] \text{aneS}_8)$, $\text{Pb}_2([\text{28}] \text{aneS}_8)[\text{ClO}_4]_4$ and $[\text{Tl}([\text{24}] \text{aneS}_8)]([\text{24}] \text{aneS}_8 = 1,4,7,10,13,16,19,22\text{-Octathiacyclotetracosane}; ([\text{28}] \text{aneS}_8 = 1,4,8,11,15,18,22,25\text{-octathiacyclotetracosine})$ / A.J. Blake, D. Fenske, W.-S. Li et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – № 23. – P. 3961–3968. DOI: 10.1039/a805137b.
188. King, R.B. Möbius Aromaticity in Bipyramidal Rhodium-Centered Bismuth Cluster / R.B. King // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2003. – № 3. – P. 395–397. DOI: 10.1039/B211440M.
189. Bismuth Triple-Decker Phthalocyanine: Synthesis and Structure / J. Janczak, R. Kubiak, J. Richter et al. // *Polyhedron*. – 1999. – V. 18. – P. 2775–2780. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00185-0.
190. Polycyclic bis(amido) Cyclodiphosphazane Complexes of Antimony (III) and Bismuth (III): Syntheses, Molecular Structures and Solution Behaviour / D.I. Moser, I. Schranz, M.C. Gerrety et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – № 5. – P. 751–758. DOI: 10.1039/a807207h.
191. A Cationic, Four-Coordinate, Ten-Electron Bismuth (III) Complex: Synthesis and Structure of $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{HMPA})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{HMPA} = \text{hexamethylphosphoramide}$) / C.J. Carmalt, N.C. Norman, A.G. Orpen, S.E. Stratford // *J. Organometal. Chem.* – 1993. – V. 460, № 2. – P. C22–C24. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83156-P.
192. Janczak, J. Mixed Valence, Tetradisordered Structure of Iodine-Doped Bismuth (III) Diphthalocyanine / J. Janczak, R. Kubiak, F. Hahn // *Inorg. Chem. Acta.* – 1998. – V. 281. – P. 195–200. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00185-6.
193. Kubiak, R. Crystal Structure of a Novel Bismuth Phthalocyanide-Bismuth Iodide Complex / R. Kubiak, K. Ejsmont // *J. Mol. Struct.* – 1999. – V. 474, № 3. – P. 275–281. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00580-8.
194. Синтез и кристаллическая структура гексахлоровисмутата (III) аминогуанидиния (1+) / Р.Л. Давидович, В.Б. Логвинова, В.В. Ткачев и др. // *Коорд. химия.* – 1995. – Т. 21, № 11. – С. 819–823.
195. Jolas, J.L. Oligomerization and Oxide Formation in Bismuth Aryloxides: Synthesis, Characterization and Structures of $[\text{NaBi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4(\text{THF})]_{\infty}$ and $[\text{Na}_4\text{Bi}_2(\mu_6\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})_4]$ / J.L. Jolas, S. Hoppe, K.H. Whitmire // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 3335–3340. DOI: 10.1021/ic961481j.
196. Structure of a New Iodbismuthate: tetra(*n*-butyl) Ammonium 1,2;1,2;1,2;2,3'2,3;2,3-hexa- μ -iodo-1,1,1,3,3,3-hexaiodotribismuthate (III) (3:1) / U. Geiser U, E. Wade, H.H. Wang et al. // *Acta Crystallogr.* – 1990. – V. C46. – P. 1547–1549. DOI: 10.1107/S0108270190003006.
197. Farrugia, L.J. Bismuth (III) Thiolates: Syntheses and the Structures of a Neutral Thiolate and a Thiolato Anion / L.J. Farrugia, F.J. Lawlor, N.C. Norman // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14, № 2. – P. 311–314. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00359-M.
198. DeGroot, M.W. Polynuclear Bismuth Selenolates: Rings en Route to Clusters / M.W. DeGroot, J.F. Corrigan // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – №8. – P. 1235–1236. DOI: 10.1039/b001417f.

199. Two Novel Polymeric Bismuth (III) Complexes with Dmit: Syntheses and Structures of $\{[Et_4N]_2[Bi_2(dmit)_4] \cdot Et_2O\}_n$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) / T. Sheng, X. Wu, P. Lin et al. // Polyhedron. – 1999. – V. 18, № 7. – P. 1049–1054. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00392-1.
200. Synthesis and Properties of *bis*(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)bismuthate(1-) salts, $[Q][Bi(dmit)_2]$. Crystal Structure of $[AsPh_4][Bi(dmit)_2] \cdot \frac{1}{2} DMSO$: Comparison of the Solid Structures of $[Q][Bi(dmit)_2]$ and $[Q][Sb(dmit)_2]$ / N.M. Comerlato, L.A.S. Costa, R.A. Howie et al. // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – № 5. – P. 415–421. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00643-4.
201. Реакции галогенидов тетра- и трифенилсурьмы с *бис*(аренсульфонатами) фенолвисмута. Образование нового 8-членного макроцикла, содержащего атомы Bi, O, S в кольце / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 923–930.
202. McCarthy, T. Synthesis in Molten Alkali Metal Polythiophosphate Fluxes. The New Quaternary Bismuth and Antimony Thiophosphates $ABiP_2S_7$ (A = K, Rb), $A_3M(PS_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; M = Sb, Bi), $Cs_3Bi_2(PS_4)_3$, and $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$ / T. McCarthy, M.G. Kanatzidis // J. All. Comp. – 1996. – V. 236. – № 1–2. – P. 70–85. DOI: 10.1016/0925-8388(95)02161-2.
203. Реакции 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилвисмута с трийодидом висмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 9. – С. 1576.
204. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов: $[(Ph_4BiO)_2S(O)C_6H_3Me_2-2,5]_2^+[Ph_4Bi_2I_6]^{2-}$, $[Ph_4Bi]^+[PhBi(C_5H_5N)I_3]^-$, $[Ph_4Sb]_4^+ \cdot [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_4Sb]_3^+[Bi_5I_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 925–934.
205. Фенилпиридинотрийодовисмат (III) тетрафенилвисмута / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – Т. 2. – С. 20.
206. Синтез и кристаллическая структура кристаллосольвата фенилтрийодовисмутата тетрафенилстибония с диметил-сульфоксидом $[Ph_4Sb]_2^+[Ph_2Bi_2I_6]^{2-} \cdot 2Me_2S=O$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.А. Дорофеева и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 11. – С. 1821–1825.
207. Structural Studies on Phenylbismuth Halides and Halogenoanions / W. Clegg, R.J. Errington, G.A. Fisher et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992, № 12. – P. 1967–1975. DOI: 10.1039/DT9920001967.
208. James, S.C. Piridine Adducts of Arylbismuth (III) Halides / S.C. James, N.C. Norman, A.G. Orpen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999, № 16. – P. 2837–2843. DOI: 10.1039/A900823C.
209. Реакция бромидов тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) *o*-толилвисмута. Образование тетраядерного аниона $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, М.В. Левчук и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 9. – С. 654–658.
210. Синтез и строение комплексов висмута $[Ph_3MeP]_6^+[BiI_3Br_3]^{3-} [Bi_2I_6Br_3]^{3-} \cdot H_2O$, $[Ph_4Bi]^{4+} [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_4Sb]_3^+[Bi_5I_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1847–1857.
211. Синтез и строение комплексов висмута $[Ph_3MeP]_2^+[BiI_{3,5}Br_{1,5}(C_5H_5N)]^{2-} \cdot C_5H_5N$, $[Ph_4Bi]^{4+} [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_3(изо-Am)P]_4^+[Bi_8I_{28}]^{4-} \cdot 2Me_2C=O$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69.
212. Синтез новых комплексов висмута $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3] \cdot H_2O_2$ и $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3]$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, А.П. Пакусина и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1393–1394.
213. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов $[Ph_3MeP]_6^+[BiI_5]^{2-}$ и $[Ph_3MeP]_6^+[BiI_5 \cdot C_5H_5N]^{2-} \cdot C_5H_5N$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 468–472.
214. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[Ph_4P]_2^+[Hg_4I_{10}]^{2-}$ и $[Ph_4P]_2^+[BiI_5(Me_2S=O)]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.
215. Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул–M / Р. Гиллеспи, И. Харгиттай. – М.: Мир, 1992. – 296 с.

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.

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, кафедра экологии химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mosunovav@susu.ru

Поступила в редакцию 11 мая 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200301

SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION OF ARYL BISMUTH COMPOUNDS

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

T.V. Mosunova, mosunovav@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

On the basis of analysis of the literature published in the period from the end of the 20th century to the beginning of the 21st century, the methods of preparation, some reactions, structure features of organic bismuth compounds, as well as examples of their possible use, have been systematized and described. Over the past ten years, the number of works in the field of bismuth compounds has increased significantly, and their inclusion in this review would substantially enhance the scope of this article. However, some later references have still been included in the review due to their particular importance. In 1950–1952, the Nobel laureate G. Wittig first obtained pentaphenyl compounds of phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth and studied some of their reactions. Since then, few foreign researchers continued Wittig's studies in the field of reactivity of pentaphenyl bismuth since the synthesis experiment was quite complex, and its reproduction for many researchers seemed an impossible task. In 1974, one of the authors of the present article synthesized pentaphenyl bismuth for the first time in Russia and published a series of papers on its reactivity. Another Nobel laureate, D. Barton, drew attention to the published works. He was interested in the fascinating results obtained by Russian chemists. In the last years of his life, D. Barton concentrated his efforts in the direction of using organobismuth compounds in fine organic synthesis. A series of remarkable papers were published, the results of which allowed the chemist to be nominated for the second time for the title of Nobel laureate in chemistry, but this did not happen. Research on the reactivity of pentaphenyl bismuth and its derivatives is currently continued in Russia only at the South Ural State University. The following review covers the description of modern achievements in the field of synthesis methods, the study of the reactivity and structural features of bismuth compounds.

Keywords: aryl derivatives of bismuth, synthesis methods, structural features.

References

1. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Sharutin V.V. [A Study of the Reactions of Pentaphenylbismuth]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1975, vol. 225, no. 3, pp. 581–582. (in Russ.)
2. Wittig G., Clauß K., Pentaphenylwismut. *Lieb. Ann.*, 1952, Bd 578, no. 1, pp. 136–146.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Derivatives of Tetraphenylbismuth(V): Ph_4BiCl , $[\text{Ph}_4\text{Bi}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{O}][\text{PtBr}_3\cdot\text{DMSO}\cdot\text{S}]$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_2[\text{PtCl}_6]$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, (in press).
4. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reves M., Echeverria J., Cremades E., Alvarez S., Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, no. 21, pp. 2832–2838, DOI: 10.1039/B801115J.
5. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

6. Senchurin V.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Phenyl Bismuth(V) Derivatives $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2,2,5}]_2 \cdot 0.5\text{PhH}$, $\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2,2,5}$ and Ph_4BiBr : Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 3, pp. 323–328. DOI: 10.31857/S0044457X20030125.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [The Study of Crystal Structures of Hydrosulphate of Tetraphenylbismuth, 2,4-Dinitrobenzenesulfonic of Tetraphenylbismuth and Adduct Nitrate Tetraphenylbismuth water]. *Russ. J. Struct. Chem.*, 2020, vol. 61, no. 5, pp. 775–782. (in Russ.)
8. Barton D.H.R., Finet J.P., Gianotti C., Halley F. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part XI. Reactions with Sterically Hindered Phenols. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 14, pp. 4483–4494. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)86150–0.
9. D.H.R. Barton, J.P. Finet, W.B. Motherwell, Picon C. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 8. Phenylation and Oxidation of Alcohols by Tetraphenylbismuth Ester. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1987, vol. 1, pp. 251–259. DOI: 10.1039/P19870000251.
10. Barton D.H.R., Charpiot B., Dau E.T.H., Motherwell W.B., Pascard C., Picon C. Structural Studies of Crystalline Pentavalent Organobismuth Compounds. *Helv. Chim. Acta*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 586–599. DOI: 10.1002/hlca.19840670227.
11. Barton D.H.R., Blazejewski J.C., Charpiot B., Motherwell W.B. Tetraphenylbismuth Monotrifluoroacetate; a New Reagent for Regioselective Aryl Ether Formation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981, no. 10, pp. 503–504. DOI: 10.1039/C39810000503.
12. Hoppe S., Whitmire K.H. Synthesis and Structure of Pentavalent Bismuth (V) Alkoxides and Ligand Redistribution Equilibria in Solution. *Organometallics*, 1998, vol. 17, no. 7, pp. 1347–1354. DOI: 10.1021/om970760r.
13. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of 2,4,6-Tribromophenoxytetraphenylbismuth. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 31, no. 2, pp. 884–887. DOI: 10.1007/s11173-005-0009-2.
14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V. New Method of Synthesis of Tetraphenylbismuth Aroxides. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 2, pp. 310. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025525.32960.4c.
15. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Tsiplukhina T.V. [A New Method for the Synthesis of Tetraphenylbismuth Aroxides]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2004, no. 1, pp. 28. (in Russ.)
16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Tsiplukhina T.V., Dorofeeva O.A. Synthesis and Structure of Aryl Bismuth Compounds. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2004, no. 1, pp. 16–25.
17. Abramovitch R.A., Barton D.H.R., Finet J.-P. Newer Methods of Arylation. *Tetrahedron*, 1988, vol. 44, no. 11, pp. 3039–3071. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)85938–X.
18. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Blazejewski J.C., Charpiot B., Finet J.P., Lesten D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B., Stanforth S.P. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 2. The Phenylation of Phenols. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1985, no. 1, pp. 2657–2665. DOI: 10.1039/P19850002657.
19. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet J.-P. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part X. Studies on the Phenylation and Oxidation of Phenols. *Tetrahedron*, 1987, vol. 43, no. 2, pp. 323–332. DOI: 10.1016/S0040–4020(01)89960–9.
20. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Gerasimenko A.V. Tetraphenylbismuth 2,4-Dimethylbenzenesulfonate: Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, pp. 317–321. DOI: 10.1023/A:1023619616897.
21. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Popov D.Yu. Synthesis and Crystal Structure of Tetraphenylbismuth Benzenesulfonate Hydrate and Tetraphenylbismuth 3,4-Dimethylbenzenesulfonate. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 7, pp. 468–473. DOI: 10.1023/A:1024722812183.
22. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K. Insertion of SO_3 into the Bi–C Bond in Pentaphenylbismuth. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 1, pp. 153. DOI: 10.1023/A:1015382304377.

23. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Organoantimony and Organobismuth Derivatives of 4-Sulfophenol and 2,4-Disulfophenol. *J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 168–175. DOI: 10.1134/S1070328407030037.
24. Senchurin V.S. Gold Complexes $[\text{Ph}_4\text{Bi}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Hal}_2]$ (Hal = Cl, Br). Synthesis and Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 50–58. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem190306.
25. Faraglia G., Graziani R., Volponi L. Phenylbismuth (III) and Triphenylbismuth (V) Complexes with Oxine Derivatives. The Crystal Structure of Chloro(2-methyl-8-quinolinolato)triphenylbismuth (V). *J. Organometal. Chem.*, 1983, vol. 253, no. 3, pp. 317–327. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99227-1.
26. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyanskiy N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut.* [Organoelemental Chemistry Methods. Antimony, Bismuth]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 483 p.
27. Ferguson G., Kaiwer B., Glidewell C., Smith S. High Metal Coordination Numbers in Group 15 Organometallics: Crystal Structures of Triphenylbismuthbis(trifluoroacetate) and Triphenylantimonybis-(trifluoroacetate). *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 419, no. 3, pp. 283–291. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80241-B.
28. Doak G.O., Long G.G., Kakar S.K., Freedman L.D. A Novel Method for the Formation of the Tetraphenylbismuthonium Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, no. 10, pp. 2342–2343. DOI: 10.1021/ja00962a062.
29. Beaumont R.E., Goel R.G. Organobismuth (V) Compounds. Part VII. Preparation Characterization, and Vibrational Spectra of Four- and Five- Coordinate Tetraphenylbismuth (V) Derivatives. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, no. 13, pp. 1394–1398. DOI: 10.1039/dt9730001394.
30. Goel R.G., Prasad H.S. Organobismuth(V) Compounds. Part II. Acetyltriphenylbismuthon Perchlorate and Tetrafluoroborate. *J. Chem. Soc. A.*, 1971, no. 3, pp. 562–563. DOI: 10.1039/J19710000562.
31. Dahlmann J., Winsel K. Synthesis of Triorganoamidoarsenic, -Antimony and -Bismuth Halides *J. Prakt. Chem.*, 1979, vol. 321, no 3, pp. 370–378. DOI: 10.1002/prac.19793210304.
32. Ouchi A., Honda H., Kitazima S. The Synthesis and Properties of Some Arylthioacetato and Arylthioacetato Derivatives of Triphenylantimony(V) and bismuth(V). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, pp. 2559–2561. DOI: 10.1016/0022-1902(75)80893-1.
33. Arnauld T., Barton D.H.R., Doris E. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. New Preparative Methods for Aryl Bismuth(V) Carboxylates and Sulfonates. *Tetrahedron Lett.*, 1997, vol. 38, no. 3, pp. 365–366. DOI: 10.1016/S0040-4039(96)02305-2.
34. Niyogi D.G., Singh S., Verma R.D. Reactions of Fluorinated Acid Anhydrides, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ and $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ with Organometallic Substrates of Group 15 (As, Sb and Bi). *J. Fluor. Chem.*, 1995, vol. 70, no. 2, pp. 237–240. DOI: 10.1016/0022-1139(94)03122-G.
35. Goel R.G., Prasad H.S. Organobismuth Compounds. III. Preparation and Infrared Spectra of Triphenylbismuth(V) Derivatives of Dibasic Acids. *Can. J. Chem.*, 1971, vol. 49, no. 15, pp. 2529–2532. DOI: 10.1139/v71-417.
36. Domagala M., Preut H., Huber F. *Bis*[2-furoato(1-)]triphenylbismuth(V). *Acta Cryst.*, 1988, vol. C44, pp. 830–832. DOI: 10.1107/S0108270188000563.
37. Ruther R., Huber F., Preut H. Triorganoantimon- und Triorganobismutdisulfonate Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (M = Sb, Bi). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, vol. 539, pp. 110–126. DOI: 10.1002/zaac.19865390811.
38. Barton D.H.R., Kitchin J.P., Motherwell W.B. μ -Oxo-bis(Chlorotriphenylbismuth): a Mild Reagent for the Oxidation of the Hydroxy Group, Especially in Allylic Alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, no. 24, pp. 1099–1100. DOI: 10.1039/C39780001099.
39. Akiba K., Ohdoi K., Yamamoto Y. Synthesis and Halogenolysis of Stable Pentacoordinate Bismuth Compounds(10-Bi-5): Formation of 1-Chloro-1,1-Diaryl-3,3-Bis(Trifluoromethyl)-3H-2,1-Benzoxabismuth. *Tetrahedron Lett.*, 1988, vol. 29, no. 31, pp. 3817–3820. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)82123-1.

40. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Bolotova O.P., Kuzina V.I. [Thermolysis of Aryl Derivatives of Pentavalent Bismuth in the Presence of Triphenylarsine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 3, pp. 330–333. (in Russ.)
41. Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S., Deslippe C., Wang S. Organobismuth (III) and Organobismuth (V) Complexes Containing Pyridyl and Amino Functional Groups. Syntheses and Characterizations of BiAr₃ {Ar = *p*-C₆H₄(NMe₂), *p*-C₆H₄CH₂(NPr₂), *p*-C₆H₄[CH₂ N(2-Py)₂]}; BiAr₃L₂, [BiAr₃Cl]₂O, [BiAr₄][PF₆] and [BiAr₄]₂[Ag₂Cl₄] {Ar = *p*-C₆H₄(NMe₂) or *p*-C₆H₄[CH₂ N(2-Py)₂] L = Cl, CH₃CO₂, CF₃CO₂}. *Organometallics*, 1996, vol. 15, no. 26, pp. 5613–5621. DOI: 10.1021/om960641w.
42. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Synthesis and Some Reactions of Deacylated Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1985, vol. 55, no. 1, pp. 73–80. (in Russ.)
43. Egorova I.V. Aril'nye Soedineniya Vismuta. Sintez, Stroenie, Primenenie: dis. ... d-ra khim. nauk [Aryl Compounds of Bismuth. Synthesis, Structure, Application: Doct. Sci. dis. (Chemistry)]. Nizhny Novgorod, 2008, 298 p.
44. Sharutin V.V., Egorova I.V., Kazakov M.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(2-Phenylaminobenzoate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1095–1098. DOI: 10.1134/S0036023609070171.
45. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(Phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.
46. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1565–1567. DOI: 10.1134/S0036023611100202.
47. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Tri-*m*-Tolylbismuth Dicarboxylates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 12, pp. 1470–1474. DOI: 10.1134/S003602361401015X.
48. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(pentachlorobenzoate). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 6, pp. 558–560. DOI: 10.1134/S0036023614060199.
49. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A., Smagina Ya.R. Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl)bismuth Dicarboxylates [(C₆H₃(Br-2)(MeO-5))₃Bi[OC(O)CHAl₃]₂ (Hal = F, Cl). Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 8, pp. 1043–1047. DOI: 10.1134/S0036023617080174.
50. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. Triarylbiomuth Dicarboxylates Ar₃Bi[OC(O)R]₂, Ar = *p*-Tol, R = CH₂Cl; Ar = Ph, R = C₆H₄OMe-2, CH=CHPh. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 196–200. DOI: 10.1134/S0036023619020189.
51. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Triphenylbismuth Bis(3,4-Dimethylbenzenesulfonates). Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 317–320. DOI: 10.1134/S0036023616030207.
52. Sharutin V.V., Sharutina O.K. Tris(5-Bromo-2-Methoxyphenyl)Bismuth Bis(Benzenesulfonate) Solvate with Toluene. Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 8, pp. 975–978. DOI: 10.1134/S0036023616080155.
53. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Triphenylbismuth Bis(2,4,6-Tribromophenoxide): Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, pp. 23–26. DOI: 10.1023/B:RUO.0000011637.87876.55.
54. Sharutin V.V., Egorova I.V., Tsiplukhina T.V., Ivanenko T.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Synthesis and Structure of Bis (2,6-Dibromo-4-Chlorophenoxy) Triphenylbismuth and Triphenylbismuth Dibromide]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 49, no. 9, pp. 1475–1480. (in Russ.)
55. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Pushilin M.A. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Dioxides Ph₃Bi(OAr)₂, Ar = C₆H₃(Br₂-2,4), C₆H₂(Br₂-2,6)(NO₂-4), and C₆H₂[(NO₂)₃-2,4,6]. *J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no. 1, pp. 12–19. DOI: 10.1134/S1070328407010034.

56. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Egorova I.V., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaydullin A.T. [Synthesis and Structure of μ -oxobis(4-Methylbenzenesulfonato Triphenylbismuth)]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 12, pp. 2000–2004. (in Russ.)
57. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Pavlushkina I.I., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis, Structure and Reactions of μ -Oxobis(arenesulfonatotriaryl)bismuth). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 9, pp. 1359–1364. DOI:10.1007/s11176-005-0011-x.
58. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Ettenko E.N. Reactions of Triaryl)bismuth Bis(arenesulfonates). *Russ. J. Gen. Chem.* 2001, vol. 71, no. 8, pp. 1236–1237. DOI: 10.1023/A:1013216810752.
59. Goel G., Prasad S. Organobismuth Compounds. VIII. Far-I.R. and Raman Spectra of Triphenylbismuth (V) Derivatives: Ph_3BiX_2 , Ph_3BiO and $(\text{Ph}_3\text{BiX})_2\text{O}$. *Spectrochim. Acta. Part 32A*, 1976, pp. 569–573.
60. R  ther R., Huber F., Preut H. μ -Oxo-bis(triorganoantimon- und bismutsulfonate). Kristallstruktur von $\{[(\text{CH}_3)_3\text{SbOH}_2]_2\text{O}\}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$. *J. Organometal. Chem.*, 1988, vol. 342, no. 2, pp. 185–200. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7.
61. Zakharov L.N., Sharutin V.V., Osanova N.A. [Steric Effects in the Molecules of Five Covalent Compounds of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth]. *Uchenye zapiski GSU*. [Scholarly Notes of Gorky state University], 1984, pp. 59–62. (in Russ.)
62. Batsanov S.S. [The Atomic Radii of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)
63. Suzuki H., Ikegami T., Matano Y., Azuma N. Unexpected Formation of Triaryl)bismuth Diformates in the Oxidation of Triaryl)bismuthines with Ozone at Low Temperatures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1993, no. 20, pp. 2411–2415. DOI: 10.1039/P19930002411.
64. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pavlushkina I.I., Egorova I.V., Pakusina A.P., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Reaction of Triphenyl)bismuth Bis(arenesulfonates) with Triphenylstibine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 1, pp. 79–82. DOI: 10.1023/A:1012385524010.
65. Finet J.-P. Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds. *Oxford: Pergamon Press*, 1998, vol. 18, 308 p.
66. Suzuki H., Matano Yo. Organobismuth Chemistry. – *New York.: Elsevier*, 2001, 637 p.
67. Freedman L.D., Doak G.O. Preparation, Reaction and Physical Properties of Organobismuth Compound. *Chem. Rev.*, 1982, vol. 82, no. 1, pp. 15–57. DOI: 10.1021/cr00047a002.
68. Elliott G.I., Konopelski J.P. Arylation with Organolead and Organobismuth Reagents. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, no. 27, pp. 5683–5705. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00385-4.
69. Barton D.H.R., Blazeyewski J.C., Charpiot B., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Comparative Arylation Reactions with Pentaphenyl)bismuth and Triphenyl)bismuth Carbonate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, no. 17, pp. 827–829. DOI: 10.1039/C39800000827.
70. Barton D.H.R., Kitchin J.P., Lester D.J. Motherwell W.B., Papoula M.T.B., Functional Group Oxidation by Pentavalent Organobismuth Reagents. *Tetrahedron*, 1981, vol. 37, no. 1, pp. 73–79. DOI: 10.1016/0040-4020(81)85042-9.
71. Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Oxidation of Organic Substrates by Pentavalent Organobismuth Reagents. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, no. 16, pp. 705–707. DOI: 10.1039/C39790000705.
72. Atwal K.S., Sahoo S.P., Tsai T.Y.R., Wiesner K. On Cardiac Steroids. VI. The Synthesis of 17 λ -Methyl Cardenolides. *Heterocycles*, 1982, vol. 19, no. 4, pp. 641–646. DOI: 10.3987/R-1982-04-0641.
73. Barton D.H.R., Bhatnagar N.Y., Finet J.-P. Motherwell W.B. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part VI. Comparative Migratory Aptitudes of Aryl Groups in the Arylation of Phenols and Enols by Pentavalent Bismuth Reagents. *Tetrahedron*, 1986, vol. 42, no. 12, pp. 3111–3122. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87378-6.
74. Barton D.H.R., Finet J.-P., Gianotti C., Halley, F. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 7. The Possible Role of Radical Mechanisms in the Phenylation Process for Bismuth (V),

and Related Lead (IV), Iodine (III) and Antimony (V) Reagents. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1987, vol. 1, pp. 241–249. DOI: 10.1039/P19870000241.

75. Dodonov V.A., Brilkina T.G., Gushchin A.V. [The Oxidation of Primary and Secondary Alcohols with Diacetate of Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1981, vol. 51, no. 10, p. 2380. (in Russ.)

76. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Grishin D.F., Brilkina T.G. [Reaction Dialkoxy of Triphenylbismuth]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1984, vol. 54, no. 1, pp. 100–103. (in Russ.)

77. Dodonov V.A., Zinov'eva T.I., Osadchaya I.N. [Di (*tert*-butyl-peroxy) triphenylbismuth as an Oxidizing Agent for Alcohols and Aromatic Hydrocarbons]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1988, vol. 58, no. 3, pp. 712–715. (in Russ.)

78. Dodonov V.A., Zaburdaeva E.A., Dolganova N.V., Stepovik L.P., Zinov'eva T.I. [Oxidative Carbonylation (Ketonization) of Methylene Groups in Dibenzyl Under the Action of Aluminum and Bismuth-Organic Peroxide Derivatives]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 6, pp. 988–992. (in Russ.)

79. Barton D.H.R., Lester D.J., Motherwell W.B., Papoula M.T.B. Observation on the Cleavage of the Bismuth-carbon bond in Bi^V Compounds: a New Arylation Reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, no. 5, pp. 246–247. DOI: 10.1039/C39800000246.

80. Barton D.H.R., Papoula T.B., Guilhem J., Motherwell W.B., Pascard C., Dau E.T.H. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Some Hindered Polyphenylated Ketones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, no. 13, pp. 732–734. DOI: 10.1039/C39820000732.

81. Barton D.H.R., Blazejewski J.C., Charpiot B., Finet J.P., Motherwell W.B., Papoula T.B., Stanforth S.P. Pentavalent Organobismuth Reagents. Part 3. Phenylation of Enols and of Enolate and other Anions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1985, vol. 1, pp. 2667–2675. DOI: 10.1039/P19850002667.

82. Barton D.H.R., Charpiot B., Ingold K.U., Johnston L.J., Motherwell W.B., Scaiano J.C., Stanforth S.P. Direct Observation and Chemistry of Biradicals from Photochemical Decarbonylation of α -Phenylated Cycloalkanones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, no. 12, pp. 3607–3611. DOI: 10.1021/ja00298a034.

83. Barton D.H.R., Charpiot B., Motherwell W.B. Regiospecific Arylation by Acid/Base Controlled Reactions of Tetraphenylbismuth Esters. *Tetrahedron Lett.*, 1982, vol. 23, no. 33, pp. 3365–3368. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87616-9.

84. Thieffry A. David S., Glycol-Cleavage Reagents Also Act on Stannylene Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 1981, vol. 22, no. 30, pp. 2885–2888. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81777-9.

85. David S., Thieffry A. Selective Phenylation in Mild Conditions of one Hydroxy Group in Glycols with Triphenylbismuth Diacetate: a New Specific Glycol Reaction. *Tetrahedron Lett.*, 1981, vol. 22, no. 50, pp. 5063–5066. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)92420-7.

86. David S., Thieffry A. Conversion of One Hydroxy Group in a Diol to a Phenyl Ether with Triphenylbismuth Diacetate, a New Glycol Reaction Showing Strong Axial Preference in Six-Membered Rings. *J. Org. Chem.*, 1983, vol. 48, no. 4, pp. 441–442. DOI: 10.1021/jo00152a007.

87. Barton D.H.R., Finet J.-P., Pichon C. The Catalytic Effect of Copper Ions in the Phenylation Reaction of David and Thieffry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, vol. 48, no. 1, pp. 65–66. DOI: 10.1039/C39860000065.

88. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brilkina T.G. [Soft Generirovanie Primary and Secondary Alcohols by Triphenylbismuth Diacetate in the Presence of Copper Salts]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1984, vol. 54, no. 9, pp. 2157–2158. (in Russ.)

89. Dodonov V.A., Gushchin A.V. Triphenylbismuth Diacylates as Novel Reagents for Fine Organic Synthesis. *Russ. Chem. Bull.*, 1993, vol. 42, no. 12, pp. 1955–1959. DOI: 10.1007/BF00698873.

90. Brands K.M.J., Dolling U.-H., Jobson R.B., Marchesini G., Reamer R.A., Williams J.M. Mild Aryl Ether Formation in the Semisynthesis of the Novel Macrolide Immunosuppressant L-732,531. *J. Org. Chem.*, 1998, vol. 63, no. 19, pp. 6721–6726. DOI: 10.1021/jo980451q.

91. Sinclair P.J., Wong F., Wyvratt M., Staruch M.J., Dumont F. Preparation and *in Vitro* Activity of Aryl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolides Ascomycin and L-

683,742. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1995, vol. 5, no. 10, pp. 1035–1038. DOI: 10.1016/0960-894X(95)00161-L.

92. Sinclair P.J., Wong F., Staruch M.J., Wiederrecht G., Parsons W.H., Dumont F., Wyvratt M. Preparation and *in Vitro* Activities of Naphthyl and Indolyl Ether Derivatives of the FK-506 Related Immunosuppressive Macrolide Ascomycin. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, vol. 6, no. 18, pp. 2193–2196. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00398-8.

93. Sheppard G.S. Copper(II) Pivalate/Oxone: an Improved Promoter System for Aryl Transfer via Organo-bismuth Reagents. *Synlett*, 1999, no. 8, pp. 1207–1210. DOI: 10.1055/s-1999-2816.

94. Pietri S., Liebgott T., Finet J.P., Culcasi M., Billottet L., Bernard-Henriet C. Synthesis and Biological Studies of a New Ginkgolide C Derivative: Evidence that the Cardioprotective Effect of Ginkgolides is Unrelated to PAF Inhibition. *Drug Dev. Res.*, 2001, vol. 54, no. 4, pp. 191–201. DOI: 10.1002/ddr.10029.

95. Lubinkowski J.J., McEwen W.E. Reactions of Diarylbromonium Salts with Sodium alkoxides. *Tetrahedron Lett.*, 1972, vol. 13, no. 47, pp. 4817–4820. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94437-5.

96. Beringer F.M., Brierley A., Drexler M., Gindler E.M., Lumpkin C.C. Diaryliodonium Salts. II. The Phenylation of Organic and Inorganic Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 11, pp. 2708–2712. DOI: 10.1021/ja01107a047.

97. Dodonov V.A., Gushchin A.V., Brillkina T.G. [Catalytic Phenylation of Primary and Secondary Amines with Triphenylbismuth Diacetate in the Presence of Copper]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1985, vol. 55, no. 2, pp. 466–467. (in Russ.)

98. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Metallic Copper Catalysis of N-Arylation of Amines by Triarylbismuth Diacylates. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol. 27, no. 31, pp. 3615–3618. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84863-7.

99. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Catalysed O-Phenylation of Phenols and Enols by Pentavalent Organobismuth Compounds. *Tetrahedron Lett.*, 1986, vol. 27, no. 31, pp. 3619–3622. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)84864-9.

100. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Catalysed Henrylation of Indoles by Triphenylbismuth Bistrifluoroacetate. *Tetrahedron Lett.*, 1988, vol. 29, no. 10, pp. 1115–1118. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)86664-2.

101. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J.X. N-phenylation of Amino Acid Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 1989, vol. 30, no. 8, pp. 937–940. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95284-5.

102. Heck R.F. The Arylation of Allylic Alcohols with Organopalladium Compounds. A New Synthesis of 3-Aryl Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5526–5531. DOI: 10.1021/ja01022a035.

103. Heck R.F. Allylation of Aromatic Compounds with Organopalladium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5531–5534. DOI: 10.1021/ja01022a036.

104. Heck R.F. The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5535–5538. DOI: 10.1021/ja01022a037.

105. Heck R.F. Aromatic Haloethylation with Palladium and Copper Halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5538–5542. DOI: 10.1021/ja01022a038.

106. Heck R.F. The Addition of Alkyl- and Arylpalladium Chlorides to Conjugated Dienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, no. 20, pp. 5542–5546. DOI: 10.1021/ja01022a039.

107. Gushchin A.V. *Poluchenie Organicheskikh Proizvodnykh Sur'my (V), Vismuta (V) i Primenenie Ikh v Organicheskom Sinteze*. Dokt. Diss. [Obtaining Organic Derivatives of Antimony (V), Bismuth (V) and Their Use in Organic Synthesis: Doct. Sci. Dis.]. Nizhniy Novgorod, 1998, 283 p.

108. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. Phenyl Derivatives of Antimony(III, V) and Bismuth(III, V) in the Presence of Palladium Salts, as C-Phenylating Agents for Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, pp. 1571–1575. DOI: 10.1023/A:1023335617165.

109. Gushchin A.V., Malysheva Y.B., Kosov D.Y., Sharutin V.V. Palladium-catalyzed Reaction of Some Triphenylbismuth(V) Sulfonates and Phenolates with Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, pp. 1249–1252. DOI: 10.1134/S1070363206080135.

110. Gushchin A.V., Malysheva Y.B., Kosov D.Y., Sharutin V.V. Palladium-catalyzed Coupling of Tetraphenylbismuth(V) Derivatives with Methyl Acrylate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, pp. 1253–1255. DOI: 10.1134/S1070363206080147.
111. Malysheva Y.B., Moiseev D.V., Gushchin A.V., Dodonov V.A. Palladium-Catalyzed C-Phenylation of Methyl Acrylate with Triphenylbismuth Dicarboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2005, vol. 75 pp. 1766–1770. DOI: 10.1007/s11176-005-0507-4.
112. Barton D.H.R., Finet J.-P., Khamsi J. Copper Salts Catalysis of *N*-phenylation of Amines by Trivalent Organobismuth Compounds. *Tetrahedron Lett.*, 1987, vol. 28, no. 8, pp. 887–890. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81015-7.
113. Barton D.H.R., Motherwell W.B., Stobic A. A Catalic Method for *A*-glycol Cleavage. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, pp. 1232–1233. DOI: 10.1039/C39810001232.
114. Barton D.H.R., Finet J.P., Motherwell W.B. The Chemistry of Pentavalent Organobismuth Reagents. Part IX. Cleavage Reactions of *A*-glycols. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, vol. 42, no. 20, pp. 5627–5636. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)88167-9.
115. Wada M., Miyake S., Hayashi S., Ohba H., Nobuki S., Hayase S., Erabi T. Reactions of Tris(2,6-Dimethoxyphenyl)Stibine and Tris(2,6-Dimethoxy-phenyl)Bismuthine and Their Derivatives. *J. Organometal. Chem.*, 1996, vol. 507, no. 1, pp. 53–63. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05716-3.
116. Li X.-W., Lorberth J., Massa W., Wocadlo S. Synthesis and Characterization of Arylbismuth Compounds Using 2,4,6-Triphenylphenyl as a Bulky Ligand. *J. Organometal. Chem.*, 1995, no. 1, pp. 141–147. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05011-Y.
117. Zakharov L.N., Struchkov Yu.T., Sharutin V.V., Suvorova O.N. [Molecular and Crystal Structure of Tricimanthrenyl Bismuth (DTM) 3Bi]. *J. Coord. Chem.*, 1980, no. 5, pp. 805–806. (in Russ.)
118. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kazakov M.V. [Crystal and Molecular Structure of Tris(5-bromo-2-methoxyphenyl) Bismuth]. *Butlerovskie Soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2011, no. 14, pp. 43–46. (in Russ.)
119. Wada M., Natsume S., Suzuki S., Uo A., Nakamura M., Hayase S., Erabi T. Two-step Synthesis of Triarylmethyls (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6-dimethoxybenzenethiol. *J. Organometal. Chem.*, 1997, vol. 485, no. 2, pp. 223–227. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00421-X.
120. Normann D., Turra W. The Preparations and Properties of Tris(Perfluoroorgano)Bismuth Two-step Synthesis of Triarylmethyls (As, Sb, Bi) Starting from the Metal Oxides and 2,6-dimethoxybenzenethiol Compound Bi(R_f)₃ (R_f = CF₃, C₂F₅, n-C₄F₇, n-C₆F₁₃, n-C₈F₁₇, C₆F₅). *J. Organometal. Chem.*, 1987, vol. 334, no. 3, pp. 323–328. DOI: 10.1016/0022-328X(87)80094-3.
121. Pasenok S., Naumann D., Turra W. Diphenyl(trifluoromethyl)bismuth and Phenylbis(trifluoromethyl)bismuth – New Organoperfluoroalkyl Derivatives of Trivalent Bismuth. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 417, no. 3, pp. C47–C49. DOI: 0022–328X(91)80204-W.
122. Terry K.W., Su K., Tilley T.D., Rheingold A.L. Alkoxy(siloxy) Complexes of Tin, Lead and Bismuth. *Polyhedron*, 1998, vol. 17, no. 5–6, pp. 891–897. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00260-X.
123. Hanna T.A., Keitany G., Ibarra C., Sommer R.D., Rheingold A.L. Synthesis and Crystal Structure of a Three-coordinate Bismuth Alkoxide with Bismuth β-phenyl Secondary Interactions Bi(OCPh₃)₃. *Polyhedron*, 2001, vol. 20, pp. 2451–2455. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00857-9.
124. Whitmire K.H., Roesky H.W., Brooker S. C-F Bond Activation in the Reaction of BiCl₃ with Sodium 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenoxide. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 402 no. 1, pp. C4–C7. DOI: 10.1016/0022-328X(91)80091-W.
125. Breunig H.J., Ghesner I., Lork E. Syntheses and Structures of (R₂Bi)₂E (E = S, Te) and Cyclo-(RSbSe)₂[W(CO)₅]₂ [R = CH(SiMe₃)₂]. *J. Organometal. Chem.*, 1991, vol. 664, no. 1, pp. 130–135. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01973-3.
126. Lorberth J., Massa W., Wocadlo S., Sarraje I., Shin S.-H., Li X.-W. Synthesis and Crystal Structure of E.O.Fischer's "Red Crystalline Modification of Tris-cyclopentadienylbismuth (¹h-C₅H₅)₃Bi". *J. Organometal. Chem.*, 1995, vol. 485, no. 1, pp. 149–152. DOI: 10.1016/0022-328X(94)05012-Z.
127. Ashe A.J., Kampf J.W., Puranik D.B. Manganese Carbonyl Complexes of 2,5-dimethylbismolyl. The Crystal and Molecular Structure of (η¹-2,5-dimethylbismolyl) Manganese

Pentacarbonyl. *J. Organometal. Chem.*, 1993, vol. 447, no. 2, pp. 197–201. DOI: 10.1016/0022-328X(93)80238-7.

128. Holmes N.J., Levason W., Webster M. Triphenylbismuthine Complexes of Group 6 Metal Carbonyls: X-ray Crystal Structures of $[M(CO)_5(BiPh_3)]$ ($M = Mo$ or W). *J. Organometal. Chem.*, 1997, vol. 545–546, pp. 111–115. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00236-2.

129. Troyanov S.I., Pisarevsky A.P. Crystal and Molecular Structure of Bismuth (III) 2,2-dimethylpropanoate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, pp. 335–336. DOI: 10.1039/C39930000335.

130. Peach M.E., Waddington, T.C. Liquidhydrogen Chloride as Ionizing Solvent. Part III. Solubilities and Reactions of Some Derivatives of Groyps IV, V and VI. *J. Chem. Soc.*, 1961, no. 3, pp. 1238–1245. DOI: 10.1039/jr9610001238.

131. Peach M.E. Liquidhydrogen Bromide Solvent System: Reaction of Group V Derivatives. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1997, vol. 39, no. 4, pp. 565–567. DOI: 10.1016/0022-1902(77)80566-6.

132. Deacon G.B., Jackson W.R., Pfeiffer J. M. The Preparation and Reactivity of Arylbismuth(III) Dicarboxylates and Diarylbismuth(III) Carboxylates, *Aust. J. Chem.*, vol. 37, pp. 527– 535. DOI: 10.1071/CH9840527.

133. Anishchenko N.I., Panov E.M., Syutkina O.P., Kocheshkov K.A. [Bismuth Triacylates]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1979, vol. 49, no. 6, pp. 1185–1187. (in Russ.)

134. Troyanov S.I., Pisarevskiy A.P. [Crystal Structure of $Bi(O_2CCH_3)_3$]. *J. Coord. Chem.*, 1991, vol. 17, no. 7, pp. 909–913. (in Russ.)

135. Geogiades A., Latscha H.P. Reactions of Triphenylbismuthan with Aliphatic Dicarboxylic Acids. *Ztschr. Naturforsch. B*, 1980, vol. 35, pp. 1000–1001.

136. Koton M.M. [The Interaction of Aromatic Compounds of Tin, Lead and Bismuth with Phenols]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1947, vol. 17, no. 7, pp. 1307–1308. (in Russ.)

137. Koton M.M., Moskvina E.P., Florinskiy F.S. [Reactions of Organometallic Compounds with Phenols]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1949, vol. 19, no. 9, pp. 1675–1678. (in Russ.)

138. Gilman H., Yale H.L. The Products of the Cleavage of Triarylbismuth Derivatives by-SH-Containing Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, no. 6, pp. 2880–2881. DOI: 10.1021/ja01150a134.

139. Praeckel U., Huber F. Preparation and Characterization of Monoorganobismuth (III) Derivatives of Mercaptocarboxylic Acids. *Ztschr. Naturforsch. B*, 1981, vol. 36, pp. 70–73.

140. Andrews P.C., Deacon G.B., Jackson W.R., Maguire M., Scott N.M., Skelton B.W., White A.H. Solvent-free Synthesis of Bismuth Thiolates and Carboxylates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, pp. 4634–4638. DOI: 10.1039/b209347b.

141. Rae A.D., Gainsford G.J., Kemmitt T. Disordered Structure of Polymeric Bismuth Tribenzoate $[Bi(C_6H_5COO)_3]$. *Acta Crystallogr.*, 1998, vol. B54, pp. 438–442. DOI: 10.1107/S0108768197017862.

142. Armelao L., Bandoli G., Casarin M., Depaoli G., Tondello E., Vittadini A. Synthesis, X-ray Structure and Bonding of *Tris*(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) bismuth (III). *Inorg. Chim. Acta.*, 1998, vol. 275–276, pp. 340–348. DOI: 10.1016/S0020-1693(97)06105-7.

143. Picot A., Repichet S., Le Roux C., Dubac J., Roques N. Bismuth (III) *Bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide. *J. Fluor. Chem.*, 2002, vol. 116, pp. 129–134. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00122-7.

144. Solomakhina F.Kh. The Reaction of Triphenylbismuth with Some Metal Chlorides and Mercury, *Trudy Tashkent. Farm. Inst.*, 1957, vol. 55, no. 1, pp. 321–333.

145. Manulkin Z.M., Tatarenko A.N. [To the Question of Radical Cleavage in Organometallic Compounds], *Russ. J. Gen. Chem.*, 1951, vol. 21, no. 1, pp. 93–98. (in Russ.)

146. Postel M., Dunach E. Bismuth Derivatives for Oxidation of Organic Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, vol. 155, no. 1, pp. 127– 144. DOI: 10.1016/0010-8545(96)90179-4.

147. Solomakhina F.Kh. Reaction of Triphenylbismuth with Chlorides and Silver Nitrate. *Trudy Tashkent. Farm. Inst.*, 1960, vol. 2, pp. 317–325.

148. Koton M.M. [Reactions of Trimethylamine Hydrochloride with Organometallic Compounds], *Russ. J. Gen. Chem.*, 1948, vol. 18, no. 5, pp. 937. (in Russ.)

149. Sheikn, S. I. A., Patel M. S., Smitn B.C., Waller C.B. J. Reaction of Triaryl derivatives of Group 5 with Selenium Dioxide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, no. 7, pp. 641–644. DOI: 10.1039/DT9770000641.

150. Deacon G.B., Fallon G.D., Felder P. W. The Formation of Bismuth-Carbon Bonds by Sulphur Dioxide Elimination. *J. Organometal. Chem.*, 1971, vol. 26, pp. C10–C12. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80581-1.

151. Deacon G.B., Felder P. W., Domagala M., Huber F., Ruther R. Synthesis of Arylbismuth (III) Sulfonates from Triaryl bismuth Compounds and Arenesulfonic Acids or Sulfur Trioxid. *Inorg. Chim. Acta.*, 1986, vol. 113, no. 1, pp. 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86855-3.

152. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Nasonova N.V., Bliznyuk T.N., Belsky V.K. [Diphenylbismuth Arenesulfonates. Synthesis and Structure]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 5, pp. 737–739.

153. Labrouillere M., Le Roux C., Gaspard H., Laporterie A., Dubac J., Desmurs J.R. [An Efficient Method for the Preparation of Bismuth (III) Trifluoromethanesulfonate]. *Tetrahedron Lett.*, 1999, vol. 40, no. 2, pp. 285–286. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02397-1

154. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Adonin N.A., Starichenko V.F. [Synthesis and Structure of Bismuth *Tris*(3-Methylbenzoate) $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-3)_3]_\infty$ and Phenylbismuth *Bis*(3,4,5-Trifluorobenzoate) $[\text{PhBi}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)]_2$]. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, pp. 309–313. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000025998.92519.0.

155. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Tetranuclear Bismuth Complex $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}$: Synthesis and Structure. *J. Coord. Chem.*, 2003, vol. 29, no. 12, pp. 838–844. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000008395.98029.6c.

156. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Tetranuclear Bismuth Complexes $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Bi}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{F}_3-3,4,5)_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2-1,4$: Synthesis and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 1, pp. 2–8. DOI: 10.1007/PL00022074.

157. Tolman C.A. Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 10, pp. 2956–2965. DOI: 10.1021/ja00713a007.

158. Zakharov L.N., Domrachev G.A., Struchkov Y.T. Structural Aspect of the Thermal Stability of Organometallic Compounds. *J. Struct. Chem.*, 1983, vol. 24, no. 3, pp. 392–399. DOI: 10.1007/BF00747800.

159. Egorova I.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A. [Reactions of Triphenylbismuth with Carboxylic Acids]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2005, vol. 7, pp. 47–48. (in Russ.)

160. Egorova I.V., Sharutin V.V., Ivanenko T.K., Nikolaeva N.A., Molokov A.A. Synthesis and Structure of Phenylbismuth *Bis*(chloroacetate). *J. Coord. Chem.*, 2006, vol. 32, no. 5, pp. 321–324. DOI: 10.1134/S1070328406050022.

161. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Senchurin V.S., Zakharova A.N., Belsky V.K. [Synthesis and Structure of Tetraphenylbismuth Arenesulfonates]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 9, pp. 1470–1473.

162. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Kharsika A.N., Lodochnikova O.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Synthesis and Structure of Tetra- and Triphenylbismuth Arenesulfonate. *Chem. Bull.*, 1999, V. 48, pp. 2325–2329. DOI: 10.1007/BF02498282.

163. Sharutina O.K. Aril'nye Soedineniya Sur'my (V). Sintez, Stroenie, Reaktsionnaya Sposobnost': dis. ... d-ra khim. nauk [Aryl Compounds of Antimony (V). Synthesis, Structure, Reactivity: Doct. Sci. dis.]. Irkutsk, 2001, 287 p.

164. Sharutin V.V., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. [Synthesis and Structure of Tetraphenylbismuth Sulfonates]. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2003, no. 2, pp. 13–17. (in Russ.)

165. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Egorova I.V., Panova L.P. [Reactions of Pentaphenylbismuth and Antimony with Organoelement Compounds Ph_3EX_2 (E = Sb, Bi; X = F, Cl, Br, NO_3)]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1998, Vol. 68, no. 2, pp. 345–346. (in Russ.)

166. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Ivanenko T.K. [Arylation of Aryl- and Diarylbismuth Arenesulfonates with Pentaarylantimony]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2002, Vol. 72, pp. 1925–1926. DOI: 10.1023/A:1023463212564. (in Russ.)

167. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Egorova I.V., Ivanenko T.K., Petrov B.I. [Phenylation of Organic Derivatives of Mercury, Silicon, Tin, and Bismuth with Pentaphenylantimony and Pentaphenylphosphorus]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2003, vol. 73, pp. 202–203. DOI: 10.1023/A:1024731719528. (in Russ.)
168. Hodge P., James S.C., Norman N.C., Orgen A.G. Neutral and Anionic Aryloxy Halides of Bismuth (III). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, pp. 4049–4054. DOI: 10.1039/a806647g.
169. Genge R.J., Levanson W., Reid G. Bismuth(III) Thioether Chemistry: the Synthesis and Structure of $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a Highly Unusual Network Involving Bi_4Cl_4 Rings and Bridging Dithioether Ligands. *Chem. Commun.*, 1998, pp. 2159–2160. DOI: 10.1039/A805674I.
170. Parola S., Papiernik R., Hubert-Pfalzgraf L.G., Jagner S., Hakansson M. The Quest for Mixed-metal Oxide Precursors Based on Bismuth: Synthesis and Molecular Structure of $\text{BiTi}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_5$ and $[\text{Bi}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_2(\eta^2\text{-acac})_2]_\infty$ (acac = acetylacetonate). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, pp. 4631–4635. DOI: 10.1039/a705365g.
171. Lu S.-F., Huang J.-Q., Wu Q.-J., Huang X.-Y., Wu D.-X., Zheng Y., Rong-Min Yu R.-M. The Synthesis and Structural Characterization of a Novel Bi–Mo Double Cubane Cluster Coupled by Two Bridging Oxygen Atoms $\{[\text{Mo}_3(\text{Bi}_3)\text{OS}_3(\mu\text{-OAc})_2(\text{py})_3]_2(\mu\text{-O})_2\} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. *Polyhedron*, 1998, vol. 18, no. 1–2, pp. 281–287. DOI: 10.1016/S0277-5387(98)00296-4.
172. Farrugia L.J., Carmalt C.J., Norman N.C. Syntheses and X-ray Crystal Structures of the Bismuth (III) Thiocyanate and Selenocyanate Complexes $[\text{K}_3(\text{dmpu})_4][\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ and $[\text{K}_3(\text{dmpu})_4][\text{Bi}(\text{SeCN})_6]$ (dmpu = N,N'-dimethylpropylene urea). *Inorg. Chem. Acta.*, 1996, vol. 248, pp. 263–266. DOI: 10.1016/0020-1693(95)05017-5.
173. Sieron L., Bukowska-Strzyzewska M., Cyganski A., Turek A. X-ray Crystal Structures of $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3)(\text{SCN})_3]$ (1) and $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]$ (2). An Unusual Pentagonal-pyramidal Coordination of Bi^{III} in (1). *Polyhedron*, 1996, vol. 15, no. 22, pp. 3923–3931. DOI: 10.1016/0277-5387(96)00148-9.
174. Turel I., Leban I., Bukovec N. Crystal Structure and Characterization of the Bismuth (III) Compound with Quinolone Family Member (Ciprofloxacin). Antibacterial Study. *J. Inorg. Biochem.*, 1997, pp. 241–245. DOI: 10.1016/S0162-0134(96)00218-8.
175. Williams D.J., Carter T., Fahn K.L., Van Derveer D. Main Group Metal Halide Complexes with Sterically Hindered Thioureas XV. The Crystal and Molecular Structures of Two Unique Monomeric Bismuth (III) Thiocyanate Complexes with 1,3-dimethyl-2(3H)-imidazolethione. *Inorg. Chem. Acta.*, 1995, vol. 228, pp. 69–72. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04314-L.
176. Asato E., Akamine Y., Nukada R., Mikuriya M., Deguchi S., Yokota Y. Bismuth 2-mercaptoethanol Complexes: Structural Characterization, Antibactericidal Activity Toward Helicobacter Pylori and Inhibitory Effect Toward H. Pylori-produced Urease. *J. Inorg. Biochem.*, 1997, vol. 67, no. 1–4, pp. 146. DOI: 10.1016/S0162-0134(97)80024-4.
177. Genge A.R., Hill N.J., Levanson W., Reid G. Synthesis and Properties of Antimony (III) and Bismuth (III) Halide Complexes of Diphosphines and Diarsines. Crystal Structures of $\text{Bi}_2\text{I}_6[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)_2]_2$, $\text{Sb}_2\text{Br}_6[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2]_2$, $\text{Sb}_2\text{Cl}_6[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)_2]_2$ and $\text{BiCl}_3\{o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2\}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, pp. 1007–1012. DOI: 10.1039/b010179f.
178. Willey G.R., Daly L.T., Rudd M.D., Drew M.G.B. Azamacrocyclic Complexation of Bismuth (III): Formation and Structure of $\text{fac}(\text{BiCl}_3(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3))$ where $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3 = 1.4.7\text{-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononane}$. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 2, pp. 315–318. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00348-I.
179. Yim H.W., Lam K.C., Rheingold A.L., Rabinovich D. Bismuth (III) Thioether Chemistry: Synthesis and Structure of Coordination Polymer Derived from BiCl_3 and $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$. *Polyhedron*, 2000, vol. 19, pp. 849–853. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00328-4.
180. Michaudet L., Richard P., Boitrel B. Synthesis and Structure of an Unprecedented Bismuth Porphyrin. *Chem. Commun.*, 2000, no. 17, pp. 1589–1590. DOI: 10.1039/B004394J.
181. Boitrel B., Halime Z., Michaudet L., Lachkar M., Toupet L. Structural Characterization of the First Mononuclear Bismuth Porphyrin. *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2670–2671. DOI: 10.1039/B309615G.

182. Boitrel B., Breede M., Brothers P.J., Hodgson M., Michaudet L., Rickard N., Al Salim N. Bismuth Porphyrin Complexes: Synthesis and Structural Studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003. pp. 1803–1807. DOI: 10.1039/B210318D.

183. Boyle T.J., Pedrotty D.M., Scott B., Ziller J.W. Bismuth (III) Coordination Compounds. Synthesis, Characterization and X-ray Structures of $[\text{Bi}(\text{Cl})(-\text{Cl})(\text{THF})_2]$, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{Solv} = \text{py}, x = 2 \text{ or MeIm}, x = 4)$ and $[\text{Bi}(-\text{OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{Solv})_2]$ ($\text{Solv} = \text{HOCH}_2\text{CMe}_3 \text{ or py}$). *Polyhedron*, 1998, vol. 17, no. 11–12. pp. 1959–1974. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00485-3.

184. Niu D.-Z., Mu L.L., Yu S.Z., Chen J.T. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Bi}(\text{mpo})_3$ ($\text{Hmpo} = 2\text{-mercaptopyridine N-oxide}$). *J. Chem. Cryst.*, 2003, vol. 33, no. 1. pp. 27–31. DOI: 10.1023/A:1021395615863.

185. Engelhardt U., Rapko B.M., Duesler E.N., Frutos D., Paine R.T., Smith P.H. Synthesis and Molecular Structures of Complexes of Bismuth (III) Nitrate with Tridentate Ligands: 2,6-bis(- $\text{CH}_2\text{P}(\text{XO})\text{R}_2$) Substituted Pyridine-N-oxides. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 17–18. pp. 2361–2369. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00061-V.

186. Luckay R., Cukrowski I., Mashishi J., Reibenspies J.H., Bond A.H., Rogers R.D. Synthesis, Stability and Structure of the Complex of Bismuth (III) with the Nitrogen-donor Macrocyclic 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. The Role of the Lone Pair on Bismuth (III) and Lead (II) in Determining Coordination Geometry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, no. 5, pp. 901–908. DOI: 10.1039/a605068i.

187. Blake A.J., Fenske D., Li W.-S., Lippolis V., Schröder M. Cadmium (II), Bismuth (III), Lead (II) and Thallium (I) Crown Thioether Chemistry: Synthesis and Crystal Structures of $[(\text{CdI}_2)_2(24\text{-aneS}_8)]$, $[(\text{BiCl}_3)_2(24\text{-aneS}_8)]$, $\text{Pb}_2[(28\text{-aneS}_8)][\text{ClO}_4]_4$ and $[\text{Tl}(24\text{-aneS}_8)]$ ($24\text{-aneS}_8 = 1,4,7,10,13,16,19,22\text{-octathiacyclotetracosane}$; $(28\text{-aneS}_8 = 1,4,8,11,15,18,22,25\text{-Octathiacyclotetracosine}$). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, no. 23, pp. 3961–3968. DOI: 10.1039/a805137b.

188. King R.B. Möbius Aromaticity in Bipyramidal Rhodium-centered Bismuth Cluster. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003. no. 3, pp. 395–397. DOI: 10.1039/B211440M.

189. Janczak J., Kubiak R., Richter J., Fuess H. Bismuth Triple-decker Phthalocyanine: Synthesis and Structure. *Polyhedron*, 1999, vol. 18, pp. 2775–2780. DOI: 10.1016/S0277-5387(99)00185-0.

190. Moser D.I., Schranz I., Gerrety M.C., Stahl L., Staples R.J. Polycyclic bis(amido)cyclodiphosphazane Complexes of Antimony (III) and Bismuth (III): Syntheses, Molecular Structures and Solution Behaviour. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, no. 5, pp. 751–758. DOI: 10.1039/a807207h.

191. Carmalt C.J., Norman N.C., Orpen A.G., Stratford S.E. A Cationic, Four-coordinate, Ten-electron Bismuth (III) Complex: Synthesis and Structure of $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{HMPA})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{HMPA} = \text{hexamethylphosphoramide}$). *J. Organometal. Chem.*, 1993, vol. 460, no. 2. pp. C22–C24. DOI: org/10.1016/0022-328X(93)83156-P.

192. Janczak J., Kubiak R., Hahn F. Mixed Valence, Tetradisordered Structure of Iodine-doped Bismuth (III) Diphthalocyanine. *Inorg. Chem. Acta.*, 1998, vol. 281, pp. 195–200. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00185-6.

193. Kubiak R., Ejsmont K. Crystal Structure of a Novel Bismuth Phthalocyanide-bismuth Iodide Complex. *J. Mol. Struct.*, 1999, vol. 474, no. 1–3, pp. 275–281. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00580-8.

194. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Tkachev V.V., Atovmyan L.O. [Synthesis and Crystal Structure of Hexachloridobismuthate (III) Aminoguanidinium (1+)]. *Coord. chemistry*, 1995, vol. 21, no. 11. pp. 819–823. (in Russ.)

195. Jolas J.L., Hoppe S., Whitmire K.H. Oligomerization and Oxide Formation in Bismuth Aryloxides: Synthesis, Characterization and Structures of $[\text{NaBi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4(\text{THF})]$ and $[\text{Na}_4\text{Bi}_2(6\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})_4]$. *Inorg. Chem.*, 1997, vol. 36, pp. 3335–3340. DOI: 10.1021/ic961481j.

196. Geiser U., Wade E., Wang H.H., Williams J.M. Structure of a New Iodbismuthate: Tetra(n-butyl) Ammonium 1,2;1,2;1,2;2,3'2,3;2,3-Hexa-iodo-1,1,1,3,3,3-hexaiodotribismuthate (III) (3:1). *Acta Crystallogr.*, 1990, vol. C46. pp. 1547–1549. DOI: 10.1107/S0108270190003006.

197. Farrugia L.J., Lawlor F.J., Norman N.C. Bismuth (III) Thiolates: Syntheses and the Structures of a Neutral Thiolate and a Thiolato Anion. *Polyhedron*, 1995, vol. 14, no. 2. pp. 311–314. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00359-M.

198. DeGroot M.W., Corrigan J.F. Polynuclear Bismuth Selenolates: Rings en Route to Clusters. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, no. 8, pp. 1235–1236. DOI: 10.1039/b001417f.
199. Sheng T., Wu X., Lin P., Zhang W., Wang Q., Chen L. Two Novel Polymeric Bismuth (III) Complexes with Dmit: Syntheses and Structures of $\{[Et_4N]_2[Bi_2(dmit)_4]Et_2O\}_n$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate). *Polyhedron*, 1999, vol. 18, no. 7, pp. 1049–1054. DOI: org/10.1016/S0277-5387(98)00392-1.
200. Comerlato N.M., Costa L.A.S., Howie R.A., Pereira R.P., Rocco A.M., Silvino A.C., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Properties of *Bis* (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) Bismuthate (1-) salts, $[Q][Bi(dmit)_2]$. Crystal Structure of $[AsPh_4][Bi(dmit)_2] \cdot \frac{1}{2} DMSO$: Comparison of the Solid Structures of $[Q][Bi(dmit)_2]$ and $[Q][Sb(dmit)_2]$. *Polyhedron*, 2001, vol. 20, no. 5, pp. 415–421. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00643-4.
201. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Kharsika A.N., Bliznyuk T.N., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reactions of Tetra- and Triphenylantimony Halides with Phenylbismuth Bis (arenesulfonates). The Education of a New 8-membered Macrocycle Containing Bi, O, S Atoms in the Ring]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 6. pp. 923–930. (in Russ.)
202. McCarthy T., Kanatzidis M.G. Synthesis in Molten Alkali Metal Polythiophosphate Fluxes. The New Quaternary Bismuth and Antimony Thiophosphates $ABiP_2S_7$ (A = K, Rb), $A_3M(PS_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; M = Sb, Bi), $Cs_3Bi_2(PS_4)_3$, and $Na_{0.16}Bi_{1.28}P_2S_6$. *J. All. Comp.*, 1996, vol. 236, no. 1–2, pp. 70–85. DOI: 10.1016/0925-8388(95)02161-2.
203. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.V., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V. Reaction of Tetraphenylbismuth 2,5-Dimethylbenzenesulfonate with Bismuth Triiodide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 9, pp. 1487. DOI: 10.1023/A:1021658803648.
204. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Ivanenko T.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Bismuth-containing Complexes $[(Ph_4BiO)_2\{2,5-(CH_3)_2C_6H_3S(O)\}]_2^+ [Ph_2Bi_2I_6]^{2-}$, $[(Ph_4Bi)^+ [PhBi(C_5H_5N)_3]^-]$, $[Ph_4Sb]_4^+ [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2(CH_3)_2C=O$ and $[Ph_4Sb]_3^+ [Bi_3I_{18}]^{3-}$. *J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 12, pp. 874–883. DOI: 10.1007/s11173-005-0042-1.
205. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.A., Ivanenko T.K., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. [Phenylpyridinotriodovismate (III) tetraphenylbismuth]. *Butlerovskie soobshchenija [Butlerov Communications]*, 2003, vol. 2, pp. 20. (in Russ.)
206. Sharutin V.V., Egorova I.V., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. [Synthesis and Crystal Structure of the Crystal Solvate of Phenyltriiodobismuthate Tetraphenylstibonium with Dimethyl Sulfoxide $[Ph_4Sb]^{2+} [Ph_2Bi_2I_6]^{2-} \cdot 2Me_2S=O$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 49, no. 11. pp. 1821–1825. (in Russ.)
207. Clegg W., Errington R.J., Fisher G.A., Hockless D.C.R., Norman N.C., Orpen A.G., Stratford S.E. Structural Studies on Phenyl Bismuth Halides and Halogenoanions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, no. 12, pp. 1967–1975. DOI: 10.1039/DT9920001967.
208. James S.C., Norman N.C., Orpen A.G. Piridine Adducts of Arylbismuth (III) Halides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, no. 16. pp. 2837–2843. DOI: 10.1039/A900823C.
209. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V., Bukvetskii B.V., Popov D.Yu. Reaction of Tetraphenylantimony Bromide with *o*-Tolylbismuth *Bis* (2,5-dimethylbenzenesulfonate). The Formation of Tetranuclear Anion $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 9, pp. 613–617. DOI: 10.1023/A:1020082731096.
210. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[Ph_4Bi]^{4+} [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ and $[Ph_4Sb]_3^+ [Bi_3I_{18}]^{3-}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 11. pp. 1768–1778.
211. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[Ph_3MeP]_2^+ [Bi_{1.5}Br_{1.5}(C_5H_5N)]^{2-} \cdot C_5H_5N$, $[Ph_4Bi]^{4+} [Bi_4I_{16}]^{4-} \cdot 2Me_2CO$ и $[Ph_3(izo-Am)P]_4^+ [Bi_8I_{28}]^{4-} \cdot 2Me_2C=O$]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 52–68. (in Russ.)
212. Sharutin V.V., Egorova I.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Pushilin M.A. Synthesis of New Bismuth Complexes $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3]H_2O_2$ and $[Ph_3MeP]_6[BiI_3Br_3][Bi_2I_6Br_3]$. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, no. 8. p. 1337. DOI: 10.1134/S1070363206080329.

Химия элементоорганических соединений

213. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Synthesis and Structure of Bismuth-containing Complexes $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+_2[\text{BiI}_5]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+_2[\text{BiI}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. *J. Coord. Chem.*, 2008, vol. 34, no. 6, pp. 461–465. DOI: 10.1134/S1070328408060122.

214. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phosphorus-Containing Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 10, pp. 752–756. DOI: 10.1007/s11173-005-0164-5.

215. Gillespie R.G., Hargittai I. *Model' ottalkivaniya elektronnykh par valentnoy obolochki i stroenie molekul* [The Model of Repulsion of Electron Pairs of the Valence Shell and the Structure of Molecules]. *Moscow, Mir Publ.*, 1992, 483 p.

Received 11 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутин, В.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута / В.В. Шарутин, Т.В. Мосунова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 7–66. DOI: 10.14529/chem200301

FOR CITATION

Sharutin V.V., Mosunova T.V. Synthesis, Structure and Application of Aryl Bismuth Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 7–66. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200301

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПЕНТАФТОРПРОПИОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$

А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

По реакциям замещения между пентафенилсурьмой и пентафторпропионой кислотой и по перераспределению лигандов между пентафенилсурьмой и *bis*(пентафторпропионатом) тетрафенилсурьмы получен с выходом до 96 % пентафторпропионат тетрафенилсурьмы. Соединение идентифицировано методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатного и атомом углерода фенильного лигандов в апикальных положениях. Все атомы фтора и углерод группы CF_3 разупорядочены по двум положениям (соотношение вкладов положений в разупорядоченный фрагмент составляет 0,58/0,42). Аксиальный угол CSbO составляет $178,19(1)^\circ$, сумма экваториальных углов CSbC равна $355,78(14)^\circ$. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости $[\text{C}_3]$ в сторону аксиального атома углерода на $0,254 \text{ \AA}$. Плоскости фенильных колец повернуты вокруг связей $\text{Sb}-\text{C}_{\text{эkv}}$ таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Среднее значение длин связей $\text{Sb}-\text{C}_{\text{эkv}}$ составляет $2,129(4) \text{ \AA}$, при этом длина связи $\text{Sb}-\text{C}_{\text{акс}}$ сопоставима с экваториальными и имеет значение $2,124(3) \text{ \AA}$. Расстояние $\text{Sb}-\text{O}$ составляет $2,325(3) \text{ \AA}$, что больше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода ($2,07 \text{ \AA}$). Характерной особенностью всех карбоксилатов тетраарилсурьмы является наличие внутримолекулярного контакта атома сурьмы с карбонильным атомом кислорода. Данное расстояние $\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляет $3,492(5) \text{ \AA}$, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода ($3,70 \text{ \AA}$). Это взаимодействие приводит к увеличению одного из экваториальных углов, расположенного со стороны внутримолекулярного контакта, до $122,67(14)^\circ$. Организация молекул в кристалле обусловлена водородными связями с участием карбонильного атома кислорода. Данные контакты структурируют молекулы в слои, расположенные перпендикулярно кристаллографической оси *b*. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1850118; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: пентафенилсурьма, пентафторпропионовая кислота, карбоксилат тетрафенилсурьмы, реакция перераспределения лигандов, реакция замещения, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Достаточно хорошо структурно охарактеризованы соединения пентавалентной сурьмы общей формулы At_4SbX (где X – лиганд, связанный с атомом сурьмы через гетероатом) [1–21]. Наиболее изученными из таких производных сурьмы(V) являются карбоксилаты тетрафенилсурьмы [22–39]. Синтез таких соединений осуществляют по реакциям замещения между кислотами и пентафенилсурьмой [22–24] или галогенидом тетрафенилсурьмы в присутствии акцептора галогеноводорода [25–30], галогенидом тетрафенилсурьмы и солями карбоновых кислот [31]. Также известен менее распространенный способ синтеза по реакции перераспределения лигандов между Ph_5Sb и производными симметричного строения Ph_3SbX_2 [32–39].

В настоящей работе впервые по реакциям замещения и перераспределения лигандов синтезирован пентафторпропионат тетрафенилсурьмы и определены его структурные особенности методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходный реагент – пентафенилсурьму получали по методике, описанной в монографии [40]. В работе использовали пентафторпропионовую кислоту производства фирмы «Alfa Aesar».

Химия элементоорганических соединений

Синтез пентафторпропионата тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)CF₂CF₃ (1)

1. Смесь 200 мг (0,394 ммоль) пентафенилсурьмы и 65 мг (0,394 ммоль) пентафторпропионовой кислоты в 30 мл смеси растворителей бензол-изооктан (2:1 объемн.) оставляли до полного удаления растворителей. После перекристаллизации твердого остатка из смеси этанол-изооктан получили 224 мг (96 %) бледно-желтых кристаллов соединения **1** с т. пл. 135 °С.

2. Смесь 200 мг (0,394 ммоль) пентафенилсурьмы и 268 мг (0,394 ммоль) бис(пентафторпропионата) трифенилсурьмы в 3 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане при 80 °С в течение часа. После охлаждения к смеси прибавляли 0,5 мл октана и концентрировали раствор до объема 0,5 мл. Выпавшие бледно-желтые кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили 430 мг (92 %) соединения **1** с т. пл. 135 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3105, 3061, 1697, 1577, 1479, 1436, 1377, 1317, 1271, 1211, 1168, 1143, 1070, 1058, 1026, 997, 912, 860, 813, 773, 750, 738, 729, 698, 690, 657, 617, 584, 540, 466, 455, 447, 408.

Найдено, %: С 54,64; Н 3,55. C₂₇H₂₀O₂F₅Sb. Вычислено, %: С 54,66; Н 3,41.

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

Элементный анализ на С, Н проведен на Carlo-Erba 1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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 [41]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [42], OLEX2 [43]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№1850118; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

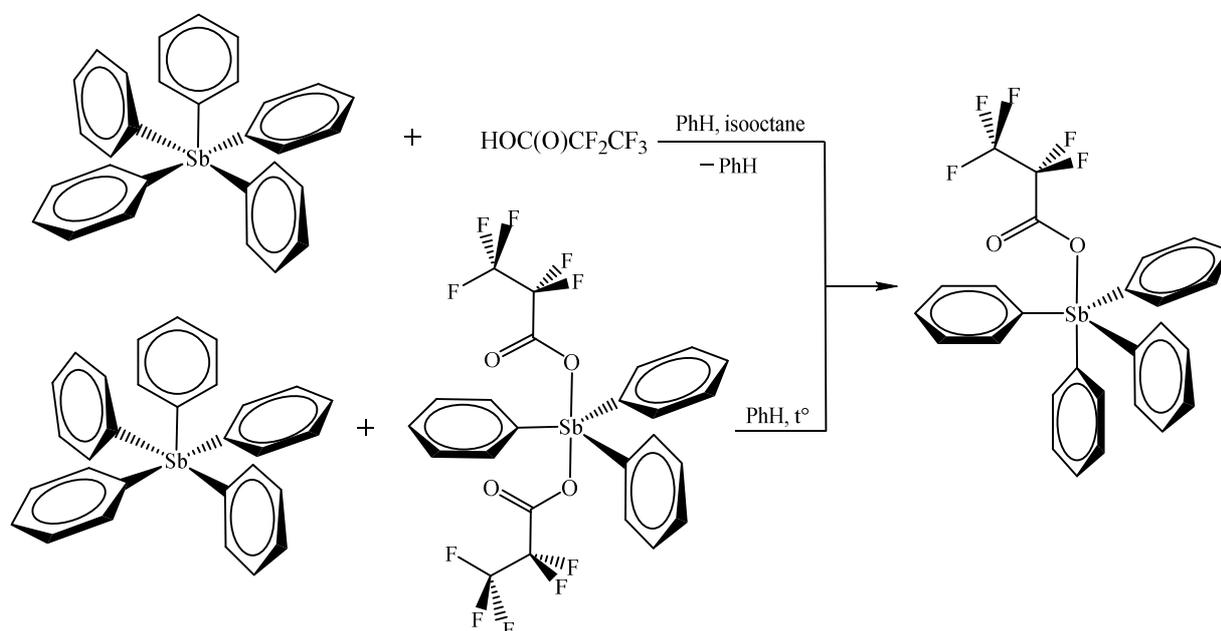
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1**

Параметр	1
<i>M</i>	593,18
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	10,188(3)
<i>b</i> , Å	27,219(9)
<i>c</i> , Å	10,364(3)
α , град.	90
β , град.	118,283(10)
γ , град.	90
<i>V</i> , Å ³	2530,8(13)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1,557
μ , мм ⁻¹	1,148
<i>F</i> (000)	1176,0
Размер кристалла, мм	0,36 × 0,30 × 0,13
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,332–56,998
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -36 \leq k \leq 36, -13 \leq l \leq 13$
Измерено отражений	47885
Независимых отражений	6399 ($R_{\text{int}} = 0,0316$)
Переменных уточнения	336
<i>GOOF</i>	1,178
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0460, wR_2 = 0,1024$
<i>R</i> -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,0542, wR_2 = 0,1055$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,86/–1,28

Обсуждение результатов

Известно, что наиболее эффективными методами синтеза карбоксилатов тетраарилсурьмы являются методы, в основе которых лежат реакции замещения и перераспределения лигандов. В первом случае исходными соединениями являются пентаарилсурьма и карбоновая кислота [22–24], во втором – пентаарилсурьма и дикарбоксилат триарилсурьмы [32–39]. Данные методы синтеза одностадийные, характеризуются мягкими условиями протекания реакций, высоким выходом и чистотой целевого продукта.

Синтез пентафторпропионата тетрафенилсурьмы осуществлен по вышеуказанным методам. Реакцию замещения между пентафенилсурьмой и пентафторпропионовой кислотой проводили в смеси растворителей бензол–изооктан (2:1 объемн.) при комнатной температуре с последующей перекристаллизацией твердого остатка из смеси этанол–изооктан (2:1 объемн.) для получения кристаллов, пригодных для РСА. Взаимодействие пентафенилсурьмы и бис(пентафторпропионата) трифенилсурьмы осуществляли в бензоле в запаянной ампуле при нагревании на водяной бане с последующим добавлением октана:



Соединение **1** представляет собой кристаллы бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение пентафторпропионата тетрафенилсурьмы подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей $Sb-C$ при 455 см^{-1} . Полоса поглощения высокой интенсивности при 1697 см^{-1} характеризует валентные колебания карбонильной группы, а полосы при 1211 см^{-1} отвечают колебаниям $\nu(C-O)$. ИК-спектр также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета фенильных лигандов: $1577, 1479, 1436\text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей $C_{Ar}-H$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3061 см^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 738 и 690 см^{-1} . Ряд интенсивных полос при $1377, 1317, 1168$ и 1143 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям фрагмента CF_2CF_3 [44, 45].

По данным РСА, атом сурьмы в соединении **1** имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом кислорода карбоксилатного и атомом углерода фенильного лигандов в аксиальных позициях (рис. 1). Все атомы фтора и углерод группы CF_3 разупорядочены по двум положениям. Уточненное соотношение вкладов положений в разупорядоченный фрагмент составляет $0,58/0,42$.

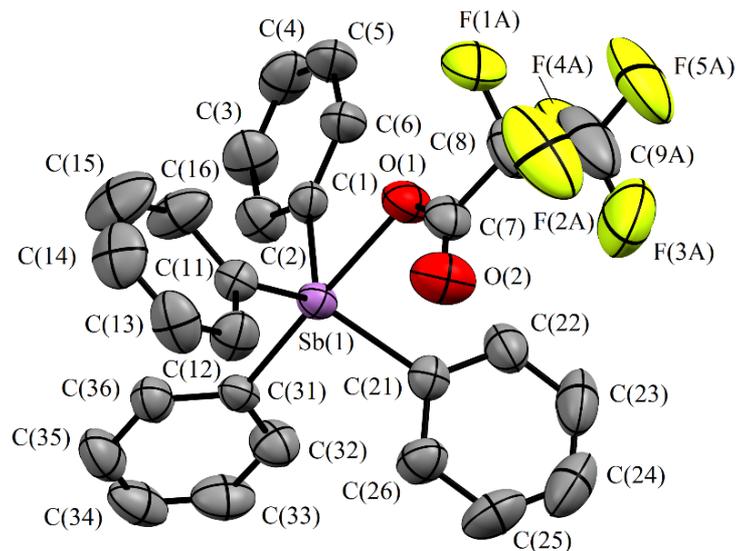


Рис. 1. Структура пентафторпропионата тетрафенилсурьмы (1) (атомы водорода не указаны)

Аксиальный угол CSbO составляет $178,19(1)^\circ$, сумма экваториальных углов CSbC равна $355,78(14)^\circ$. Значения углов $O_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{эkv}}$ меньше 90° ($82,34(13)^\circ$, $85,32(13)^\circ$, $84,80(13)^\circ$), а $C_{\text{акс}}\text{SbC}_{\text{эkv}}$ больше 90° ($95,89(14)^\circ$, $98,21(14)^\circ$, $96,54(14)^\circ$). Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C(1)C(11)C(21)] в сторону аксиального атома углерода на $0,254\text{Å}$. Плоскости фенильных колец повернуты вокруг связей Sb–C_{эkv} таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Двугранные углы между экваториальной плоскостью и плоскостями колец при этом составляют $6,43^\circ$ [C(11)–C(16)], $39,32^\circ$ [C(21)–C(26)], $86,93^\circ$ [C(1)–C(6)]. Отметим, что плоскость кольца C(11)–C(16) компланарна экваториальной плоскости, при этом угол между экваториальной плоскостью и плоскостью кольца C(1)–C(6) приближается к 90° .

Длины связей Sb–C_{эkv} в соединении **1** составляют $2,123(4)$, $2,164(4)$, $2,100(4)$ Å, при этом длина связи Sb–C_{акс} сопоставима с экваториальными и имеет значение $2,124(3)$ Å. Расстояние Sb–O составляет $2,325(3)$ Å, что больше суммы ковалентных радиусов сурьмы и кислорода ($2,07$ Å).

Характерной особенностью карбоксилатов тетраарилсурьмы является наличие внутримолекулярного контакта атома сурьмы с карбонильным атомом кислорода [20–39]. Расстояние Sb...O=C в структуре соединения **1** составляет $3,492(5)$ Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов сурьмы и кислорода ($3,70$ Å) [46]. Данное взаимодействие приводит к увеличению одного из экваториальных углов C(11)Sb(1)C(21) ($122,67(14)^\circ$), расположенного со стороны внутримолекулярного контакта.

Интересно сравнить влияние схожих фторсодержащих карбоксилатных лигандов на основные параметры координационного полиэдра атома сурьмы в карбоксилатах тетрафенилсурьмы. Ранее нами были синтезированы гептафторбутират [33] и 3,3,3-трифторпропионат тетрафенилсурьмы [34]. Выбор именно этих соединений обусловлен увеличением электроноакцепторных свойств карбоксилатных лигандов в ряду $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_3 < \text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3 < \text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, основные геометрические параметры которых сведены в табл. 2.

Проанализировав данные табл. 2, можно сделать вывод о том, что с увеличением электроноакцепторных свойств лигандов в ряду $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_3 < \text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3 < \text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ закономерно увеличиваются расстояния Sb–O и внутримолекулярные контакты Sb...O=C. Также заметен рост значения аксиального угла OSbC, который приближается к идеальному (180°), и экваториального угла напротив контакта Sb...O=C, отклоняющегося от идеального значения 120° на 2 – 5° при переходе от 3,3,3-трифторпропионатного лиганда к гептафторбутиратному. В этом порядке наблюдается и увеличение расстояний между атомом сурьмы и экваториальной плоскостью [C₃]. Закономерного изменения длин экваториальных и аксиальных связей Sb–C не наблюдается. Стоит отметить, что при увеличении расстояний Sb...O=C наблюдается увеличение экваториального угла, расположенного напротив этого контакта, а не наоборот.

Таблица 2

Основные геометрические параметры карбоксилатов тетрафенилсурьмы

OC(O)R	Выход атома Sb из плоскости [C ₃], Å	max $\angle C_3SbC_3$, град.	$\angle OSbC_a$, град.	$d(Sb-O)$, Å	$d(Sb-C)$, Å	$d(Sb\cdots O)$, Å
CH ₂ CF ₃	0,209	121,50(8)	173,29(7)	2,255(2)	2,167(2) (акс) 2,109(2) (экв) 2,111(2) (экв) 2,117(2) (экв)	3,414(3)
CF ₂ CF ₃	0,254	122,67(14)	178,19(1)	2,325(3)	2,124(3) (акс) 2,100(4) (экв) 2,123(4) (экв) 2,164(4) (экв)	3,492(5)
CF ₂ CF ₂ CF ₃	0,263	124,47(10)	178,87(8)	2,340(2)	2,154(3) (акс) 2,101(2) (экв) 2,110(3) (экв) 2,120(2) (экв)	3,517(6)

Организация молекул в кристалле соединений **1** обусловлена водородными связями с участием карбонильного атома кислорода. Расстояния $H\cdots O=C$ составляют 2,52 и 2,55 Å. Данные контакты структурируют молекулы в кристалле в слои, расположенные перпендикулярно кристаллографической оси *b* (рис. 2).

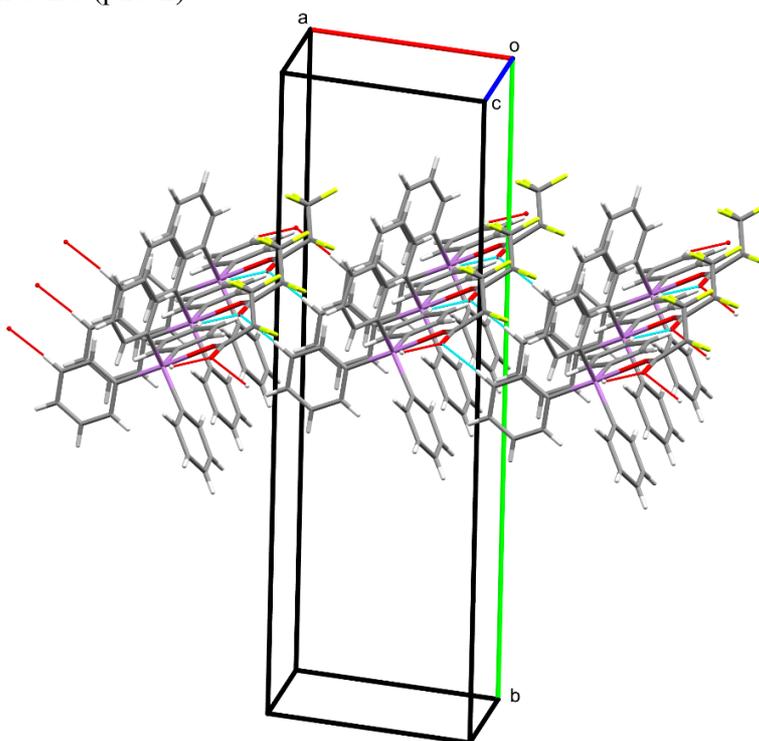


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения **1** (показан только один слой)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе по реакциям замещения и перераспределения лигандов получен с высоким выходом и структурно охарактеризован пентафторпропионат тетрафенилсурьмы. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой искаженную тригональную бипирамиду с аксиально расположенным карбоксилатным лигандом. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием

водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода, при этом молекулы в кристалле образуют слои.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide / G.-C. Wang, J. Xiao, L. Yu et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – V. 689, № 9. – P. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
3. Синтез и строение цианамида тетрафенилсурьмы / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак и др. // *Журн. общей химии.* – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 1176–1178.
4. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Organoantimony Arylhydroxamates / G.-C. Wang, Y.-N. Lu, J. Xiao et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690, № 1. – P. 151–156. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002.
5. Spectroscopic and Crystal Structure Data of the Alkali-, Thallium (I) and Onic-salts of Dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate / V.A. Trush, K.E. Gubina, V.M. Amirkhanov et al. // *Polyhedron.* – 2005. – V. 24, № 9. – P. 1007–1014. DOI: 10.1016/j.poly.2005.01.023.
6. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination / H. Yamamichi, S. Matsukawa, S. Kojima et al. // *Heteroat. Chem.* – 2011. – V. 22, № 3–4. – P. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
7. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates / J.-S. Li, R.-C. Liu, X.-B. Chi et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357, № 7. – P. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.
8. Синтез, структурное и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование комплексов тетрафенилсурьмы с N,N-диалкилдитиокарбаматными лигандами: проявление канформационной изомерии / А.В. Иванов, А.П. Пакушина, М.А. Иванов и др. // *Докл. акад. наук СССР.* – 2005. – Т. 401, № 5. – С. 643–647.
9. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors / A.P.M. Robertson, S.S. Chitnis, H.A. Jenkins et al. // *Chem. – Eur. J.* – 2015. – V. 21, № 21. – P. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469.
10. Influence of the Catalyst Structure in the Cycloaddition of Isocyanates to Oxiranes Promoted by Tetraarylstibonium Cations / M. Yang, N. Pati, G. Belanger-Chabot et al. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 11843–11850. DOI: 10.1039/C8DT00702K.
11. Tetraphenylantimony(V) 2-Isonitroso-2-(4-methylthiazolyl-2)acetamide: Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure / K.V. Domasevich, V.V. Skopenko, R. Kempe et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1998. – V. 43, № 2. – P. 192–195.
12. Шарутин, В.В. Синтез и строение сольвата 1,2-дифенилэтандиондиоксимата бис(тетрафенилсурьмы) с толуолом $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{ONSbPh}_4 \cdot 2\text{PhCH}_3$ и 1,2-дифенил(2-окси)этанондиоксимата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ / В.В. Шарутин, О.В. Молокова, О.К. Шарутина // *Журн. неорг. химии.* – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 460–467. DOI: 10.7868/S0044457X13040181.
13. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S, N) Ligand / C. Ma, Q. Zhang, J. Sun et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691, № 11. – P. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
14. Synthesis of Two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine-N-oxides; Crystal Structure of Tetraphenylantimony (2-Mercaptopyridine-N-oxide) / G.M. Arvanitis, M.E. Berardini, T.B. Acton et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.* – 1993. – V. 82, № 1–4. – P. 127–135. DOI: 10.1080/10426509308047416.
15. *Ortho*-metallation of a Phenyl Ring with Antimony(V) / N. Dinsdale, J.C. Jeffrey, R.J. Kilby et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, № 1. – P. 418–420. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.091.

16. Perrin, C.L. Symmetry of Metal Chelates / C.L. Perrin, Y.-J. Kim // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 17. – P. 3902–3910. DOI: 10.1021/ic000382+.
17. Pan, B. $[Sb(C_6F_5)_4][B(C_6F_5)_4]$: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds / B. Pan, F.P. Gabbai // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, № 27. – P. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Шарутин, В.В. Синтез и строение пропиолатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // *Коорд. химия.* – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 108–112. DOI: 10.7868/S0132344X14020108.
19. Domasevitch, K.V. Organoantimony(V) Cyanoximates: Synthesis, Spectra and Crystal Structures / K.V. Domasevitch, N.N. Gerasimchuk, A. Mokhir // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 6. – P. 1227–1237. DOI: 10.1021/ic9906048.
20. Шарутин, В.В. Синтез и строение ароксидов тетрафенилсурьмы Ph_4SbOAr ($Ar = C_6H_4C_6H_7$, $C_6H_2(Br_2-2,6)(mpet-Bu-4)$, $C_6H_3(NO_2)_2-2,4$, $C_6H_2(Br_2-2,6)(NO_2-4)$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // *Журн. неорг. химии.* – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 290–295. DOI: 10.7868/S0044457X17030151.
21. Шарутин, В.В. Новый способ получения ароксидов хлоротрифенилсурьмы $Ph_3SbCl(OAr)$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // *Коорд. химия.* – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 34–38. DOI: 10.7868/S0132344X15120075.
22. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2019. – V. 494. – P. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029
23. Bone, S.P. The Crystal Structures of Tetraphenylantimony Acetate and Its / S.P. Bone, D.B. Sowerby // *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.* – 1989. – V. 45, № 1–2. – P. 23–29. DOI: 10.1080/10426508908046072
24. Синтез и строение ниацината тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, А.П. Пакусина, Т.П. Платонова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 234–237.
25. Synthesis, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Various Isomers of Fluoromethylbenzoate Ligands / H.-D. Yin, L.-Y. Wen, J.-C. Cui et al. // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28, № 14. – P. 2919–2926. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.065.
26. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety / L. Quan, H.-D. Yin, J.-C. Cui et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
27. New Organoantimony Complexes with the Isomers of Chlorophenylacetic Acid: Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of 1D Polymeric Chain, 2D Network Structure and 3D Framework / L.-Y. Wen, H.-D. Yin, W.-K. Li et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, № 4. – P. 676–684. DOI: 10.1016/j.ica.2009.11.022.
28. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocene-carboxylates and Crystal Structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$ / R.-C. Liu, Y.-Q. Ma, L. Yu et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 17, № 9. – P. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
29. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid / J.-S. Li, Y.-Q. Ma, J.-R. Cui et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 15, № 7. – P. 639–645. DOI: 10.1002/aoc.200.
30. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes / L. Quan, H. Yin, J. Cui, et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694, № 23. – P. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
31. Millington, P.M. Phenylantimony(V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[SbPh_4][SbPh_2(ox)_2]$, $[SbPh_3(OMe)_2]ox$ and $(SbPh_4)_2ox$ / P.M. Millington, D.B. Sowerby // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1992. – V. 7. – P. 1199–1204. DOI: 10.1039/DT9920001199.
32. Термохимические свойства $Ph_4Sb(OC(O)C_{10}H_{15})$ и $Ph_3Sb(OC(O)C_{10}H_{15})_2$ / Д.В. Лякаев, А.В. Маркина, Е.В. Хабарова и др. // *Журн. физ. химии.* – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1384–1389. DOI 10.1134/S0044453718090170.

33. Синтез и строение 3,3,3-трифторпропанатов три- и тетрафенилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 10. – С. 1051–1056. DOI: 10.1134/S0044457X19100131.
34. Фторсодержащие карбоксилаты тетраарилсурьмы. Синтез и строение / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Н. Ефремов и др. // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 4. – С. 482–486. DOI: 10.31857/S0044457X20040170.
35. Синтез фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, № 3. – С. 419–420.
36. Синтез и строение пентафторбензоата тетрафенилсурьмы и нитрата тетра-*n*-толилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь и др. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 423–427.
37. Синтез и строение фторбензоатов тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бондарь, А.П. Пакузина и др. // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 356–363.
38. Синтез и строение феноксиацетата и этилмалоната тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}$, $\text{CH}_2\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$] / В.В. Шарутин, А.П. Пакузина, О.П. Задачаина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 426–431.
39. Синтез и строение 1-адамantanкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуринов, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 1636–1643.
40. Кочешков, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Кочешков, А.П. Сколдинов, Н.Н. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
41. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
42. 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.
43. 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.
44. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
45. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
46. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

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

Поступила в редакцию 23 марта 2020 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLANTIMONY PENTAFLUOROPROPIONATE $Ph_4SbOC(O)CF_2CF_3$

A.N. Efremov, efremov_an94@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylantimony pentafluoropropionate has been obtained by the substitution reaction between pentaphenylantimony and pentafluoropropionic acid and by the ligand redistribution reaction between pentaphenylantimony and triphenylantimony *bis*(pentafluoropropionate) with a yield up to 96 %. The compound has been identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. According to the X-ray diffraction data, the antimony atom has a distorted trigonal-bipyramidal coordination with the oxygen atom of the carboxylate ligand and the carbon atom of the phenyl ligand in apical positions. All fluorine atoms and the carbon atom of the CF_3 group are disordered in two positions (the ratio of the contributions of the positions to the disordered fragment is 0.58/0.42). The CSbO axial angle is $178.19(1)^\circ$; the sum of the CSbC equatorial angles is $355.78(14)^\circ$. The antimony atom is out of the $[C_3]$ equatorial plane towards the axial carbon atom at 0.254 Å. The planes of the phenyl rings are rotated around the Sb–C_e bonds so that to minimize intra- and intermolecular interactions. The average Sb–C_e bond length is 2.129(4) Å, while the Sb–C_a bond length is comparable to the equatorial bond length and has the value of 2.124(3) Å. The Sb–O distance is 2.325(3) Å, which is greater than the sum of the covalent radii of antimony and oxygen atoms (2.07 Å). A characteristic feature of all tetraarylantimony carboxylates is the presence of an intramolecular contact between the antimony atom and the carbonyl oxygen atom. This Sb...O=C distance is 3.492(5) Å, which is less than the sum of the van der Waals radii of antimony and oxygen atoms (3.70 Å). This interaction leads to an increase up to $122.67(14)^\circ$ in one of the equatorial angles located on the side of the intramolecular contact. The organization of molecules in the crystal is due to hydrogen bonds involving a carbonyl oxygen atom. These contacts structure the molecules into layers that are perpendicular to the crystallographic axis *b*. Complete tables of atom coordinates, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (No. 1850118; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: pentaphenylantimony, pentafluoropropionic acid, tetraphenylantimony carboxylate, ligand redistribution reaction, substitution reaction, X-ray diffraction analysis.

References

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2020. Cambridge.
2. Wang G.-C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Arylantimony Derivatives of Analogues of Demethylcantharimide. *J. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 689, no. 9, pp. 1631–1638. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015.
3. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rakhanskii A.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Cyanamide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 7, pp. 1371–1373. DOI: 10.1134/S1070363214070214.
4. Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J., Yu L., Song H.-B., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. Synthesis, Crystal Structures and in vitro Antitumor Activities of Some Organoantimony Arylhydroxamates. *J. Organomet. Chem.*, 2005, vol. 690, no. 1, pp. 151–156. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002.
5. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M., Swiatek-Kozłowska J., Domasevitch K.V. Spectroscopic and Crystal Structure Data of the Alkali-, Thallium (I) and Onic-salts of Dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *Polyhedron*, 2005, vol. 24, no. pp. 1007–1014.
6. Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S., Ando K., Yamamoto Y. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination. *Heteroat. Chem.*, 2011, vol. 22, no. 3–4, pp. 553–561. DOI: 10.1002/hc.20721.
7. Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S. Synthesis, Characterization and Structure of Some Arylantimony Ferrocenylacrylates. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, vol. 357, no. 7, pp. 2176–2180. DOI: 10.1016/j.ica.2003.12.012.

8. Ivanov A.V., Pakusina A.P., Ivanov M.A., Sharutin V.V., Gerasimenko A.V., Anzutkin O.N., Grobner G., Forsling W. [Synthesis, Structural and MAS NMR (^{13}C , ^{15}N) Studies of Tetraphenylantimony Complexes with N,N-Dialkyldithiocarbamate Ligands: a Phenomenon of Conformational Isomerism]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 2005, vol. 401, no. 5, pp. 643–647. (in Russ.)
9. Robertson A.P.M., Chitnis S.S., Jenkins H.A., McDonald R., Ferguson M.J., Burford N. Establishing the Coordination Chemistry of Antimony(V) Cations: Systematic Assessment of $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OTf})$ and $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OTf})_2$ as Lewis Acceptors. *Chem. – Eur. J.*, 2015, vol. 21, no. 21, pp. 7902–7913. DOI: 10.1002/chem.201406469.
10. Yang M., Pati N., Belanger-Chabot G., Hirai M., Gabbai F.P. Influence of the Catalyst Structure in the Cycloaddition of Isocyanates to Oxiranes Promoted by Tetraarylstibonium Cations. *Dalton Trans.*, 2018, vol. 47, pp. 11843–11850. DOI: 10.1039/C8DT00702K.
11. Domasevich K.V., Skopenko V.V., Kempe R., Mokhir A.A., Sieler J., Hoyer E. Tetraphenylantimony(V) 2-Isonitroso-2-(4-methylthiazolyl-2)acetamide: Synthesis, Crystal Structure, and Molecular Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1998, vol. 43, no. 2, pp. 192–195.
12. Sharutin V.V., Molokova O.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bis(tetraphenylantimony) 1,2-diphenylethanedione dioximate toluene solvate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{ONSbPh}_4 \cdot 2\text{PhCH}_3$ and Tetraphenylantimony 2-hydroxy-1,2-diphenylethano-neoximate $\text{Ph}_4\text{SbONC}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 400–405. DOI: 10.1134/S0036023613040177.
13. Ma C., Zhang Q., Sun J., Zhang R. Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Heterocyclic (S, N) Ligand. *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, no. 11, pp. 2567–2574. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.01.049.
14. Arvanitis G.M., Berardini M.E., Acton T.B., Dumas P.E. Synthesis of Two Tetraphenylantimony Complexes of Pyridine-N-oxides; Crystal Structure of Tetraphenylantimony (2-Mercaptopyridine-N-oxide). *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.*, 1993, vol. 82, no. 1–4, pp. 127–135. DOI: 10.1080/10426509308047416.
15. Dinsdale N., Jeffrey J.C., Kilby R.J., Mansell S.M., Presly O.C., Russell C.A. *Ortho*-metallation of a Phenyl Ring with Antimony(V). *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 1, pp. 418–420. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.091.
16. Perrin C.L., Kim Y.-J. Symmetry of Metal Chelates. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 17, pp. 3902–3910. DOI: 10.1021/ic000382+.
17. Pan B., Gabbai F.P. $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: An Air Stable, Lewis Acidic Stibonium Salt That Activates Strong Element-Fluorine Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 27, pp. 9564–9567. DOI: 10.1021/ja505214m.
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tri- and Tetraphenylantimony Propiolates: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S1070328414020109.
19. Domasevich K.V., Gerasimchuk N.N., Mokhir A. Organoantimony(V) Cyanoximates: Synthesis, Spectra and Crystal Structures. *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 6, pp. 1227–1237. DOI: 10.1021/ic9906048.
20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Tetraphenylantimony Aroxides Ph_4SbOAr (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{tert-Bu}-4)$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{NO}_2-4)$): Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 295–300. DOI: 10.1134/S0036023617030147.
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. New Preparation Method of Chlorotriphenylantimony Aryloxides $\text{Ph}_3\text{SbCl}(\text{OAr})$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 32–36. DOI: 10.1134/S1070328415120076.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O., Eltsov O.S. Dihydroxybenzoic Acids as Polydentate Ligands in Phenylantimony (V) Complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, 2019, vol. 494, pp. 211–215. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.029.
23. Bone S.P., Sowerby D.B. The Crystal Structures of Tetraphenylantimony Acetate and Its. *Phosphorus, Sulfur Silicon, Relat. Elem.*, 1989, vol. 45, no. 1–2, pp. 23–29. DOI: 10.1080/10426508908046072.

24. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Popov D.Yu., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nicotinate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2004, vol. 74, no. 2, pp. 207–210. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000025501.29625.ff.
25. Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C., Li W.-K. Synthesis, Characterizations and Crystal Structures of New Organoantimony(V) Complexes with Various Isomers of Fluoromethylbenzoate Ligands. *Polyhedron*, 2009, vol. 28, no. 14, pp. 2919–2926. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.065.
26. Quan L., Yin H.-D., Cui J.-C., Hong M., Wang D.-Q. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3708–3717. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040.
27. Wen L.-Y., Yin H.-D., Li W.-K., Wang D.-Q. New Organoantimony Complexes with the Isomers of Chlorophenylacetic Acid: Syntheses, Characterizations and Crystal Structures of 1D Polymeric Chain, 2D Network Structure and 3D Framework. *Inorg. Chim. Acta*, 2010, vol. 363, no. 4, pp. 676–684. DOI: 10.1016/j.ica.2009.11.022.
28. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q. Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Some Arylantimony Ferrocenecarboxylates and Crystal Structures of $C_5H_5FeC_5H_4CO_2SbPh_4$ and $(C_5H_5FeC_5H_4CO_2)_2Sb(4-CH_3C_6H_4)_3$. *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 17, no. 9, pp. 662–668. DOI: 10.1002/aoc.491.
29. Li J.-S., Ma Y.-Q., Cui J.-R., Wang R.-Q. Synthesis and *in vitro* Antitumor Activity of Some Tetraphenylantimony Derivatives of *exo*-7-Oxa-bicyclo[2,2,1]heptane(ene)-3-arylamide-2-acid. *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 15, no. 7, pp. 639–645. DOI: 10.1002/aoc.200.
30. Quan L., Yin H., Cui J., Hong M., Cui L., Yang M., Wang D. Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Tetraphenylantimony Carboxylate Derivatives Based on Different Coordination Modes. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 23, pp. 3683–3687. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041.
31. Millington P.M., Sowerby D.B. Millington, P.M. Phenylantimony(V) Oxalates: Isolation and Crystal Structures of $[SbPh_4][SbPh_2(ox)_2]$, $[SbPh_3(OMe)_2]ox$ and $(SbPh_4)_2ox$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, vol. 7, pp. 1199–1204. DOI: 10.1039/DT9920001199.
32. Lyakaev D.V., Markina A.V., Khabarova E.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermochemical Properties of $Ph_4Sb(OC(O)C_{10}H_{15})$ and $Ph_3Sb(OC(O)C_{10}H_{15})_2$. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, no. 9, pp. 1659–1633. DOI: 10.1134/S0036024418090170.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Tri- and Tetraphenylantimony 3,3,3-Trifluoropropanates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 10, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/S0036023619100139
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. Fluorine-Containing Tetraarylantimony Carboxylates: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 4, pp. 502–506. DOI: 10.1134/S0036023620040178.
35. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Synthesis of Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 3, pp. 390–391. DOI: 10.1023/A:1015439500222.
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F., Fukin G.K., Zakharov L.N. Tetraphenylantimony Pentafluorobenzoate and Tetra-*p*-Tolylantimony Nitrate: Syntheses and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2001, vol. 27, no. 6, pp. 393–397. DOI: 10.1023/A:1011335724711.
37. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Gatilov Yu.V., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Tetra- and Triarylantimony Fluorobenzoates: Synthesis and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 5, pp. 333–340. DOI: 10.1023/A:1015517216693.
38. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Zadachina O.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Phenoxyacetate and Ethylmalonate $Ph_4SbOC(O)R$ ($R = CH_2OPh$ and $CH_2C(O)OC_2H_5$). *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 6, pp. 397–402. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000030159.74150.a1.
39. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony 1-Adamantanecarboxylate and Triphenylantimony *Bis*(1-adamantanecarboxylate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 10, pp. 2131–2138. DOI: 10.1134/S1070363209100107.

Химия элементоорганических соединений

40. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., Zemlyansky N.N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut* [Methods of the Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth]. Moscow: Nauka, 1976. 483 p.
41. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998
42. 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.
43. 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.
44. Tarasevich B.N. *ИК спектры основных классов органических соединений* [IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds]. Moscow, MGU, 2012. 54 p.
45. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds]. Saint-Petersburg, SPbSFTU, 2007. 54 p.
46. Batsanov S.S. [Atomic Radiuses of the Elements]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 23 March 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ефремов, А.Н. Синтез и строение пентафторпропионата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$ / А.Н. Ефремов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 67–78. DOI: 10.14529/chem200302

FOR CITATION

Efremov A.N. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Pentafluoropropionate $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 67–78. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200302

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OS}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-2,6}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OS}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}]$

Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием пентафенилфосфора (солюват с 0,5 мол. бензола) с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами (1:1 мол) в растворе бензола при комнатной температуре синтезированы сольват 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом (1) и кислый сукцинат тетрафенилфосфония (2). Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В ИК-спектре соединений, записанном на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, имеются полосы поглощения карбонильных групп, с частотой 1637 см^{-1} . По данным РСА, проведенного на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker, кристаллографические параметры элементарной ячейки соединений: триклинная сингония, группа симметрии $P\bar{1}(1)$, $P2_12_12_1(2)$; a 10,914(6) (1), 7,762(6) (2), b 13,701(9) (1), 13,986(9) (2), c 19,661(12) (1), 22,046(14) (2) Å, α 99,53(3)° (1), 90,00° (2), β 105,226(16)° (1), 90,00° (2), γ 91,70(2)° (1), 90,00° (2), V 2789(3) (1), 2393(3) (2) Å³. Кристаллы карбоксилатов тетрафенилфосфония сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и однозарядных карбоксилатных анионов. В катионах тетрафенилфосфония валентные углы СРС составляют $107,75(10)\text{--}112,88(10)^\circ$, $106,30(10)\text{--}113,77(10)^\circ$ (1) и $107,72(17)\text{--}110,65(17)^\circ$ (2). Длины связей Р–С равны $1,783(2)\text{--}1,799(2)$ Å (1) и $1,793(4)\text{--}1,799(4)$ Å (2). Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями типа $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}\cdots\text{O}$ с участием карбоксилатных групп. В случае сольвата 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом также наблюдаются водородные связи $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}\cdots\text{O}$ с участием атома водорода сольватной молекулы растворителя.

Ключевые слова: пентафенилфосфор, 2,6-дигидроксibenзойная кислота, янтарная кислота, карбоксилаты, тетрафенилфосфоний, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В литературе описаны методы получения и особенности строения органических соединений пентавалентного фосфора [1–10]. Значительно меньше изучена реакционная способность таких соединений. Например, описаны реакции пентафенилфосфора со спиртами, оксидами неметаллов и кислотами, протекающие с отщеплением фенильного лиганда от атома фосфора [10–13]. Кроме того, описаны способы получения карбоксилатов тетрафенилфосфония взаимодействием галогенидов тетрафенилфосфония с различными кислотами [13, 14] либо с солями кислот [15, 16]. Цианоформиат тетрафенилфосфония был получен при обработке углекислым газом концентрированного раствора $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ [17]. Изучены комплексы, в составе которых кроме катионов тетрафенилфосфония присутствуют карбоксилат-анионы, содержащие атомы переходных металлов [18–20]. На примере реакции трифторацетата трифенилфосфония с производным хинона осуществлен синтез карбоксилата 2,5,3,6-замещенного фенил(трифенил)фосфония [21].

Показано, что продуктами реакции пентафенилфосфора с 2-метоксибензойной и 2-нитробензойной кислотами являются карбоксилаты тетрафенилфосфония, представляющие собой комплексы ионного типа с тетрафенилфосфониевыми катионами и карбоксилат-анионами [22]. Полифункциональные карбоновые кислоты реагируют с солями фосфония не всегда однозначно. Так, при наличии сульфогруппы в составе карбоновой кислоты ожидаемо карбоксильная группа не принимает участия в реакции [12, 23]. Однако продуктом взаимодействия бромида тетрафенилфосфония с оксалатом серебра в мольном соотношении 2:1 является гидрооксалат тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{HC}_2\text{O}_4]^-$, который, по мнению авторов, образуется в результате гидролиза оксалата тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^{2+}[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [16]. 2-

Химия элементоорганических соединений

гидроксиизофталева кислота реагирует с бромидом тетрафенилфосфония как замещенный фенол, образуя фенолят тетрафенилфосфония [14].

Экспериментальная часть

Синтез сольвата 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония с бензолом (1). Смесь из 0,20 г (0,44 ммоль) пентафенилфосфора и 0,13 г (0,44 ммоль) 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в 5 мл бензола помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выход 0,212 г (91 %), т. пл. 162–163 °С бесцветных кристаллов. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3559, 3494, 3417, 3232, 1637, 1622, 741, 625, 420, 417. Найдено, %: С 76,75; Н 5,40. Для $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2$ вычислено, %: С 76,82; Н 5,31.

Синтез кислого сукцината тетрафенилфосфония (2). Получен из пентафенилфосфора и янтарной кислоты аналогично. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выход 0,28 г (78 %) бесцветных кристаллов, т. пл. 189 °С (с разложением). ИК-спектр 3553, 3476, 3416, 3237, 2368, 1739, 1637, 1617, 729, 695, 625, 439, 418. Найдено, %: С 73,53; Н 5,62. Для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ вычислено, %: С 73,67; Н 5,67.

ИК-спектр соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** осуществлен с использованием автоматического четырехкружного дифрактометра D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программы SMART SAINT-Plus [24]. Определение и уточнение структуры кристаллов выполнено с помощью программ SHELX/PC [25] и OLEX2 [26]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*.

Кристаллы соединения **1** бесцветные, призматические, триклинные, $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2$, M 1063,07 г/моль; a 10,914(6), b 13,701(9), c 19,661(12) \AA , α 99,53(3)°, β 105,226(16)°, γ 91,70(2)°, V 2789(3) \AA^3 , $\rho_{\text{выч}}$ 1,266 г/см³, Z 2, пространственная группа $P\bar{1}$. Измерено всего 176760 отражений, 17093 независимых отражений, μ 0,136 мм^{-1} . Окончательные значения факторов расходимости: R_1 0,1550 и wR_2 0,1697 (по всем рефлексам), R_1 0,0685 и wR_2 0,1382 (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Кристаллы соединения **2** бесцветные, призматические, ромбические, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$, M 456,45 г/моль; a 7,762(6), b 13,986(9), c 22,046(14) \AA , α 90,00°, β 90,00°, γ 90,00°, V 2393(3) \AA^3 , $\rho_{\text{выч}}$ 1,267 г/см³, Z 4, пространственная группа $P2_12_12_1$. Измерено всего 71111 отражений, 4760 независимых отражений, μ 0,147 мм^{-1} . Окончательные значения факторов расходимости: R_1 0,0937 и wR_2 0,1463 (по всем рефлексам), R_1 0,0737 и wR_2 0,1391 (по рефлексам $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Основные длины связей и валентные углы соединений **1** и **2** приведены в таблице.

Таблица

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре соединения **1**

Связь	d , \AA	Угол	ω , град.
1			
P(1)–C(1)	1,794(2)	C(1)P(1)C(21)	108,56(9)
P(1)–C(11)	1,789(2)	C(11)P(1)C(1)	107,97(9)
P(1)–C(31)	1,787(2)	C(11)P(1)C(21)	111,30(10)
P(1)–C(21)	1,795(2)	C(31)P(1)C(1)	112,88(10)
P(2)–C(51)	1,796(2)	C(31)P(1)C(11)	108,41(10)
P(2)–C(41)	1,795(2)	C(31)P(1)C(21)	107,75(10)
P(2)–C(61)	1,799(2)	C(51)P(2)C(61)	109,09(11)
P(2)–C(71)	1,783(2)	C(41)P(2)C(51)	107,23(11)
C(87)–O(1)	1,251(3)	C(41)P(2)C(61)	113,77(10)
C(97)–O(2)	1,253(3)	C(71)P(2)C(51)	110,28(11)
C(97)–O(5)	1,253(3)	C(71)P(2)C(41)	110,18(10)
C(97)–O(6)	1,258(4)	C(71)P(2)C(61)	106,30(10)
		O(5)C(97)O(6)	125,2(3)
		O(1)C(87)O(2)	124,5(2)

Окончание таблицы

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
2			
P(1)–C(1)	1,793(4)	C(1)P(1)C(37)	110,29(16)
P(1)–C(37)	1,797(4)	C(1)P(1)C(11)	110,07(17)
P(1)–C(11)	1,797(4)	C(1)P(1)C(21)	107,96(18)
P(1)–C(21)	1,799(4)	C(1)P(1)C(21)	110,10(18)
C(41)–O(1)	1,207(5)	C(37)P(1)C(11)	107,72(17)
C(41)–O(2)	1,275(5)	C(37)P(1)C(21)	110,65(17)
C(44)–O(3)	1,191(6)		
C(44)–O(4)	1,269(6)		

Обсуждение результатов

Нами установлено, что дефенилирование пентафенилфосфора эквимольным количеством 2,6-дигидроксibenзойной кислоты в бензоле приводит к количественному образованию 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония (**1**), который представлял собой бесцветные кристаллы, растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране, выделенные из реакционной смеси с выходом 91 %.



Отметим, что проведение указанной реакции с избыточным количеством пентафенилфосфора не приводило к замещению атомов водорода в гидроксильных группах.

Взаимодействие пентафенилфосфора с янтарной кислотой при мольном соотношении 1:1 приводит к образованию кислого сукцината тетрафенилфосфония (**2**):



Ранее было показано, что взаимодействие эквимольных количеств фталевой кислоты или малеиновой кислоты с пентафенилфосфором в растворе бензола приводит к образованию кислых карбоксилатов тетрафенилфосфония [12], однако взаимодействие избыточного количества пентафенилфосфора с тетрафторфталевой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп и образованием тетрафторфталата *bis*(тетрафенилфосфония) [22].

В ИК-спектре соединений имеются полосы поглощения карбонильных групп, с частотой 1637 см⁻¹, смещенные в более низкочастотную область по сравнению со справочным значением [27].

По данным рентгеноструктурного анализа, карбоксилаты тетрафенилфосфония **1,2** являются соединениями ионного типа, причем соединение **1** кристаллизовалось из бензола в виде сольвата (рис. 1, 2).

В кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых ионных пар 2,6-дигидроксibenзоата тетрафенилфосфония. Катионы тетрафенилфосфония в структурах **1** и **2** находятся в малоискаженной тетраэдрической конфигурации. Валентные углы CPC изменяются в интервалах 107,75(10)–112,88(10)°, 106,30(10)–113,77(10)° (**1**), 107,72(17)–110,65(17)° (**2**). Расстояния P–C составляют 1,783(2)–1,799(2) Å (**1**), 1,793(4)–1,799(4) Å (**2**).

В карбоксильных группах анионов соединения **1** длины связей C–O практически выровнены: C(87)–O(1) 1,251(3), C(87)–O(2) 1,253(3); C(97)–O(6) 1,258(4), C(97)–O(5) 1,253(3) Å, и короче связей C(82)–O(4), C(86)–O(3) (1,348(3), 1,344(3) Å); C(92)–O(7), C(96)–O(8) (1,354(3), 1,343(3) Å) в гидроксильных группах, что свидетельствует о различной кратности этих связей. Валентные углы ОСО составляют 124,5(2)° и 125,2(3)°. 2,6-Дигидроксibenзоат-анионы имеют практически плоское строение, поскольку углы между плоскостями карбоксильных групп и бензольных колец составляют 2,13° и 1,38° соответственно. *Орто*-расположение гидроксильных групп по отношению к карбоксильной обуславливает образование в анионах внутримолекулярных водородных связей: O(1)⋯H(3)–O(3) (расстояния O(1)⋯O(3) 2,485(3) Å, O(1)⋯H(3) 1,75 Å, H(3)–O(3) 0,82 Å, угол O(1)H(3)O(3) 149,2°), O(2)⋯H(4)–O(4) (расстояния O(2)⋯O(4) 2,478(3) Å, O(2)⋯H(4) 1,74 Å, H(4)–O(4) 0,82 Å, угол O(2)H(4)O(4) 149,1°) и O(5)⋯H(7)–O(7) (расстояния O(5)⋯O(7) 2,495(4) Å, O(5)⋯H(7) 1,78 Å, H(7)–O(7) 0,82 Å, угол O(5)H(7)O(7) 144,3°), O(6)⋯H(8)–O(8) (расстояния O(6)⋯O(8) 2,455(3) Å, O(6)⋯H(8) 1,73 Å, H(8)–O(8) 0,82 Å, угол O(6)H(8)O(8) 143,8°).

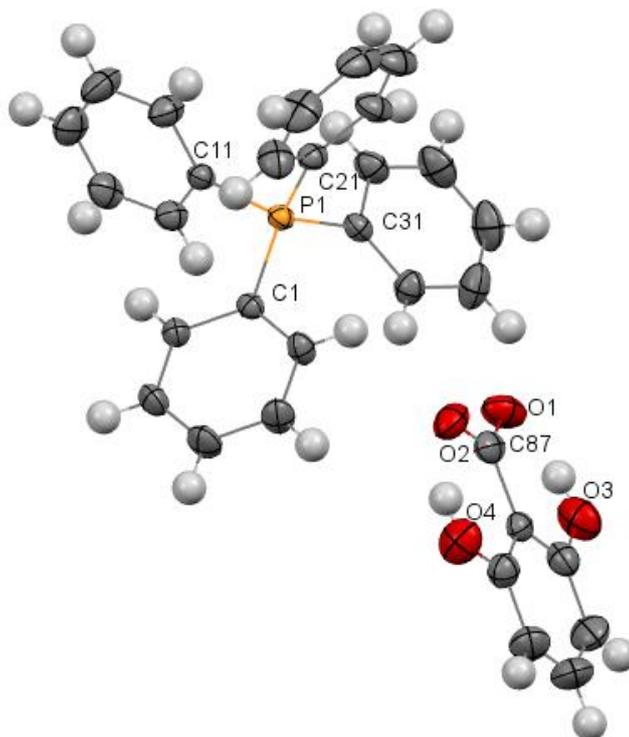


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 1

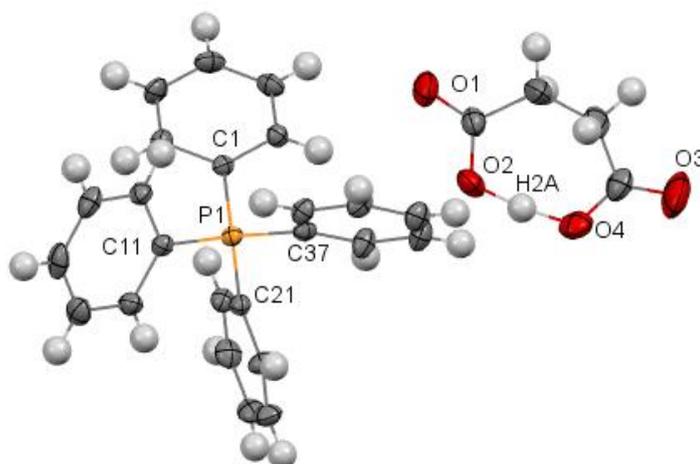


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 2

Анион соединения 2 представляет собой семичленный цикл $[C(4)O(2)H]$, образованный за счет внутримолекулярной водородной связи $O(2)-H(2)\cdots O(4)$, при этом расстояния $O-H$ примерно одинаковы (1,18 и 1,22 Å соответственно). В карбоксильных группах связи $C-O$ неравнозначны: $C(41)-O(1)$ 1,207(5), $C(41)-O(2)$ 1,275(5) Å и $C(44)-O(3)$ 1,191(6), $C(44)-O(4)$ 1,269(6) Å. Углы OSO равны $121,9(4)^\circ$ и $122,8(6)^\circ$.

Катионы и анионы соединения 1 связаны между собой водородными связями типа $C_{Ph}-H\cdots O$ (2,42–2,69 Å) с участием водородов при углеродах катиона тетрафенилфосфония и атомов кислорода карбоксилатных групп (рис. 3). Такой же тип связывания наблюдается в кристалле 2 (расстояния $C_{Ph}-H\cdots O$ составляют 2,43–2,69 Å (рис. 4)

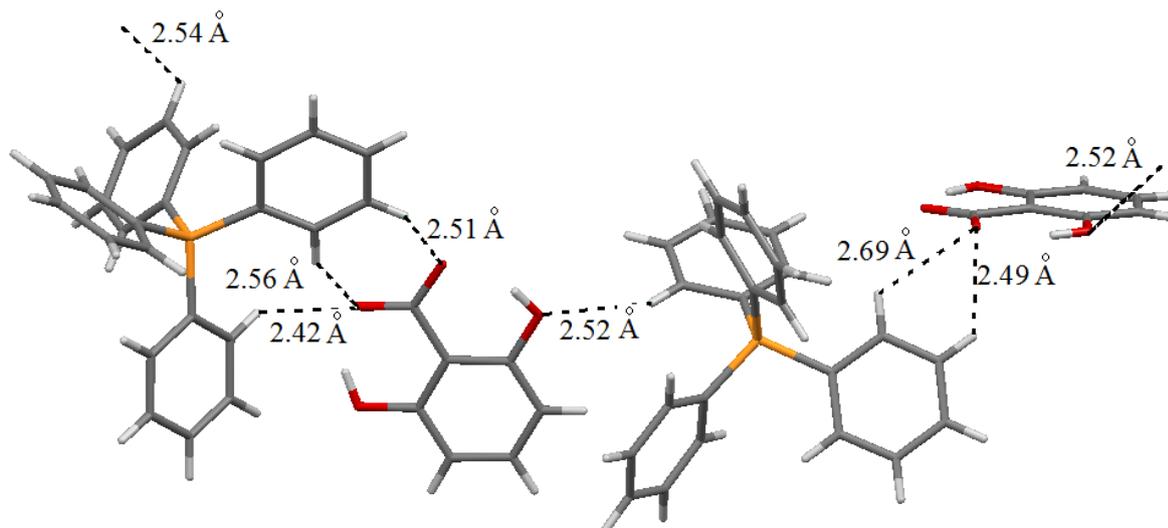


Рис. 3. Межионные контакты в кристалле соединения 1

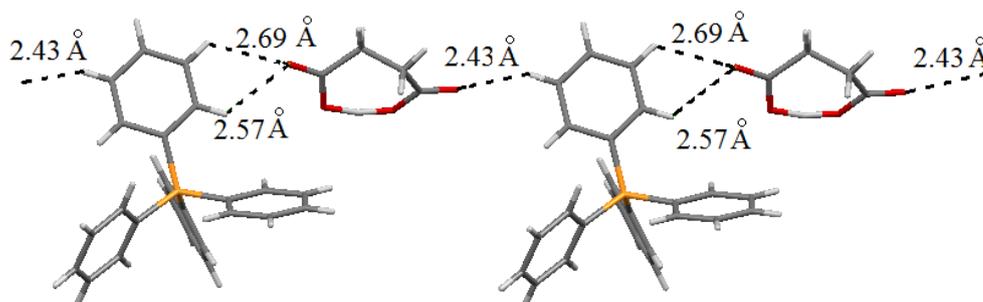


Рис. 4. Межионные контакты в кристалле соединения 2

Вывод

Дефенилированием пентафенилфосфора эквимольным количеством 2,6-дигидроксибензойной и янтарной кислот в бензоле синтезированы сольват 2,6-дигидроксибензоата тетрафенилфосфония с бензолом (1) и кислый сукцинат тетрафенилфосфония (2), соответственно. Строение карбоксилатов тетрафенилфосфония установлено с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Благодарности

Выражаем благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90061.

Литература

1. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus / P.J. Wheatley // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules / W.-Ch. Chen, W.-Ch. Shih, T. Jurca et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-

biphenylene)-spiroposphoranes / D.W. Allen, L.A. March, I.W. Nowell et al. // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 1983. – Bd. 38. – P. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.

4. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate / N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.

5. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g

6. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles / J. Ruiz, F. Marquínez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.

7. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of $P(C_6H_5)_5 \cdot 0.5THF$ / G. Muller, U. J. Bildmann // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 2004. – Bd. 59, № 11–12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207. DOI: 10.1021/ic50214a011.

8. Day, R.O. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of *Bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – P. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.

9. A Facile Access to $\lambda^5, 3\lambda^5$ -Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.

10. Термолиз пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев и др. // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.

11. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.

12. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89. DOI: org/10.1134/S1070363209010125.

13. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate / G.-D. Yang, J.-C. Dai, W.-S. Wu et al. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – V. E63. – P. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.

14. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization / S. Bawa, M.L. Cole, P. Dubois et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – P. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.

15. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes With the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands / A.R. Paital, J. Zhan, R. Kim et al. // *Polyhedron.* – 2013. – V. 64. – P. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.

16. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate / P.A.W. Dean, D.C. Craig, M.L. Scudder et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64. – P. o243. DOI: 10.1107/S160053680706463X

17. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion / L.J. Murphy, K.N. Robertson, S.G. Harroun et al. // *Science.* – 2014. – V. 344. – P. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.

18. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to N-Hydroxyiminodipropionic Acid / S.M. Harben, P.D. Smith, R.L. Beddoes et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – № 16. – P. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.

19. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine / M. Chatterjee, B. Achari, S. Das et al. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.

20. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc-Terephthalate Polymeric Networks / Y.-X. Lian, G.-D. Yang, Z.-Y. Fu et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.

21. Взаимодействие 1,4-бензохинонов с Р-Н-фосфониевыми солями / Н.Р. Хасиятуллина, А.М. Вазыхова, Ю.К. Воронина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 9. – С. 1451–1457. DOI: 10.1134/S1070363217090079.

22. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // Журн. общ. химии. – 2018. – Т. 88, № 8. – С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.

23. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, E.E. Castellano et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.

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

25. 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.

26. OLEX2: a 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.

27. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

Губанова Юлия Олеговна – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ulchik_7757@mail.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Поступила в редакцию 3 июня 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200303

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TETRAPHENYLPHOSPHONIUM CARBOXYLATES [Ph₄P][OC(O)C₆H₃(OH)_{2-2,6}], [Ph₄P][OC(O)CH₂CH₂C(O)OH]

Yu.O. Gubanova, ulchik_7757@mail.ru

O.K. Sharutina, sharutinaok@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Tetraphenylantimony 2,6-dihydroxybenzoate benzene solvate (**1**) and hydrogen succinate (**2**) were obtained by the interaction between pentaphenylphosphorus (0.5 mol benzene solvate) with dihydroxybenzoic and succinic acids at room temperature in benzene solution. The compounds have been characterized by IR-spectroscopy and X-ray analysis. The absorption bands of the carbonyl groups are present in the IR-spectra, recorded on a Shimadzu IRAffinity-1SIR-Fourier spectrometer in the 4000–400 cm⁻¹ area in KBr pellets, at the 1637 cm⁻¹ frequency. According to the X-ray analysis, carried out on a D8 QUEST Bruker diffractometer, the compound unit cell parameters are: triclinic syngony, $P\bar{1}$ (**1**), $P2_12_12_1$ (**2**) symmetry group; a 10.914(6) (**1**), 7.762(6) (**2**), b 13.701(9) (**1**), 13.986(9) (**2**), c 19.661(12) (**1**), 22.046(14) (**2**) Å, α 99.53(3)° (**1**), 90.00° (**2**), β 105.226(16)° (**1**), 90.00° (**2**), γ 91.70(2)° (**1**), 90.00° (**2**), V 2789(3) (**1**), 2393(3) (**2**) Å³. The crystals of tetraphenylphosphonium carboxylates consist of the tetrahedral tetraphenylphosphonium cations and single-charged carboxylate anions. The valence angles in tetraphenylphosphonium cations equal 107.75(10)–112.88(10)°, 106.30(10)–113.77(10)° (**1**) and 107.72(17)–110.65(17)° (**2**). The P–C distances equal 1.783(2)–1.799(2) Å (**1**) and 1.793(4)–1.799(4) Å (**2**). The structural organization of the crystals is due to the weak interionic C_{ph}–H⁺···O-type hydrogen bonds with the involvement of the carboxylate groups. In the case of tetraphenylphosphonium

2,6-dihydroxybenzoate benzene solvate the $C_{Ph}-H\cdots O$ hydrogen bonds with the involvement of the hydrogen atom of the benzene solvating molecule are also observed.

Keywords: pentaphenylphosphorus, 2,6-dihydroxybenzoic acid, succinic acid, carboxylates, tetraphenylphosphonium, X-ray analysis.

References

1. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus. *J. Chem. Soc.*, 1964, pp. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Chen W.-Ch., Shih W.-Ch., Jurca T., Zhao L., Andrada D.M., Peng Ch.-J., Chang Ch.-Ch., Liu Sh., Wang Yi-P., Wen Yuh-Sh., Yap G. P. A., Hsu Ch.-P., Frenking G., Ong T.-G. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 36, pp. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. Allen D.W., March L.A., Nowell I.W., Tebby J.C. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)*bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl *bis*(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranes. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 1983, bd. 38, pp. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.
4. Barnes N.A., Godfrey S.M., Halton R.T.A., Law S., Pritchard R.G. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, pp. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
5. Monkowius U., Mitzel N. W., Schier A., Schmidbaur H. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
6. Ruiz J., Marquínez F., Riera V., Vivanco M., García-Granda S., Díaz M. R. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, no. 17, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of $P(C_6H_5)_5 \cdot 0.5$ THF. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
8. Day R.O., Husebye S., Holmes R.R. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of *Bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, no. 12, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
9. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Hampel F. A Facile Access to $\lambda^5,3\lambda^5$ -Benzodiphospholes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, no. 18, pp. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A. [Pentaphenylantimony Thermolysis in the Presence of Carbon Dioxide]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
11. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.C., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 1, pp. 78–87. DOI: org/10.1134/S1070363209010125.
13. Yang G.-D., Dai J.-C., Wu W.-S., Lib H.-P., Liub G.-X. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Onlin.*, 2007, vol. E63, pp. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.
14. Bawa S., Cole M.L., Dubois P., Lalancette R.A., Thompson H.W. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, vol. 60, pp. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.
15. Paital A.R., Zhan J., Kim R., Kampf J., Collins P., Coucouvanis D. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes with the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands. *Polyhedron*, 2013, vol. 64, pp. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.
16. Dean P.A.W., Craig D.C., Scudder M.L., Dance I.G. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, o243 p. DOI: 10.1107/S160053680706463X.

17. Murphy L.J., Robertson K.N., Harroun S.G., Brosseau Ch.L., Werner-Zwanziger U., Moilanen J., Tuononen H.M., Clyburne J.A.C. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion. *Science*, 2014, vol. 344, pp. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.
18. Harben S.M., Smith P.D., Beddoes R.L., Collison C.D. Garner. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to N-Hydroxyiminodipropionic Acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, no. 16, pp. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.
19. Chatterjee M., Achari B., Das S., Banerjee R., Chakrabarti Ch., Dattagupta J.K., Banerjee S. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine. *Inorg. Chem.*, 1998, vol. 37, pp. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.
20. Lian Y.-X., Yang G.-D., Fu Z.-Y., Wang X.-Li, Liu Li, Dai J.-C. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, vol. 362, pp. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.
21. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Voronina Yu.K., Mironov V.F. Reaction of 1,4-Benzoquinones with Ph-Phosphonium Salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 1934–1940. DOI: 10.1134/S1070363217090079.
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanova Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Carboxylates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 8, pp. 1629–1634. DOI: 10.1134/S1070363218080133.
23. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Carlos S., Piro O.E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
24. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
25. 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.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
27. Tarasevich B.N. *Ik-spektry Osnovnykh Klassov Organicheskikh Soedineniy. Spravochnye Materialy*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012, 55 p.

Received 3 June 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Губанова, Ю.О. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфония [Ph₄P][OC(O)C₆H₃(OH)_{2-2,6}], [Ph₄P][OC(O)CH₂CH₂C(O)OH] / Ю.О. Губанова, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 79–87. DOI: 10.14529/chem200303

FOR CITATION

Gubanova Yu.O., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Carboxylates [Ph₄P][OC(O)C₆H₃(OH)_{2-2,6}], [Ph₄P][OC(O)CH₂CH₂C(O)OH]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 79–87. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200303

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТА БЕНЗОАТА ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Рыбакова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Особый интерес к изучению особенностей строения аддуктов карбоксилатов тетрафенилфосфора связан с тем, что они ранее не описаны в литературе. Нами впервые представлены данные о синтезе и особенностях строения аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**) на основе данных рентгеноструктурного анализа. Аддукт **1** был получен нами взаимодействием пентафенилфосфора с бензойной кислотой в мольном соотношении 1:2 в бензоле. Кристаллы бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления хорошо растворимы в ароматических углеводородах и полярных растворителях. В ИК-спектре аддукта **1** колебания групп P-Ph наблюдаются в виде интенсивной полосы с частотой поглощения 1438 см^{-1} . Полосы средней интенсивности при 995 и 1024 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей (P-Ph). По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа кристаллографически независимых ионных пар и два типа сольватной молекулы бензойной кислоты. Катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию. Валентные углы СРС составляют $106,28(16)–112,56(17)^\circ$ (**1a**), $106,15(16)–112,03(17)^\circ$ (**1b**). Расстояния P–C равны $1,782(3)–1,800(4)\text{ \AA}$ (**1a**), $1,784(4)–1,794(3)\text{ \AA}$ (**1b**). Связи C–O в карбоксилат-анионах составляют: C(107)–O(5) $1,250(5)\text{ \AA}$ и C(107)–O(6) $1,227(5)\text{ \AA}$ (**1a**), C(87)–O(1) $1,297(5)\text{ \AA}$ и C(87)–O(2) $1,216(4)\text{ \AA}$ (**1b**). Валентные углы в анионах O(6)C(107)O(5) (**1a**) и O(2)C(87)O(1) (**1b**) равны $125,9(4)$, $123,6(4)^\circ$ соответственно. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты находятся в полостях между катионами тетрафенилфосфония. При этом их карбоксильные группы направлены к COO^- группам карбоксилат-анионов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Ключевые слова: пентафенилфосфор, бензойная кислота, бензоат тетрафенилфосфора, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Некоторые методы получения и особенности строения органических соединений пятивалентного фосфора известны и описаны в литературе [1–10]. Значительно меньше данных о реакционной способности таких соединений. В частности, в литературе имеются сведения о реакциях пентафенилфосфора с такими соединениями, как спирты, оксиды неметаллов и кислоты, приводящие к отщеплению фенильных лигандов от атома фосфора [10–12]. Кроме того, описаны способы получения карбоксилатов тетрафенилфосфония взаимодействием галогенидов тетрафенилфосфония с различными кислотами [13, 14] либо с солями кислот [15, 16]. Цианоформиат тетрафенилфосфония был получен при обработке углекислым газом концентрированного раствора $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ [17]. Изучены комплексы, в состав которых кроме катионов тетрафенилфосфония входят карбоксилат-анионы, содержащие атомы переходных металлов [18–20]. На примере реакции трифторацетата трифенилфосфония с производным хинона осуществлен синтез карбоксилата 2,5,3,6-замещенного фенил(трифенил)фосфония [21]. Следует отметить, что полифункциональные карбоновые кислоты реагируют с солями фосфония не всегда однозначно. Так, при наличии сульфогруппы в составе карбоновой кислоты ожидаемо карбоксильная группа не принимает участия в реакции [12, 22]. Однако продуктом взаимодействия бромида тетрафенилфосфония с оксалатом серебра в мольном соотношении 2:1 является гидрооксалат тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{HC}_2\text{O}_4]^-$, который, по мнению авторов, образуется в результате гидролиза оксалата тетрафенил-

фосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ [16]. 2-Гидроксиизофталевая кислота реагирует с бромидом тетрафенилфосфония как замещенный фенол, образуя фенолят тетрафенилфосфония [14]. Пентафенилфосфор реагирует с 2,6-дигидроксибензойной и янтарной кислотами (мольное соотношение 2:1 и 1:1) в растворе ароматического углеводорода (бензол или толуол, запаянная ампула, 0,5 часа, 60 °С) с образованием карбоксилатов тетрафенилфосфония в форме сольватов с растворителем $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{2-2,6}] \cdot \text{PhH}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2]_2 \cdot \text{ToIH}$ [23]; его же реакция с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой в растворе бензола приводит к синтезу 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония [24].

В настоящей работе изучена реакция пентафенилфосфора с бензойной кислотой (мольное соотношение 1:2) и установлено строение выделенного аддукта $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{OC}(\text{O})\text{Ph}] \cdot \text{HOC}(\text{O})\text{Ph}$ (**1**)

Смесь 200 мг (0,48 ммоль) пентафенилфосфора и 117 мг (0,96 ммоль) бензойной кислоты в 3 мл бензола нагревали в запаянной ампуле на водяной бане при 80 °С в течение часа. После охлаждения к смеси прибавляли 0,5 мл октана и концентрировали раствор до объема 0,5 мл. Выпавшие бледно-желтые кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Получили 430 мг (92 %) соединения **1** с т. пл. 135 °С.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3502, 3475, 3448, 3427, 3080, 3059, 2956, 2924, 2852, 1703, 1691, 1598, 1585, 1550, 1483, 1438, 1367, 1315, 1276, 1193, 1166, 1109, 1064, 1024, 995, 935, 854, 817, 790, 761, 752, 719, 692, 659, 615, 528, 501, 435, 418.

Найдено, %: С 78,32; Н 5,50. $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{O}_8\text{P}_2$. Вычислено, %: С 78,34; Н 5,36.

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

Элементный анализ на С, Н проведен на Carlo-Erba1106.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла соединения **1** проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α -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 [25]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [26], OLEX2 [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1

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

Параметр	1
<i>M</i>	1165,20
Сингония	triclinic
Пр. группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,771(8)
<i>b</i> , Å	15,461(17)
<i>c</i> , Å	21,700(19)
α , град.	81,42(4)
β , град.	81,34(3)
γ , град.	74,07(4)
<i>V</i> , Å ³	3096(5)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,250
μ , мм ⁻¹	0,129

$F(000)$	1224,0
Размер кристалла, мм	0,6 × 0,12 × 0,06
Область сбора данных по 2 θ , град.	5,74 to 49,5
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
Измерено отражений	56155
Независимых отражений	10540 [$R_{int} = 0,1040$, $R_{sigma} = 0,0737$]
Переменных уточнения	10540/0/783
$GOOF$	1,044
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0691$, $wR_2 = 0,1215$
R -факторы по все отражениям	$R_1 = 0,1333$, $wR_2 = 0,1431$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,29/-0,33

Таблица 2

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1 и 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1a			
P(1)–C(31)	1,791(4)	C(21)P(1)C(1)	112,56(17)
P(1)–C(11)	1,798(4)	C(21)P(1)C(11)	110,72(16)
P(1)–C(21)	1,800(4)	C(11)P(1)C(1)	106,79(16)
P(1)–C(1)	1,782(3)	C(31)P(1)C(1)	109,63(16)
C(107)–O(5)	1,250(5)	C(31)P(1)C(21)	106,28(16)
C(107)–O(6)	1,227(5)	C(31)P(1)C(11)	110,91(17)
		O(6)C(107)O(5)	125,9(4)
1b			
P(2)–C(41)	1,794(3)	C(51)P(2)C(61)	112,03(17)
P(2)–C(71)	1,786(4)	C(41)P(2)C(51)	106,15(16)
P(2)–C(51)	1,784(4)	C(41)P(2)C(61)	110,39(16)
P(2)–C(61)	1,785(4)	C(41)P(2)C(71)	110,23(17)
C(87)–O(1)	1,297(5)	C(71)P(2)C(51)	111,82(17)
C(87)–O(2)	1,216(4)	C(71)P(2)C(61)	106,29(16)
		O(2)C(87)O(1)	123,6(4)

Обсуждение результатов

Обсуждение особенностей строения многих органических соединений фосфора, а также сурьмы и висмута, встречается в ряде работ [10–12, 28–34]. Весьма интересно строение аддуктов $Ph_4SbX \cdot HX$, полученных взаимодействием пентафенилсурьмы с уксусной или азотной кислотами (молярное соотношение 1:2) в бензоле [35, 36]. Об особенностях строения аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой сообщалось в работе [37], однако о синтезе и особенностях строения аддуктов карбоксилатов тетрафенилфосфора с карбоновой кислотой ранее не сообщалось.

Аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой был получен из пентафенилфосфора и бензойной кислоты (молярное соотношение 1:2) в бензоле:



Соединение **1** представляет собой кристаллы бледно-желтого цвета с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных растворителях. Строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектре аддукта **1** колебания групп P-Ph наблюдаются в виде интенсивной полосы с частотой поглощения 1438 см⁻¹. Полосы средней интенсивности при 995 и 1024 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей (P-Ph). Интенсивные полосы поглощения при

1692 и 1703 cm^{-1} характеризуют валентные колебания карбонильной группы. ИК-спектр также содержит характерные полосы валентных колебаний ароматического углеродного скелета фенольных лигандов: 1585, 1550, 1483 cm^{-1} . Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ соответствует полоса поглощения средней интенсивности при 3059 cm^{-1} , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полосы при 719 и 692 cm^{-1} .

По данным РСА, в кристалле присутствуют два типа (*a* и *b*) кристаллографически независимых ионных пар и два типа сольватной молекулы бензойной кислоты. Катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1). Валентные углы CPC изменяются в интервалах 106,28(16)°–112,56(17)° (**1a**), 106,15(16)°–112,03(17)° (**1b**). Расстояния $\text{P}-\text{C}$ равны 1,782(3)–1,800(4) Å (**1a**), 1,784(4)–1,794(3) Å (**1b**).

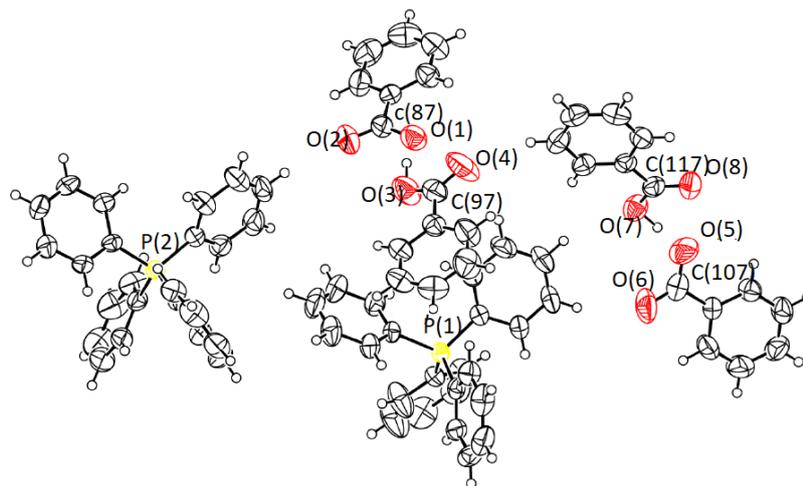


Рис. 1. Строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой (**1**) (атомы водорода не указаны)

В карбоксилат-анионах связи $\text{C}-\text{O}$ практически выравнены и составляют: $\text{C}(107)-\text{O}(5)$ 1,250(5) Å и $\text{C}(107)-\text{O}(6)$ 1,227(5) Å (**1a**), $\text{C}(87)-\text{O}(1)$ 1,297(5) Å и $\text{C}(87)-\text{O}(2)$ 1,216(4) Å (**1b**). Валентные углы при карбоксильных атомах углерода в анионах $\text{O}(6)\text{C}(107)\text{O}(5)$ (**1a**) и $\text{O}(2)\text{C}(87)\text{O}(1)$ (**1b**) равны 125,9(4)° и 123,6(4)°, соответственно.

Упаковка молекул в проекции вдоль оси *a* представлена на рис. 2. Следует отметить, что сольватные молекулы бензойной кислоты располагаются в полостях между катионами тетрафенилфосфония. При этом их карбоксильные группы ориентированы к COO^- группам карбоксилат-анионов.

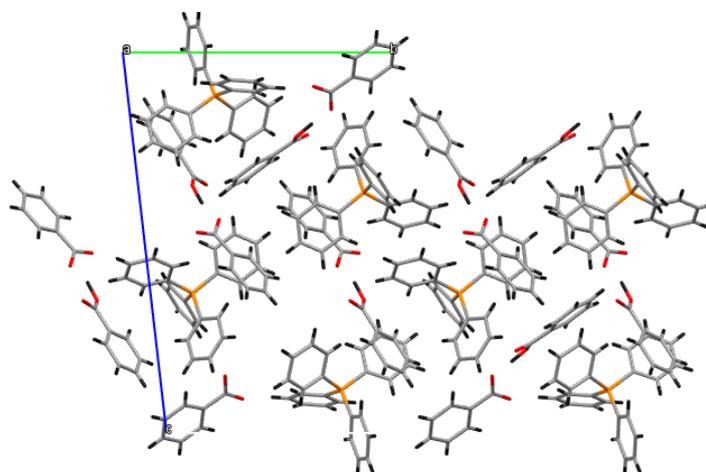


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения **1** (вдоль оси *a*)

Формирование кристаллической структуры обусловлено в основном множественными короткими контактами $H\cdots O$ с участием кислорода карбоксилатных групп и карбоксильных групп сольватной молекулы бензойной кислоты (рис. 3). Внутри ионных пар наблюдаются короткие контакты $C\cdots H$ с участием водородов фенильных заместителей и карбоксилатных атомов углерода. Кроме того, организация в кристалле обусловлена короткими контактами $O\cdots O$ и $O\cdots C$ с участием кислорода бензоат-иона и атомов кислорода и углерода карбоксильной группы бензойной кислоты.

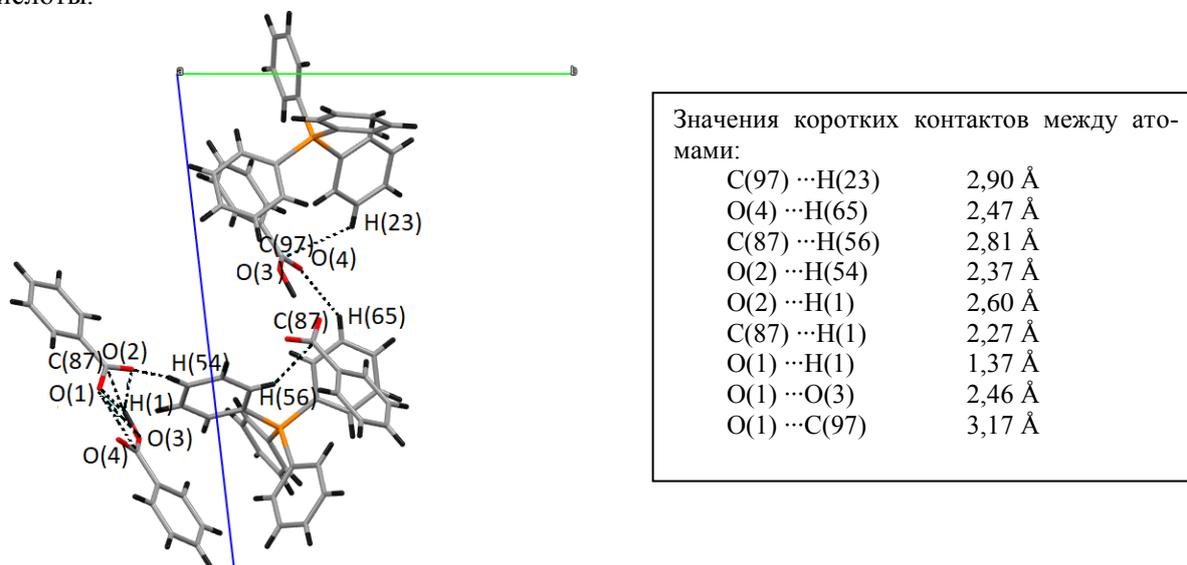


Рис. 3. Короткие контакты в кристалле аддукта 1 (показаны в проекции вдоль оси а)

Выводы

Таким образом, в настоящей работе по реакции пентафенилфосфора с бензойной кислотой в бензоле получен с высоким выходом и структурно охарактеризован аддукт бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой. Формирование пространственной структуры кристаллов обусловлено образованием водородных связей с участием карбонильных атомов кислорода и водородов фенильных колец, при этом ионные пары в кристалле образуют слои, разделенные между собой сольватными молекулами бензойной кислоты.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Литература

1. Wheatley, P.J. The Crystal and Molecular Structure of Pentaphenylphosphorus / P.J. Wheatley // Chem. Soc. – 1964. – P. 2206–2222. DOI: 10.1039/JR9640002206.
2. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules / W.-Ch. Chen, W.-Ch. Shih, T. Jurca et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16. An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)*bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl *bis*(2,2'-biphenylene)-spiroposphoranones / D.W. Allen, L.A. March, I.W. Nowell et al. // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. – 1983. – Bd. 38. – P. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.
4. Formation of a Dicyanotriorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate / N.A. Barnes, S.M. Godfrey, R.T.A. Halton et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
5. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranones / U. Monkowius, N.W. Mitzel, A. Schier et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.

6. Diphosphanylketenimines: New Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles / J. Ruiz, F. Marquínez, V. Riera et al. // *Chem.-Eur. J.* – 2002. – V. 8. – P. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅·0.5 THF / G. Muller, U. J. Bildmann // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* – 2004. – Bd. 59, № 11–12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
8. Day, R.O. Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of *Bis*(2,2'-biphenylene)phosphorane / R.O. Day, S. Husebye, R.R. Holmes // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – P. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.
9. A Facile Access to λ 5,3 λ 5-Benzodiphospholes / H.J. Bestmann, H.P. Oechsner, C. Egerer-Sieber et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – P. 2017–2020. DOI: 10.1002/anie.199520171.
10. Термолит пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев и др. // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.
11. Alkyloxy- and Silyloxy-Derivatives of PV and SbV / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organometal. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурина, О.К. Шарутина, Е.А. Бояркина // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79. – С. 80–89.
13. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate / G.-D. Yang, J.-C. Dai, W.-S. Wu et al. // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – V. E63. – P. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.
14. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization / S. Bawa, M.L. Cole, P. Dubois et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – P. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.
15. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes With the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands / A.R. Paital, J. Zhan, R. Kim et al. // *Polyhedron.* – 2013. – V. 64. – P. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.
16. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate / P.A.W. Dean, D.C. Craig, M.L. Scudder et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2008. – V. 64. – P. o243. DOI: 10.1107/S160053680706463X.
17. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion / L.J. Murphy, K.N. Robertson, S.G. Harroun et al. // *Science.* – 2014. – V. 344. – P. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.
18. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to *N*-Hydroxyiminodipropionic Acid / S.M. Harben, P.D. Smith, R.L. Beddoes et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – № 16. – P. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.
19. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine / M. Chatterjee, B. Achari, S. Das et al. // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.
20. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks / Y.-X. Lian, G.-D. Yang, Z.-Y. Fu et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.
21. Взаимодействие 1,4-бензохинонов с *p*-H-фосфониевыми солями / Н.Р. Хасиятуллина, А.М. Вазыхова, Ю.К. Воронина и др. // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 9. – P. 1451–1457.
22. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study / E. G. Ferrer, P. A. M. Williams, E. E. Castellano et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628. – P. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
23. Шарутина, О.К. Реакции пентафенилфосфора с 2,6-дигидроксibenзойной и янтарной кислотами / О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова, А.В. Рыбакова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 68–76. DOI: 10.14529/chem190108.

24. Шарутин, В.В. Синтез и структура 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, Н. Мукушева, А.В. Уржумова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 48 – 54. DOI: 10.14529/chem180206.
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.
27. OLEX2: a 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.
28. Шарутина, О.К. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V) / О.К. Шарутина, В.В. Шарутин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 395 с.
29. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid / Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 798. – P. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
30. Synthesis and Structure of Bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, Y.O. Gubanova et al. // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
31. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V) / P.V. Andreev, N.V. Somov, O.S. Kalistratova et al. // Acta Cryst. – 2013. – V. E69, № 6. – m 333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
32. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-*meta*-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$ / A.A. Gusakovskaya, O.S. Kalistratova, P.V. Andreev et al. // Cryst. Rep. – 2018. – V. 63, № 2. – P. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
33. Реакции пентаарилсурьмы с диацилатами триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.П. Пакушина и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С. 1536–1541.
34. Синтез и строение бис(фенилкарборанилкарбоксилата) трифенилвисмута / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 1630–1633.
35. Schmidbaur, H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen / H. Schmidbaur, K.H. Mitschke // Angew. Chem. – 1971. – V. 83, № 4. – P. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.
36. Синтез и строение аддуктов нитрата тетрафенилсурьмы с азотной кислотой и ацетата тетрафенилсурьмы с уксусной кислотой / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1194–1198.
37. Андреев, П.В. Строение аддукта бис(хлорацетата) три(*o*-толил)висмута с хлоруксусной кислотой / П. В Андреев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem190307.

Рыбакова Анастасия Владимировна – доцент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2020 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF INCLUSION COMPLEX OF TETRAPHENYLPHOSPHONIUM BENZOATE WITH BENZOIC ACID

A. V. Rybakova, rybakovaav@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Special interest in studying the structure of adducts of tetraphenylphosphonium carboxylates is due to the fact that they have not been previously described in the literature. For the first time we have described the data, based on X-ray diffraction analysis, for synthesis and structure of the inclusion complex of tetraphenylphosphonium benzoate with benzoic acid (**1**). Inclusion complex **1** has been obtained by interaction of pentaphenylphosphorus with benzoic acid at the mole ratio of 1:2 in benzene. Pale yellow crystals with a clear melting point are highly soluble in aromatic hydrocarbons and polar solvents. In the IR spectrum of adduct **1**, vibrations of the P-Ph groups are observed as an intense band with an absorption frequency of 1438 cm⁻¹. Bands of average intensity at 995 and 1024 cm⁻¹ can be related to the deformation vibrations of the P-Ph groups. According to the X-ray diffraction data, in crystal **1** there are two types of crystallographically independent ion pairs and solvate molecules of benzoic acid. Tetraphenylphosphonium cations have a slightly distorted tetrahedral configuration. The CPC valence angles are 106.28(16)–112.56(17)° (**1a**), 106.15(16)–112.03(17)° (**1b**). The P–C distances are 1.782(3)–1.800(4) Å (**1a**), 1.784(4)–1.794(3) Å (**1b**). The C–O bond lengths in the carboxylate anions are: C(107)–O(5) 1.250(5) Å and C(107)–O(6) 1.227(5) Å (**1a**), C(87)–O(1) 1.297(5) Å and C(87)–O(2) 1.216(4) Å (**1b**). The O(6)C(107)O(5) (**1a**) and O(2)C(87)O(1) (**1b**) valence angles in the anions are 125.9(4)° and 123.6(4)°, respectively. It should be noted that the solvate molecules of benzoic acid are located in the cavities between tetraphenylphosphonium cations. In this case, their carboxyl groups are directed to the COO⁻ groups of carboxylate anions. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles are deposited at the Cambridge Structural Data (№ 1983589; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Keywords: pentaphenylphosphorus, benzoic acid, tetraphenylphosphonium benzoate, X-ray diffraction analysis.

References

1. Wheatley P.J. The Crystal and Molecular Structure of Aspirin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, pp. 6036–6048. DOI: 10.1039/JR9640006036.
2. Chen W.-C., Shih W.-C., Jurca T., Andrada D.M., Peng C.-J., Chang C.-C., Liu S.-K., Wang Y.-P., Wen Y.-S. Carbodicarbenes: Unexpected π -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 12830–12836. DOI: 10.1021/jacs.7b08031.
3. Allen D.W., March L.A., Nowell I.W., Tebby J.C. The Chemistry of Heteroarylphosphorus Compounds, Part 16.+ An X-Ray Structural Study of (2-Thienyl)bis(2,2'-biphenylene)phosphorane. A Comparison with Related Methyl and Aryl bis(2,2'-biphenylene)-spirophosphoranes. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 1983, bd. 38, pp. 465–469. DOI: 0340-5087/83/0400-0465/\$ 01.00/0.
4. Barnes N.A, Godfrey S.M., Halton R.T.A, Law S., Prichard R.D. Form Formation of a Dicyano-triorganophosphorane from the Reaction of Triphenylphosphane with Phenylselenocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, vol. 45, pp. 1272–1275. DOI: 10.1002/anie.200503335.
5. Monkowius U., Mitzel N.W., Schier A., Schmidbaur H. 5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: a Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 6126–6132. DOI: 10.1021/ja012041g.
6. Ruiz J., Marquínez F., Riera V., Vivanco M., Garsia-Granda S., Díaz M.R. Diphosphanylketenimines: new Reagents for the Synthesis of Unique Phosphorus Heterocycles. *Chem.-Eur. J.*, 2002, vol. 8, pp. 3872–3878. DOI: 10.1002/1521-3765(20020902)8:17.
7. Muller G., Bildmann U.J. [Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅·0.5 THF]. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, 2004, bd. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
8. Day R.O, Husebye S., Holmes R.R. [Molecular Structure of the Methyl and Phenyl Derivatives of Bis(2,2'-biphenylene)phosphorene]. *Inorg. Chem.*, 1980, vol. 19, pp. 3616–3622. DOI: 10.1021/ic50214a011.

9. Bestmann H.J., Oechsner H.P., Egerer-Sieber C., Kisielowski L., Hampel F. [A Facile Access to λ^5 , $3\lambda^5$ -Benzodiphospholes]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, vol. 34, pp. 2017–2020. DOI:10.1002/anie.199520171.
10. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A., Bochkova R.I., Kuz'min Je.A [Thermolysis of Pentaphenylphosphorane in the Presence of Carbon Dioxide]. *J. of Gen. Chem.*, 1986, vol. 56, no. 2, pp. 325–328. (in Russ.)
11. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G., Zinovjeva T.I., Sharutin V.V. [Alkyloxy- and Silyloxy-derivatives of P^V and Sb^V]. *J. Organometal. Chem.*, 1975, vol. 99, pp. 93–106. DOI: org/10.1016/S0022-328X(00)8636.
12. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Tetraphenylphosphonium Carboxylates and Sulfonates. Synthesis and Structure. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, pp. 78–87. DOI: org/10.1134/S1070363209010125].
13. Yang G.-D., Dai J.-C., Wu W.-S., Lib H.-P., Liub G.-X. Tetraphenylphosphonium 2,4,5-Tricarboxybenzoate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Onlin.*, 2007, vol. E63, pp. o1010–o1011. DOI: 10.1107/S1600536807004163.
14. Bawa S., Cole M.L., Dubois P., Lalancette R.A., Thompson H.W. 2-Hydroxyisophthalic Acid: Hydrogen-Bonding Patterns in the Monohydrate and the Tetraphenylphosphonium salt. An Instance of Dramatic Acidity Enhancement by Symmetric, Internally Hydrogen-Bonded Anion Stabilization. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2004, vol. 60, pp. 438–446. DOI: 10.1107/S0108768104012686.
15. Paital A.R., Zhan J., Kim R., Kampf J., Collins P., Coucouvanis D. Synthesis and Structures of Perthio- and Polymeric Metal Complexes with the Tetrathio- and Dithioterephthalate Ligands. *Polyhedron*, 2013, vol. 64., pp. 328–338. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.003.
16. Dean P.A.W., Craig D.C., Scudder M.L., Dance I.G. Tetraphenylphosphonium Hydrogen Oxalate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, o243 p. DOI: 10.1107/S160053680706463X.
17. Murphy L.J., Robertson K.N., Harroun S.G., Brosseau Ch.L., Werner-Zwanziger U., Moilanen J., Tuononen H.M., Clyburne J.A.C. A Simple Complex on the Verge of Breakdown: Isolation of the Elusive Cyanofornate Ion. *Science*, 2014, vol. 344, pp. 75–78. DOI: 10.1126/science.1250808.
18. Harben S.M., Smith P.D., Beddoes R.L., Collison C.D. Garner. Rhenium and Molybdenum Oxo-Complexes Containing Ligands Related to *N*-Hydroxyiminodipropionic Acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1997, no. 16, pp. 2777–2784. DOI: 10.1039/A701015J.
19. Chatterjee M., Achari B., Das S., Banerjee R., Chakrabarti Ch., Dattagupta J.K., Banerjee S. Oxorhenium(V) and Oxotechnetium(V) Complexes of Cysteine. *Inorg.Chem.*, 1998, vol. 37, pp. 5424–5430. DOI: 10.1021/ic970577q.
20. Lian Y.-X., Yang G.-D., Fu Z.-Y., Wang X.-Li, Liu Li, Dai J.-C. Cationic Induced Assembly of Two 2D Zinc–Terephthalate Polymeric Networks. *Inorg. Chim. Acta.*, 2009, vol. 362, pp. 3901–3909. DOI: 10.1016/j.ica.2009.05.009.
21. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Voronina Yu.K., Mironov V.F. Reaction of 1,4-Benzoquinones with Ph-Phosphonium Salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 1934–1940. DOI: 10.1134/S1070363217090079.
22. Ferrer E.G., Williams P.A.M., Castellano E.E., Carlos S., Piro O. E. On a Novel Synthesis of 2-Sulfonatobenzoic Acid by Oxidation of Thiosalicylic Acid Catalyzed by Copper(II): a Structural Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, vol. 628, pp. 1979–1984. DOI: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<1979::aid-zaac1979>3.0.co;2-v.
23. Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Rybakova A.V. Reactions of Pentaphenylphosphorus with 2,6-Dihydroxybenzoic and Succinic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 68–76. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190108
24. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 2, pp. 48–54. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180206
25. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
26. 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.

27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
28. Sharutina O.K., Sharutin V.V. Molekulyarnyye Strukturny Organicheskikh Soyedineniy Sur'my (V) [The Molecular Structure of Organic Compounds Antimony(V)]. Chelyabinsk, *South Ural St. Univ. Publ.*, 2012, 395 p.
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of Pentaphenylantimony with Carboranedicarboxylic Acid. *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 798, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.09.002.
30. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of bis(tetraphenyl- λ^5 -stibanyl)-1,7-carborane-1,7-dicarboxylate. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol. 28, pp. 621–622. DOI: 10.1016/j.mencom.2018/11/019.
31. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S., Gushchin A.V., Chuprunov E.V. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2013, vol. 69, № 6, m333. DOI: 10.1107/S1600536813013317.
32. Gusakovskaya A.A., Kalistratova O.S., Andreev P.V., Gushchin A.V., Somov N.V., Chuprunov E.V. Synthesis and Structures of Triphenylbismuth Bis[3-(2-Furyl)Acrylate] $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]_2$ and Triphenylbismuth Di-meta-nitrocinnamate $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4)$. *Crystallography Reports*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 186–190. DOI: 10.1134/S1063774518020062.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Belsky V.K. [Reaction of Pentaarylantimony with Triarylantimony Diacylates]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. of Gen. Chem.], 1997, vol. 67, no. 9, pp. 1536–1541. (in Russ.)
34. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Bregadze V.I., Zhigareva G.G. Synthesis and Structure of Triphenylbismuth Bis(phenylcarboranylcarboxylate). *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 10, pp. 1941–1944. DOI: 10.1134/S1070363210100117.
35. Schmidbaur H., Mitschke K.H. Hydrogendicarboxylat-Ionen als Wasserstoffbrückenverknüpfte Chelatsysteme in Organoantimonverbindungen. *Angew. Chem.*, 1971, vol. 83, no. 4, pp. 149–150. DOI: 10.1002/ange.19710830414.
36. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Panova L.P. Adducts of Tetraphenylstibium Nitrate with Nitric Acid and of Tetraphenylstibium Acetate with Acetic Acid: Syntheses and Structures. *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1110–1114. DOI: 10.1134/S0036023608070206.
37. Andreev P.V. Atomic Structure of Inclusion Complex of 3(o-tolyl)bismuth Bis(Chloroacetate) with Chloroacetic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 59–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190307.

Received 15 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рыбакова, А.В. Синтез и строение аддукта бензоата тетрафенилфосфора с бензойной кислотой / А.В. Рыбакова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 88–97. DOI: 10.14529/chem200304

FOR CITATION

Rybakova A.V. Synthesis and Structure of Inclusion Complex of Tetraphenylphosphonium Benzoate with Benzoic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 88–97. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200304

ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

В.В. Авдин¹, А.В. Буланова¹, А.А. Асильбекова¹, М.В. Илькаева²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Университет Овьедо, г. Овьедо, Испания

В работе изучены композитные оксиды $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученные при различном мольном соотношении кремния и титана в исходном растворе. Образцы получены в две стадии. Первая стадия основана на золь-гель технологии с применением пероксида водорода в качестве комплексообразователя. Оксигидроксид титана конвенционально осаждается, промывается бидистиллированной водой и перерабатывается в перекиси водорода с образованием пероксотитановой кислоты. Образуется неопалесцирующий прозрачный раствор. К этому раствору добавляется силикат натрия и формируется единый молекулярный прекурсор, гидролизом которого получается композитный образец, в котором зёрна TiO_2 заключены в матрицу SiO_2 . На второй стадии полученный материал обрабатывается в гидротермальных условиях в автоклавах при саморегулирующемся давлении. TiO_2 кристаллизуется в виде зёрен размером около 10 нм. Контроль кристаллизации и роста кристаллов обеспечивается наличием аморфной силикатной матрицы. Небольшой размер зёрен TiO_2 приводит к высокой фотокаталитической активности материала. Образцы изучены методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Фотокаталитическая активность определена для всех полученных образцов в реакции деструкции метиленового голубого под ультрафиолетовым излучением. Наибольшую степень деструкции субстрата обеспечивает образец, полученный при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равном 1:2. Для этого образца определена возможность фотокаталитического разложения метилового оранжевого и метиленового фиолетового. Метилоранжевый данным фотокатализатором разлагается довольно медленно, в отличие от метиленового фиолетового и метиленового голубого. Полученные фотокатализаторы можно использовать для очистки воды от красителей.

Ключевые слова: золь-гель технология, диоксид титана, силикагель, композитные фотокатализаторы $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, фотокаталитическая деструкция красителей.

Введение

Диоксид титана обладает рядом преимуществ по сравнению с другими полупроводниками: химической стабильностью, низкой ценой, высокой фотокаталитической активностью и нетоксичностью [1]. Фотокаталитическая активность TiO_2 в первую очередь зависит от таких параметров, как фазовый состав, размер кристаллов, удельная поверхность. Рутил при нормальных условиях является термодинамически стабильной фазой диоксида титана, анатаз и брукит термодинамически метастабильны и могут легко переходить в стабильную фазу рутила при термической обработке. Анатаз известен как самая фотокаталитически активная фаза TiO_2 . Высокая температура термической обработки позволяет увеличить размер кристаллов, тем самым снижая количество поверхностных дефектов материала, что благоприятствует понижению скорости рекомбинации электронных пар и способствует высокой фотокаталитической активности, однако в ходе данной обработки анатаз может быстро переходить в рутил, поэтому очень важным аспектом в получении фотокатализаторов является повышение термической стабильности фазы анатаза. Одним из возможных способов контроля фазового состава является внедрение TiO_2 в матрицу SiO_2 . Внедрение оксидов переходных металлов в силикатную матрицу позволяет повысить удельную поверхность материала, уменьшить размер частиц оксида переходного металла; повышает стабильность каталитически активных фаз и формирует кислотные центры различной силы [2]. На базе теоретических вычислений Сериани и др. [3] предположили, что формирование слоя диок-

сида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, что может способствовать улучшению фотокаталитической активности. Связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ известны как активные каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления органических соединений [4], таким образом, вполне обосновано предположить их влияние на процесс фоторазложения.

Традиционные способы реализации золь-гель технологии при синтезе материалов на основе диоксида кремния и оксидов переходных металлов основаны на использовании соответствующих алкоксидов или неорганических солей. Применение алкоксидов позволяет успешно контролировать формирование полиядерных комплексов металлов и впоследствии получать материалы высокой чистоты, обладающие развитой удельной поверхностью, упорядоченной пористой структурой, заданным фазовым составом и морфологией [2]. Однако алкоксиды являются токсичными, нестабильными и дорогими прекурсорами, а данная технология требует использования большого количества органических растворителей и специальных условий хранения, исключаящих контакт алкоксида с парами воды. Использование неорганических солей переходных металлов, в свою очередь, затрудняет контроль гидролиза, полимеризации и конденсации аквакомплексов металла, что приводит к формированию слабоактивных каталитических материалов с низкой степенью чистоты, неразвитой поверхностью и непредсказуемым фазовым составом.

Комплексные и порообразующие агенты с большим количеством OH -групп успешно применяются для увеличения удельной площади поверхности и улучшения геометрии пор [5, 6]. Применяя метод, основанный на использовании порообразующих агентов с аминогруппами, Оки и др. показали возможность варьирования пористости, удельной поверхности и равномерного распределения диоксида титана в матрице диоксида кремния путём использования различных p -алкил аминов [7–10]. Также структурнонаправляющими и порообразующими агентами могут быть блок-сополимеры [11, 12]. Контроль пористости может осуществляться и более сложным методом, включающим использование мицеллярных процессов [13].

Среди наиболее перспективных методов получения оксидных материалов из неорганических прекурсоров можно выделить: золь-гель и гидротермальный синтез, с использованием неорганических солей без модифицирующих добавок, метод Печини, заключающийся в термическом разложении водорастворимого комплекса металла. Пероксидные комплексы переходных металлов водорастворимы, следовательно, в случае их синтеза и использования образуется меньшее количество отходов, наносящих вред окружающей среде, в отличие от комплексов, где необходимо применение дорогих, токсичных растворителей. В данной работе предлагается использование методики, разработанной в работе [14], которая основана на получении единого прекурсора, содержащего водорастворимые пероксотитановую и кремниевую кислоты. В упомянутой работе показано, что зёрна TiO_2 инкапсулируются в фазе SiO_2 , что способствует их небольшому размеру (около 10 нм), высокой кристалличности, близости фотоактивных зёрен к сорбционным центрам (поверхностным OH -группам SiO_2), что приводит к значительному росту по сравнению с чистым TiO_2 фотокаталитических свойств.

Образцы фотокатализаторов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ получены при условиях, частично перекрывающихся с таковыми, применёнными в работе [14]. Изучена морфология образцов, рентгенофазовый состав, определена фотокаталитическая активность в реакциях разложения метиленового голубого, метилового оранжевого и метилового фиолетового.

Экспериментальная часть

Для исследований применяли реактивы, имеющие квалификацию не ниже «ХЧ». Дополнительной очистке реактивы не подвергали. Водный раствор оксисульфата титана 0,1 М готовили из концентрированного раствора производства Aldrich ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), содержащего не более 17 % серной кислоты H_2SO_4 . Водный раствор силиката натрия 0,05 М получали разбавлением концентрированного водного раствора метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), 27 % масс., производства Aldrich. Водный раствор гидроксида натрия 1,5 М готовили из сухих гранул, которые растворяли в бидистиллированной воде. Перекись водорода, стабилизированную серной кислотой, использовали в продажном виде с концентрацией 30 % об. Водный аммиак и азотную кислоту (оба 3 М) готовили путём разбавления концентрированных растворов. Водные растворы метиленового голубого, метилового оранжевого и метилового фиолетового с концентрацией 25 мг/л приготовили

из сухих порошков. Концентрацию растворов азотной кислоты, аммиака и гидроксида натрия определяли титриметрически. Концентрацию оксисульфата титана определяли гравиметрически. Концентрации красителей контролировали спектрофотометрически при помощи заранее построенного градуировочного графика.

Для исследований синтезировали серию образцов с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$: 1/4, 1/2, 1/1,3, 1/1. Образцы получали в две стадии. Первая стадия – пероксометод, разработанный в работе [15]. Метод основан на золь-гель технологии с применением перекиси водорода в качестве комплексообразователя, позволяющего получить единый молекулярный прекурсор, который представляет собой неопалесцирующий водный раствор пероксотитановой и кремниевой кислот. К 50 мл 0,1 М раствора оксисульфата титана приливали 25, 50, 75 и 100 мл 0,05 М раствора силиката натрия. Затем смесь растворов гидролизвали с помощью 1,5 М раствора гидроксида натрия; введение NaOH прекращали при достижении pH значения 3,2. Полученные в результате гелеобразные осадки центрифугировали (3000 об/мин) и отмывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. На второй стадии к гидрогелю приливали 4 мл H_2O_2 (30 % об.), объём доводили до 50 мл дистиллированной водой. С помощью 3М водного аммиака pH реакционной смеси доводили до значения 7,0. Вскоре образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомплекс титана и кремниевую кислоту. После установления pH 7, в реакционную смесь по каплям вводили 3 М раствор азотной кислоты до достижения pH 2. Затем объём раствора доводили бидистиллированной водой до 80 мл. Раствор переносили в автоклав объёмом 140 мл для гидротермальной обработки. Гидротермальную обработку проводили при саморегулирующемся давлении при 180 °С в течение 48 часов. После гидротермальной обработки осадок отделяли центрифугированием при 3000 об/мин, отмывали бидистиллированной водой и сушили при 60 °С в течение 24 часов под вакуумом 8 мБар.

Так как при конвенциональном осаждении диоксида титана из раствора оксисульфата происходит захват значительного количества противоионов – до 10 % масс. [15], от которых не удаётся избавиться отмывкой осадка, описанная выше процедура «осаждение – растворение – осаждение» позволяет дополнительно уменьшить количество захваченных солей. По данным работ [14, 15] количество сульфатов в диоксиде титана и в композитных материалах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ находится на уровне порога обнаружения C,H,N,S-анализатора (<0,1 % масс.).

Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). pH контролировали при помощи pH-метра Sartorius PP-25. Синтез проводили при помощи магнитной мешалки с нагревом BIOSAN MSH-300, вакуумного сушильного шкафа Binder VD 115 и центрифуги Hermle LaborTechnic Z383. Исследования морфологии и определение элементного состава выполняли на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с приставкой EDS Oxford INCA X-max 80. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведён при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (1,5405929 Å) в диапазоне 2θ 5...90° с дискретностью 0,02°. Измерения концентрации красителей проводили на спектрофотометре ультрафиолетового и видимого диапазона Shimadzu UV-2700.

Фотокаталитическую активность синтезированных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ тестировали в реакции разложения органических красителей в водной среде под ультрафиолетовым излучением. Для эксперимента брали навеску образца $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 25 мг и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора красителя с концентрацией 25 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 30 мин до достижения адсорбционного равновесия. Время адсорбции установили в предварительных экспериментах. Адсорбцию определяли фотометрически по пику 664 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2700. После измерения адсорбции суспензию облучали ультрафиолетом до 120 мин. Источник ультрафиолета – 3 кварцевые ртутные лампы ДБК 30, расположенные в закрытом цилиндрическом боксе из алюминиевых листов. Методом актинометрии [16, 17] определили, что мощность светового потока в спектральном диапазоне длин волн менее 410 нм имеет значение 45 Вт/м². Каждые 30 мин из реактора отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от катализатора центрифугированием при 8000 об/мин и измеряли оптическую плотность при 664 нм. После измерения катализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение. Фотолиз красителей проводили в тех же экспериментальных условиях, но в отсутствие катализатора. Изменение концентраций красителей при УФ-облучении без катализатора находится в пределах ошибки определения, которая составляет менее 3 %.

Физико-химические исследования проведены на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Обсуждение результатов

В литературе представлено большое количество исследований, посвящённых синтезу пероксотитановой кислоты с участием органических лигандов [18–31]. Работ, посвящённых использованию пероксотитановой кислоты без органических лигандов в качестве прекурсора TiO_2 , значительно меньше. Становится очевидным, что контроль свойств материала при использовании пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора затруднен. Работа с таким прекурсором будет осложняться нестабильностью пероксотитановой кислоты в отсутствие избытка перекиси водорода и склонностью моно- и олигомерных фрагментов гидроксо-пероксокомплексов титана к полимеризации. Однако из пероксотитановой кислоты, контролируя pH, щелочные, кислотные агенты и условия термической обработки, удавалось получать одномерные материалы, плёнки и порошки с необходимым фазовым составом, обладающие высокой фотокаталитической активностью или термической стабильностью. В работах [32–46] показано, что используя в качестве прекурсора пероксотитановую кислоту, даже в отсутствие органических лигандов, возможно контролировать морфологию, фазовый состав TiO_2 ; также данный метод способствует увеличению термической стабильности фазы анатаза, повышению фотокаталитической активности в сравнении с коммерческими образцами. Стоит отметить, что в литературе не было найдено работ, в которых пероксо-метод применялся для получения материалов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, где присутствие диоксида кремния увеличивало бы фотокаталитическую активность смешанного оксида, поэтому это представляет интерес для дальнейших исследований.

На рис. 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Видно, что образцы на 100 % состоят из фазы анатаза; пиков рутила и брукита не обнаружено. С повышением доли кремнезёма в составе материала кристалличность сначала увеличивается, а затем снижается. В работе [14] это объясняется взаимодействием между частицами диоксида кремния и титана при гидролизе единого молекулярного прекурсора. При малом количестве кремниевой кислоты частицы TiO_2 взаимодействуют с SiO_2 , образуя смешанный полимер. При возрастании доли SiO_2 происходит сегрегация TiO_2 и SiO_2 и зёрна последнего адсорбируются на частицах TiO_2 , контролируя их рост. При соотношении 1:2 степень кристалличности максимальная, затем при большем количестве SiO_2 кремнезём мешает формированию крупных кристаллов TiO_2 и относительная кристалличность падает.

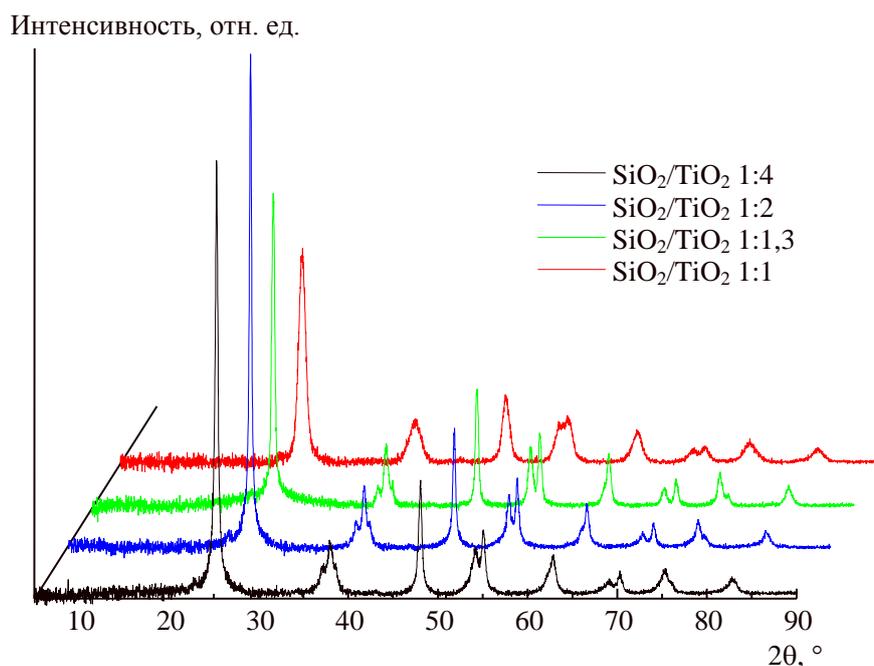


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с различным мольным соотношением

Физическая химия

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения образцов. При соотношении 1:4 и 1:2 образцы представлены хорошо различимыми овальными частицами размером около 100 нм, причём при соотношении 1:2 размер зёрен больше и, согласно данным РФА, кристалличность выше. С дальнейшим увеличением доли кремния морфология резко меняется, частицы становятся более мелкими и малокристаллическими.

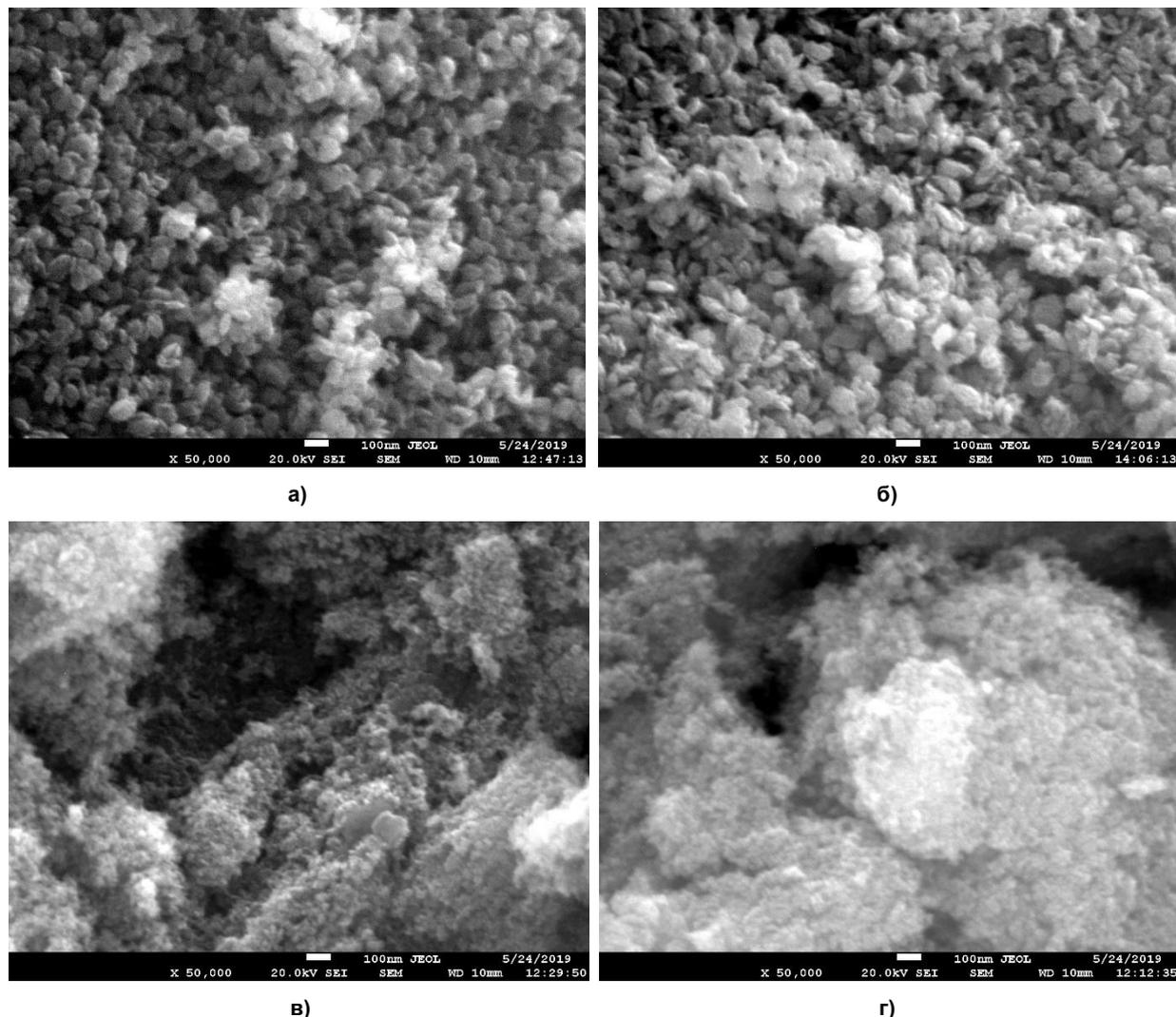


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$: а – 1:4; б – 1:2; в – 1:1,3; г – 1:1

Анализ фотокаталитических свойств в реакции деструкции метиленового голубого показывает, что степень кристалличности не связана напрямую с фотокаталитической активностью. На рис. 3а представлены кинетические кривые деструкции метиленового голубого образцами, полученными при разном соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Кривые нормированы на концентрацию после установления сорбционного равновесия. В этой реакции максимальной фотокаталитической активностью отличаются образцы с максимальной и невысокой степенью кристалличности ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ соответственно равны 1:2 и 1:1,3). Данный вывод согласуется с результатами, полученными в работе [14]. По-видимому, в образцах, полученных при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 1:4, высока степень внедрения титана в матрицу аморфного силикагеля, что уменьшает способность TiO_2 образовывать под действием УФ излучения пары «электрон – дырка», ответственные за формирование окислителей и деструкцию органического субстрата.

На рис. 3б представлены кинетические кривые деструкции различных красителей на образце, полученном при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 1:2. Как видно из представленных данных, метиловый оранжевый весьма плохо разлагается данными фотокатализаторами, что, возможно, связано

с химическим строением данного красителя. Однако два других субстрата претерпевают деструкцию весьма полно, что позволяет говорить о перспективности полученных материалов как фотокатализаторов для очистки воды от некоторых стойких органических загрязнений.

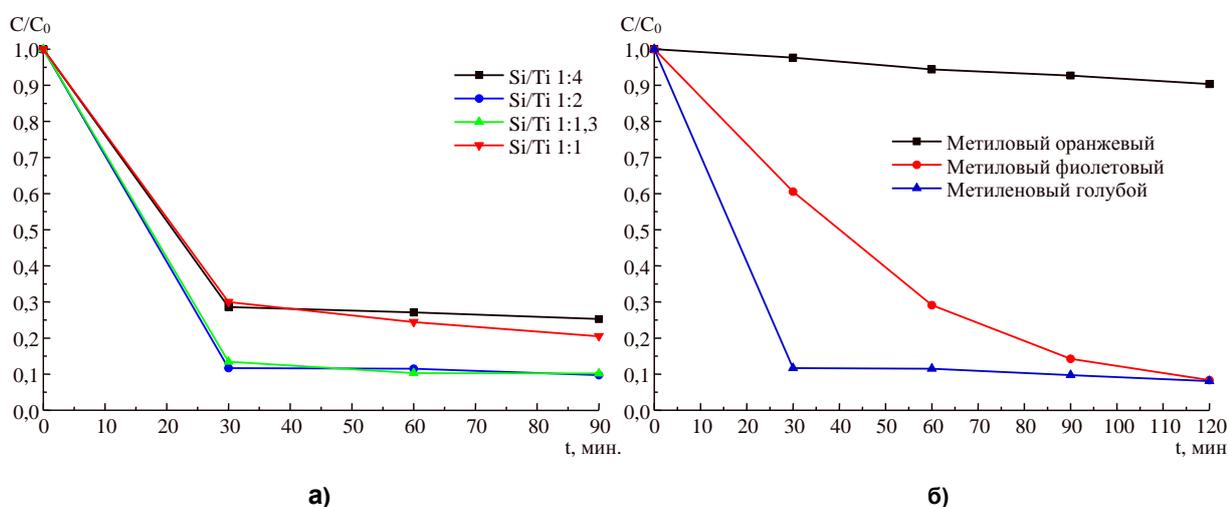


Рис. 3. Кинетика фотодеструкции красителей: а – на образцах, полученных при различном соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, б – различных красителей на образце, полученном при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равном 1:2

Заключение

Относительная кристалличность, морфология и фотокаталитическая активность композитных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ определяется мольным соотношением кремния и титана в исходном растворе. Наибольшую активность проявляют образцы, полученные при соотношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, равном 1:2. Данные образцы состоят из зёрен овальной формы размером около 150 нм и имеют максимальную относительную кристалличность в сравнении с другими образцами. Оксид титана представлен только анатазом, диоксид кремния – аморфной фазой.

Композитные оксиды на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ являются эффективными фотокатализаторами в реакции деструкции красителей. Из трёх изученных красителей – метиленового голубого, метиленового фиолетового и метилового оранжевого в наибольшей степени подвержены фоторазложению под действием ультрафиолета (45 Вт/м^2) метилфиолетовый и метиленовый голубой. Композитные оксиды на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ можно рекомендовать для фотокаталитической очистки воды от некоторых стойких органических загрязнений.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00904).

Литература/References

1. Jing L., Zhou W., Tian G., Fu H. Surface Tuning for Oxide-based Nanomaterials as Efficient Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 9509–9549. DOI: 10.1039/c3cs60176e
2. Kibombo H.S., Peng R., Rasalingam S., Koodali R.T. Versatility of Heterogeneous Photocatalysis: Synthetic Methodologies Epitomizing the Role of Silica Support in TiO_2 Based Mixed Oxides. *Catal. Sci. Technol.*, 2012, vol. 2, pp. 1737–1766. DOI: 10.1039/c2cy20247f
3. Seriani N., Pinilla C., Cereda S., De Vita A. et al. Titania–Silica Interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 11062–11067. DOI: 10.1021/jp301584h
4. Coles M.P., Lugmair C.G., Terry K.W., Tilley T.D. Titania-Silica Materials from the Molecular Precursor $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OtBu})_3]_4$: Selective Epoxidation Catalysts. *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, pp. 122–131. DOI: 10.1021/cm990444y
5. Xu W., Wei L., Luo M. Nanoporous $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Composite Prepared by a Combined Sol-Gel and Hybrid Method. *Key Eng. Mater.*, 2008, vol. 368–372, pp. 1497–1499.

6. Pab E., Retuert J., Quijada R., Zarate A. TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides Prepared by a combined Sol-Gel and Polymer Inclusion Method. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, vol. 67, pp. 195–203. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.10.017
7. Oki A.R., Xu Q., Shpeizer B., Clearfield A. et al. Synthesis, Characterization and Activity in Cyclohexene Epoxidation of Mesoporous TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides. *Catal. Commun.*, 2007, vol. 8, pp. 950–956. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.09.022
8. Garbassi F., Balducci L. Preparation and Characterization of Spherical TiO₂-SiO₂ Particles. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, vol. 47, pp. 51–59. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00302-X
9. Kosuge K., Singh P.S. Titanium-Containing Porous Silica Prepared by a Modified Sol-Gel Method. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, pp. 3563–3569.
10. Pabón E., Retuert J., Quijada R. Synthesis of Mixed Silica Titania by the Sol-Gel Method Using Polyethylenimine: Porosity and Catalytic Properties. *J. Porous Mater.*, 2007, vol. 14, pp. 151–158. DOI: 10.1007/s10934-006-9019-9
11. Zhu H., Pan Z., Chen B., Lee B. et al. Synthesis of Ordered Mixed Titania and Silica Mesoporous Monoliths for Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 20038–20044. DOI: 10.1021/jp047525o
12. Zeleňák V., Hornebecq V., Mornet S., Schäf O., Llewellyn P. Mesoporous Silica Modified With Titania: Structure and Thermal Stability. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 3184–3191. DOI: 10.1021/cm051608f
13. Cojocarú B., Parvulescu V.I., Preda E., Iepure G. et al. Sensitizers on Inorganic Carriers for Decomposition of the Chemical Warfare Agent Yperite. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, vol. 42, pp. 4908–4913. DOI: 10.1021/es800170a
14. Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V., Khainakov S. et al. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 444, pp. 87–96. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.044>.
15. Ilkaeva M., Krivtsov I., Avdin V., Khainakov S.A. et al. Comparative Study of Structural and Thermal Behavior of Mixed Silica-Titania Xerogels Prepared via the Peroxo Method and the Conventional Co-Precipitation Technique. *Colloids Surf., A*, 2014, vol. 456, pp. 120–128. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.018.
16. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. 2-Nitrobenzaldehyde as a Chemical Actinometer for Solution and ice Photochemistry. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, vol. 209, pp. 186–192. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.013.
17. Willett K.L., Hites R.A. Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Light Intensity in Photochemical Experiments. *J. Chem. Educ.*, 2000, vol. 77, pp. 900–902.
18. Kakihana M., Kobayashi M., Tomita K., Petrykin V. Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2010, vol. 83, pp. 1285–1308. DOI: 10.1246/bcsj.20100103
19. Piquemal J.-Y., Briot E., Bregeault J.-M. Preparation of Materials in the Presence of Hydrogen Peroxide: From Discrete or “Zero-Dimensional” Objects to Bulk Materials. *Dalton Trans.*, 2013, vol. 42, pp. 29–45. DOI: 10.1039/c2dt31660a
20. Murakami N., Kurihara Y., Tsubota T., Ohno T. Shape-Controlled Anatase Titanium (IV) Oxide Particles Prepared by Hydrothermal Treatment of Peroxo Titanic Acid in the Presence of Polyvinyl Alcohol. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 3062–3069. DOI: 10.1021/jp809104t
21. Kefalas E.T., Panagiotidis P., Raptopoulou C.P., Terzis A. et al. Mononuclear Titanium(IV)-Citrate Complexes from Aqueous Solutions: pH-specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)-citrate Speciation. *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, pp. 2596–2605. DOI: 10.1021/ic049276o
22. Zhou Z.-H., Deng Y.-F., Jiang Y.-Q., Wan H.-L. et al. The First Structural Examples of Tricitratotitanate [Ti(H₂cit)₃]²⁻ dianions. *Dalton Trans.*, 2003, vol. 13, pp. 2636–2638.
23. Deng Y.-F., Jiang Y.-Q., Hong Q.-M., Zhou Z.-H. Speciation of Water-Soluble Titanium Citrate: Synthesis, Structural, Spectroscopic Properties and Biological Relevance. *Polyhedron*, 2007, vol. 26, pp. 1561–1569. DOI: 10.1016/j.poly.2006.08.017

24. Collins J.M., Uppal R., Incarvito C.D., Valentine A.M. Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure Under Environmentally and Biologically Relevant Conditions. *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, pp. 3431–3440. DOI: 10.1021/ic048158y
25. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V. et al. Structure and Stability of Water Soluble $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, pp. 891–894. DOI: 10.1039/C2RA20388J
26. Dakanali M., Kelfas E.T., Raptopoulou C.P., Terzis A. et al. A New Dinuclear Ti (IV)-peroxo-citrate Complex from Aqueous Solutions. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium (IV)-peroxo-citrate Speciation *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, pp. 4632–4639.
27. Tada M., Tomita K., Petrykin V., Kakihana M. Preparation and Characterization of Citratoperoxotitanate Barium Compound for BaTiO_3 Synthesis. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 151, pp. 293–297. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00726-9
28. Chen Z., Liu J., Qiu S., Dawson G. et al. The Shape-specific Photocatalytic Efficiency of Quantum Size TiO_2 Nanoparticles. *Catal. Commun.*, 2012, vol. 21, pp. 1–4. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.01.021
29. Wu J.-M., Qi B. Low-temperature Growth of Monolayer Rutile TiO_2 Nanorod Films. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, pp. 657–660. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01453.x
30. Tomita K., Petrykin V., Kobayashi M., Shiro M. et al. A Water-soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 2378–2381. DOI: 10.1002/anie.200503565
31. Tada M., Yamashita Y., Petrykin V., Osada M. et al. A New Water-soluble Ammonium Citratoperoxotitanate as an Environmentally Beneficial Precursor for TiO_2 Thin Films and $\text{RuO}_2/\text{BaTi}_4\text{O}_9$ Photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 2845–2846. DOI: 10.1021/cm011542y
32. Wu J.-M. Low-temperature Preparation of Titania Nanorods Through Direct Oxidation of Titanium with Hydrogen Peroxide. *J. Cryst. Growth*, 2004, vol. 269, no. 2–4, pp. 347–355. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.023
33. Wu J.-M., Zhang T.-W., Zeng Y.-W., Hayakawa S. et al. Large-Scale Preparation of Ordered Titania Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 15, pp. 6995–7002. DOI: 10.1021/la0500272
34. Ribeiro C., Vila C., Stroppa D.B., Mastelaro V.R. et al. Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile TiO_2 Phase. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, no. 16, pp. 5871–5875. DOI: 10.1021/jp070051j
35. Mao Y., Kanungo M., Hemraj-Benny T., Wong S. S. Synthesis and Growth Mechanism of Titanate and Titania One-dimensional Nanostructures Self-assembled into Hollow Micrometer-scale Spherical Aggregates. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 2, pp. 702–710. DOI: 10.1021/jp0544538
36. Ichinose H., Terasaki M., Katsuki H. Synthesis of Peroxo-modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Acid Solution. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 104, pp. 715–718.
37. Ichinose H., Terasaki M., Katsuki H. Properties of Anatase Films for Photocatalyst from Peroxotitanic Acid-solution and Peroxo-modified Anatase Sol. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 104, pp. 914–917.
38. Ichinose H., Terasaki M., Katsuki H. Properties of Peroxotitanium Acid Solution and Peroxo-Modified Anatase Sol Derived from Peroxotitanium Hydrate. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2001, vol. 22, pp. 33–40. DOI: 10.1023/A:1011256118320
39. Gao Y., Luo H., Mizusugi S., Nagai M. Surfactant-free Synthesis of Anatase TiO_2 Nanorods in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Cryst. Growth Des.*, 2008, vol. 8, no. 6, pp. 1804–1807. DOI: 10.1021/cg701157j
40. Bao X.-W., Yan S.-S., Chen F., Zhang J.-L. Preparation of TiO_2 Photocatalyst by Hydrothermal Method from Aqueous Peroxotitanium Acid Gel. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, pp. 412–415. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.09.035
41. Shankar M.V., Kako T., Wang D., Ye J. One-pot Synthesis of Peroxo-titania Nanopowder and Dual Photochemical Oxidation in Aqueous Methanol Solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 331, pp. 132–137. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.019

42. Liu Y.-J., Aizawa M., Wang Z.-M., Hatori H. et al. Comparative Examination of Titania Nanocrystals Synthesized by Peroxo Titanic Acid Approach from Different Precursors. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 322, pp. 497–504. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.03.034

43. Etacheri V., Seery M.K., Hinder S.J., Pillai S.C. Oxygen Rich Titania: a Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-light Active Anatase Photocatalyst. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, pp. 3744–3752. DOI: 10.1002/adfm.201100301

44. Yang H.G., Sun C.H., Qiao S.Z., Zou J. Anatase TiO₂ Single Crystals with a Large Percentage of Reactive Facets. *Nature*, 2008, vol. 453, pp. 638–641. DOI: 10.1038/nature06964

45. Liao J., Shi L., Yuan S., Zhao Y., Fang J. Solvothermal Synthesis of TiO₂ Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 18778–18783. DOI: 10.1021/jp905720g

46. Ennaoui A., Sankapal B.R., Skryshevsky V., Lux-Steiner M.Ch. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ thin films and powders by one-step soft-solution method: Synthesis and characterizations. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, vol. 90, no. 10, pp. 1533–1541. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.10.019

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, доцент, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Буланова Александра Владимировна – заведующий лабораторией НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: bulanovaav@susu.ru

Асильбекова Айзада Айтугановна – магистрант, кафедра экологии и химической технологии, Химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: asilbekova_2016@mail.ru

Илькаева Марина Викторовна – инженер-исследователь, кафедра органической и неорганической химии, Университет Овьедо. 33006, г. Овьедо, ул. Хулиан Клаверия, 8, Испания. E-mail: mylegenda@gmail.com

Поступила в редакцию 10 февраля 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200305

DESTRUCTION OF SOME DYES ON COMPOSITE PHOTOCATALYSTS BASED ON SiO₂/TiO₂ OXIDES

V.V. Avdin¹, avdinvv@susu.ru

A.V. Bulanova¹, bulanovaav@susu.ru

A.A. Asilbekova¹, asilbekova_2016@mail.ru

M.V. Ilkaeva², mylegenda@gmail.com

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² University of Oviedo-CINN, Oviedo, Spain

The composite SiO₂/TiO₂ oxides were obtained from precursors with different molar ratios of silicon and titanium in the initial solution. Samples were prepared in two stages. The first stage was based on sol-gel technology using hydrogen peroxide as a complexing agent. Titanium oxyhydroxide was conventionally precipitated, washed with double-distilled water and redissolved in hydrogen peroxide to form peroxotitanic acid. A non-opalescent transparent solution was formed. Sodium silicate was added to this solution for the formation of the united molecular precursor. After hydrolysis of this precursor a composite sample was obtained in which TiO₂ grains were encapsulated in a SiO₂ matrix. In the second stage, the prepared material was treated under hydrothermal conditions in autoclaves at self-regulating pressure. TiO₂ was crystallized in the form of grains, approximately 10 nm in size. Processes of crystallization and crystal growth were controlled by the amorphous silicate matrix. The small grain size of TiO₂ led to high photocatalytic

activity of the material. Samples were studied by powder X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. Photocatalytic activity was determined for all obtained samples in the decomposition reaction of methylene blue under ultraviolet radiation. The highest degree of substrate degradation was reached by the sample with $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ratio equaling 1:2. The possibility of photocatalytic destruction of methyl orange and methylene violet was determined for this sample. Methyl orange was decomposed rather slowly by this photocatalyst, unlike methylene violet and methylene blue. The resulting photocatalysts can be used to purify water from dyes.

Keywords: sol-gel technology, titania, silica, composite photocatalysts $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, photocatalytic destruction of dyes.

Received 10 February 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Деструкция некоторых красителей на композитных фотокатализаторах на основе оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ / В.В. Авдин, А.В. Буланова, А.А. Асильбекова, М.В. Илькаева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 98–107. DOI: 10.14529/chem200305

FOR CITATION

Avdin V.V., Bulanova A.V., Asilbekova A.A., Ilkaeva M.V. Destruction of Some Dyes on Composite Photocatalysts Based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Oxides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 98–107. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200305

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

*В.Е. Живулин^{1,2}, А.Ю. Стариков¹, С.А. Гудкова^{1,3}, Е.А. Трофимов^{1,4},
А.Ю. Пунда¹, А.В. Гауриляк¹, С.В. Павлов¹, О.В. Зайцева¹,
С.Н. Веселков¹, Д.А. Жеребцов¹, Т.В. Мосунова¹, Д.А. Винник¹*

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, г. Челябинск, Россия

³ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, Россия

В данной работе представлены результаты получения и исследования многокомпонентной керамики со структурой перовскита, состав которой отражает формула (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃. Образцы были получены методом твердофазного синтеза. Исходные компоненты шихты – порошки BaCO₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, MgO, PbO, TiO₂. Смесь порошков перетирала при помощи шаровой мельницы для получения однородной смеси. Готовые составы порошков компактировали в форму цилиндров. Процесс прессования проводили с использованием металлической пресс-формы и гидравлического пресса. Спекание осуществляли на платиновой подложке в трубчатой печи с карбидкремневыми нагревателями при температуре 1350 °С в течение 5 часов.

После спекания образцы измельчали до состояния порошка для дальнейшего изучения их структуры и химического состава. Исследование химического состава полученных образцов было проведено с помощью сканирующего микроскопа JEOL JSM 7001F, оснащенного энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments). Исследование структуры проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV методом рентгеновского фазового анализа. Результаты электронно-микроскопического исследования показывали, что в составе изученных образцов присутствует большое количество кристаллов кубической формы, состав которых имеет структуру перовскита с формулой (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb)(Al,Ti,Nb)O₃. Наряду с этим в составе образцов присутствуют и кристаллы другого состава и формы.

Рентгенофазовое изучение образцов подтверждает такой вывод. В исследованных образцах присутствует большое количество вещества со структурой перовскита (наиболее близкими к этой фазе чистыми образцами из базы данных являются CaTiO₃, SrTiO₃). Наряду с этим в составе изученных образцов в значительных количествах присутствуют ниобаты и ниобаты-титанаты щелочноземельных металлов.

Дальнейшие исследования в этом направлении должны позволить получить монофазные образцы такого рода вещества, пригодные для изучения его электромагнитных характеристик.

Ключевые слова: многокомпонентная керамика, высокоэнтропийные оксиды, твердофазный синтез, перовскит.

Введение

В последние годы интерес исследователей привлекают вопросы получения и изучения свойств неметаллических высокоэнтропийных систем [1]. В рамках работ [2–4] были получены высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) со структурой перовскита, а авторы работы [5] сообщают о создании монокристаллического ВЭО со структурой перовскита в форме эпитаксиальной плёнки.

Проводимая нами работа посвящена изучению возможности получения ВЭО со структурой перовскита. Такие ВЭО могут представлять интерес для исследования, поскольку вещества с такой структурой часто проявляют полезные свойства. Показано, что ряд таких веществ обладает полезными магнитными свойствами [6], другие способны участвовать в процессах преобразования и хранения энергии [7, 8], некоторые проявляют сверхпроводимость [9], сегнетоэлектрические свойства [10–12] и др.

Малое количество исследований пятикомпонентных или более сложных перовскитов обусловлено сложностями в стабилизации гомогенных монокристаллов. Обычно увеличение числа компонентов приводит к появлению нескольких фаз или интерметаллических структур. Множество ВЭО с простой кубической решёткой были получены в большом количестве в виде керамики [13–19]. Опираясь на результаты этих исследований, можно считать, что благодаря высокой конфигурационной энтропии смешения компонентов в оксидных системах может быть очень эффективна стабилизация твердого раствора [20, 21].

В настоящей работе представлены результаты получения и исследования многокомпонентной керамики, в состав которой входит многокомпонентная (высокоэнтропийная) фаза со структурой перовскита, состав которой может быть описан с формулой (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃.

Экспериментальная часть

Для твердофазного синтеза образцов высокоэнтропийной керамики исходными компонентами шихты являлись BaCO₃, SrCO₃, MgO, PbO, CaCO₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, TiO₂ чистотой не ниже ч.д.а. Состав образцов был подобран, опираясь на данные ряда предшествующих экспериментов. Исходные компоненты смешивали в необходимых пропорциях (табл. 1). Затем готовую шихту перетирали в течение 2 ч, используя шаровую мельницу. Порошки визуальнo однородной массы прессовали в таблетки с помощью металлической пресс-формы (с внутренним диаметром 12 мм) и гидравлического пресса при усилии равном 10 т.

Таблица 1

Состав исходных смесей (массы компонентов в граммах)
для изготовления образцов (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃

Номер образца	MgO	CaCO ₃	BaCO ₃	SrCO ₃	PbO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅
1	0,1654	1,4353	0,9799	2,4589	0,7937	0,2160	2,0373	1,9134
2	0,2810	1,5063	1,0743	1,9159	0,4101	0,6651	2,4637	1,6836
3	0,2070	1,1487	1,7230	2,2167	0,5309	0,3605	1,6702	2,1430

Образцы спекали в течение 5 часов при температуре 1350 °С на платиновой подложке, помещенной в трубчатую печь с карбидокремневыми нагревателями. Внутренний диаметр печи равен 50 мм, длина изотермической зоны составляет 80 мм. Печь оборудована высокоточным регулятором температуры.

Для исследования структуры полученных образцов методом рентгеновского фазового анализа использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV. Образцы предварительно перетирали. Диапазон регистрации рентгенограмм углов 2θ от 15 до 65 град. с шагом 0,02 град. и скоростью съемки 2 град./мин.

Химический состав образцов изучали посредством микроскопа JEOL JSM 7001F с энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1–3 представлены полученные с помощью электронного микроскопа изображения микроструктуры образцов, показаны некоторые участки, состав которых определялся методом РСМА. Данные о составах этих участков (в ат. % от общего количества атомов металла) представлены в табл. 2.

Также в табл. 2 приведены рассчитанные по представленным данным значения конфигурационной энтропии смешения для данных участков, для расчёта которых в этом случае использована формула:

$$\Delta S_{\text{conf}} = - \sum_j (x_i^M \ln x_i^M) \times R,$$

где x_i^M – доля атомов металла в общем числе атомов металлов. Корректность использования данной формулы в случае, когда предполагается получение сложного оксида, может быть предметом дискуссий. Однако мы считаем, что для оценки в первом приближении в данном случае её можно использовать.

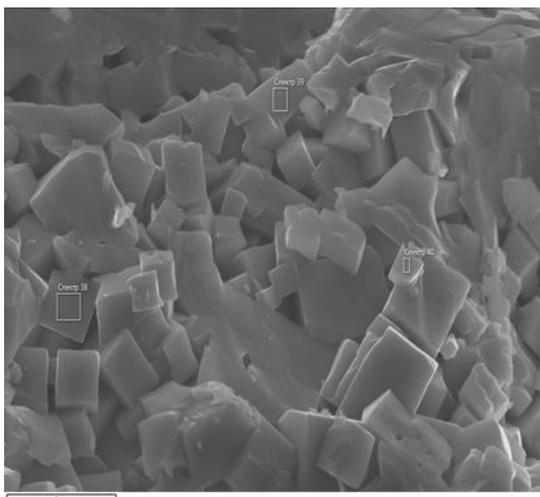


Рис. 1. Кубические микрокристаллы в составе образца № 1

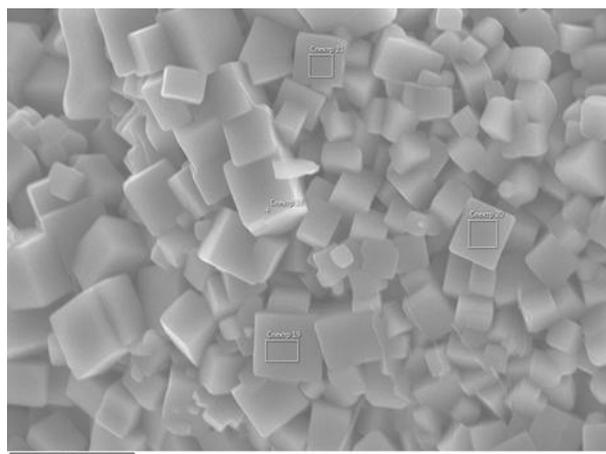
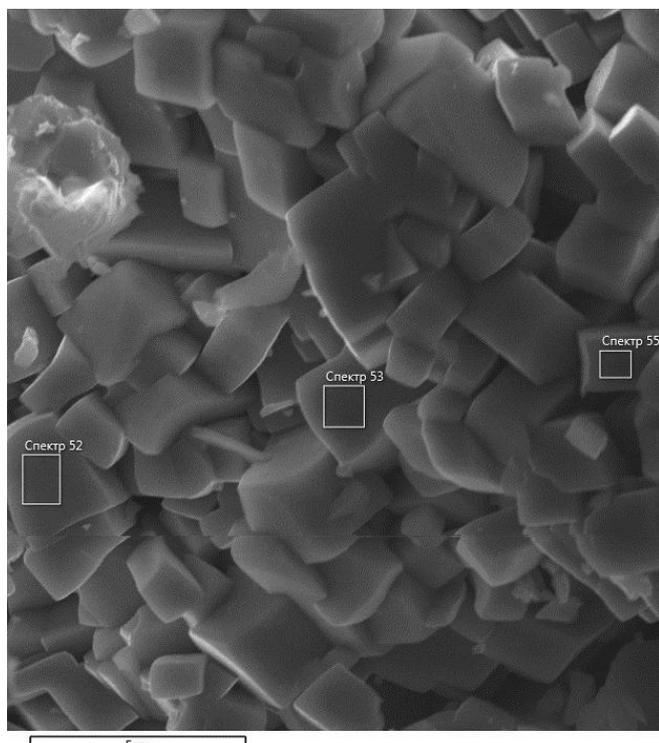
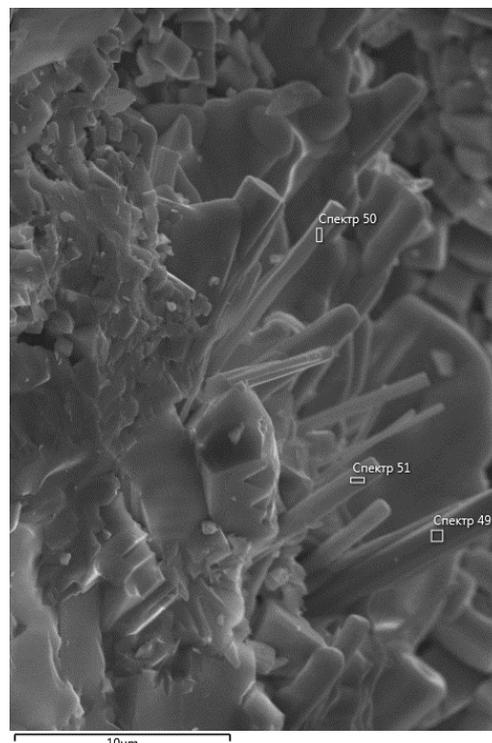


Рис. 2. Кубические микрокристаллы в составе образца № 2



а)



б)

Рис. 3. Микрокристаллы в составе образца № 3:
а – кристаллы со структурой перовскита (предположительно); б – другие кристаллы

Результаты электронно-микроскопического исследования показывают, что в составе изученных образцов присутствует большое количество кристаллов кубической формы (рис. 1, 2, 3а), состав которых не исключает того, что их основа имеет структуру перовскита с формулой $(\text{Mg,Ca,Ba,Sr,Pb})(\text{Al,Ti,Nb})\text{O}_3$. Наряду с этим в составе образцов присутствуют и кристаллы другого состава и формы. Пример таких кристаллов показан на рис. 3б.

Рентгенофазовое изучение образцов подтверждает такой вывод. Согласно данным, представленным на рис. 4–6, в исследованных образцах присутствует большое количество вещества со структурой перовскита (наиболее близкими к этой фазе чистыми образцами из базы данных являются CaTiO_3 , SrTiO_3). Наряду с этим в составе изученных образцов в значительных количествах присутствуют ниобаты и ниобаты-титанаты щелочноземельных металлов.

Таблица 2

Составы фрагментов поверхностей кристаллов кубической формы по данным РСМА
(в ат. % от общего количества атомов металла)

№	Спектр	[Mg]	[Ca]	[Sr]	[Ba]	[Pb]	[Al]	[Ti]	[Nb]	ΔS_{conf}
1	Спектр 38	0,035	0,200	0,232	0,026	0,012	0,041	0,314	0,139	-1,697 R
	Спектр 39	0,040	0,196	0,239	0,029	0,014	0,043	0,288	0,152	-1,731 R
	Спектр 40	0,034	0,204	0,230	0,029	0,013	0,043	0,310	0,138	-1,707 R
2	Спектр 18	0,039	0,250	0,145	0,020	0,007	0,069	0,404	0,066	-1,596 R
	Спектр 19	0,036	0,246	0,140	0,023	0,009	0,060	0,425	0,061	-1,571 R
	Спектр 20	0,024	0,257	0,174	0,017	0,010	0,045	0,387	0,085	-1,577 R
	Спектр 21	0,021	0,267	0,110	0,026	0,007	0,054	0,462	0,052	-1,477 R
3	Спектр 52	0,027	0,109	0,148	0,037	0,012	0,357	0,170	0,139	-1,742 R
	Спектр 53	0,031	0,164	0,108	0,076	0,008	0,179	0,342	0,091	-1,775 R
	Спектр 55	0,043	0,180	0,237	0,055	0,007	0,057	0,264	0,156	-1,785 R

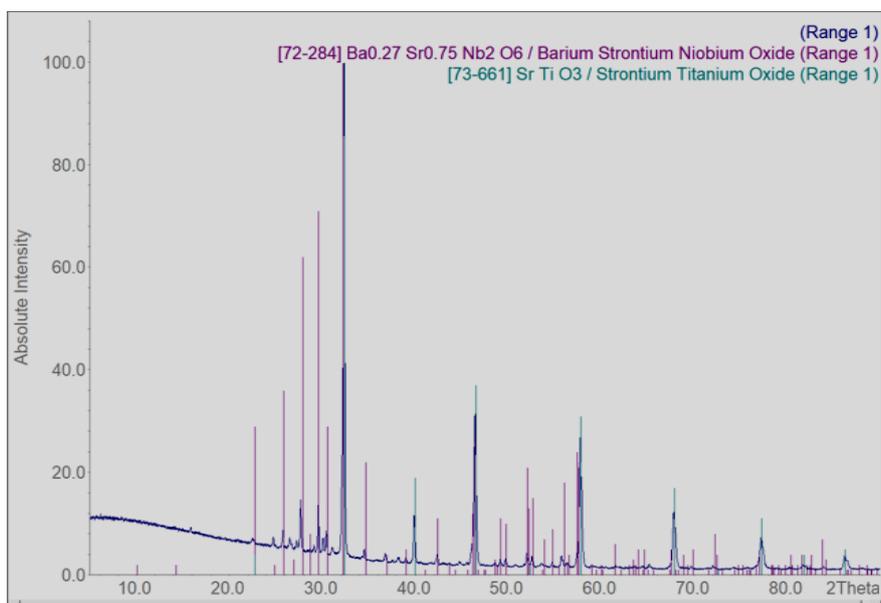


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1

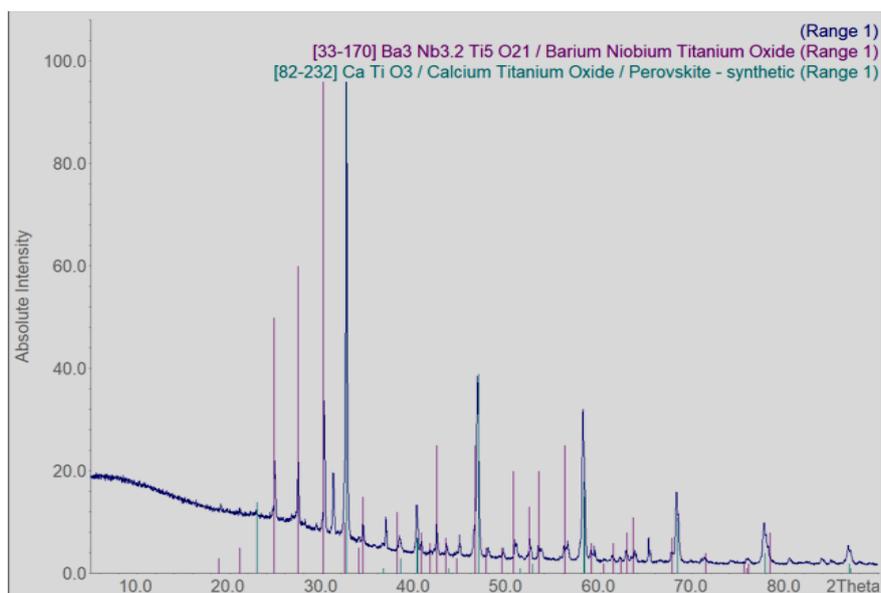


Рис. 5. Дифрактограмма образца № 2

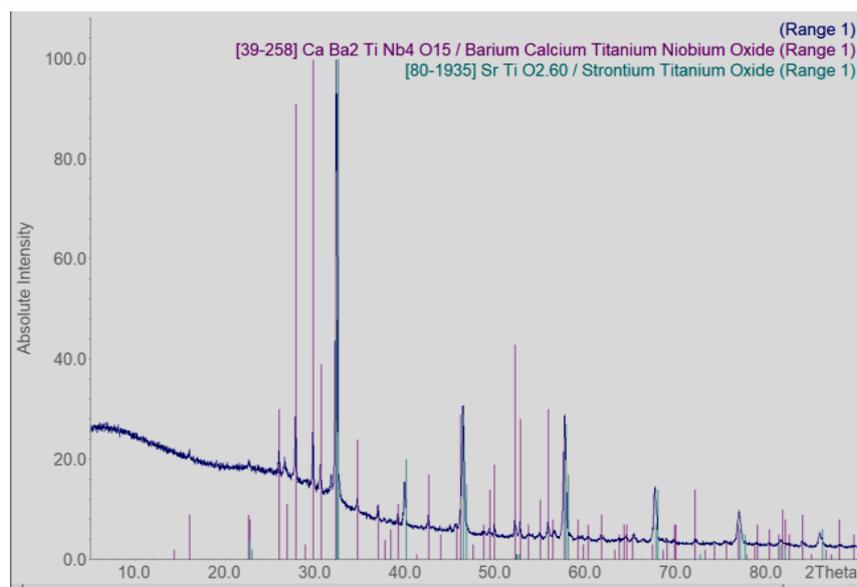


Рис. 6. Диффрактограмма образца № 3

Заключение

Исследование структуры и химического состава образцов оксидной системы $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$, синтезированных методом твердофазного спекания, показало возможность получения многокомпонентного (возможно, высокоэнтропийного) вещества кристаллической структуры типа перовскита. Дальнейшие исследования в этом направлении должны позволить получить монофазные образцы такого рода вещества, пригодные для изучения его электромагнитных характеристик.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10046).

Литература/References

1. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-Entropy Ceramics. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, no. 5, pp. 295–309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8.
2. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Gudkova S.A., Zaitseva O.V., Zherebtsov D.A., Starikov A.Yu., Sherstyuk D.P., Amirov A.A., Kalgin A.V., Trukhanov S.V., Podgornov F.V. High Entropy Oxide Phases with Perovskite Structure. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 2. 268. DOI: 10.3390/nano10020268.
3. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein C., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilised Perovskite Type Oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, no. 5, pp. 2318–2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058.
4. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scr. Mater.*, 2018, vol. 142, pp. 116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
5. Sharma Y., Musico B.L., Gao X., Hua C., May A.F., Herklotz A., Rastogi A., Mandrus D., Yan J., Lee H.N., Chisholm M. F., Keppens V., Ward T.Z. Single-Crystal High Entropy Perovskite Oxide Epitaxial Films. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, vol. 2, no. 6. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.060404.
6. Pietosa J., Kolesnik S., Puzniak R., Wisniewski A., Poudel B., Dabrowski B. Magnetic Properties of $(\text{Nd}, \text{Ca})(\text{Ba}, \text{La})\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Tuned by the Site-Selected Charge Doping, Oxygen Disorder, and Hydrostatic Pressure. *Phys. Rev. Mater.*, 2017, vol. 1, no. 6. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.064404
7. Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.*, 2014, vol. 4, no. 9, pp. 2917–2940. DOI: 10.1021/cs500606g.

8. Kubicek M., Bork A.H., Rupp J.L.M. Perovskite Oxides – a Review on a Versatile Material Class for Solar-to-Fuel Conversion Processes. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 24, pp. 11983–12000. DOI: 10.1039/C7TA00987A.
9. Bednorz J.G., Muller K.A. Perovskite-Type Oxides – The New Approach to High-Tc Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 1988, vol. 60, no. 3, pp. 585–600. DOI: 10.1103/RevModPhys.60.585.
10. Zhao H.J., Bellaiche L., Chen X.M., Iniguez J. Improper Electric Polarization in Simple Perovskite Oxides with Two Magnetic Sublattices. *Nat. Commun.*, 2017, vol. 8. DOI: 10.1038/ncomms14025.
11. Cohen R.E. Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. *Nature*, 1992, vol. 358, pp. 136–138. DOI: 10.1038/358136a0.
12. Weston L., Cui X.Y., Ringer S.P., Stampfl C. Multiferroic Crossover in Perovskite Oxides. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, no. 16. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165210.
13. Rost C.M., Rak Z., Brenner D.W., Maria J.-P. Local Structure of the Mg_xNi_xCo_x-Cu_xZn_xO(x=0.2) Entropy-Stabilized Oxide: An EXAFS Study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, no. 6, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756.
14. Anand G., Wrynn A.P., Handley C.M., Freeman C.L. Phase Stability and Distortion in High-Entropy Oxides. *Acta Mater.*, 2018, vol. 146, pp. 119–125. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.12.037.
15. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoë N. Controlled Jahn-Teller Distortion in (MgCoNiCuZn)O-Based High Entropy Oxides. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 704, pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.
16. Lei Z., Liu X., Li R., Wang H., Wu Y., Lu Z. Ultrastable Metal Oxide Nanotube Arrays Achieved by Entropy-Stabilization Engineering. *Scr. Mater.*, 2018, vol. 146, pp. 340–343. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.12.025.
17. Sarkar A., Djenadic R., Usharani N. J., Sanghvi K.P., Chakravadhanula S.K., Gandhif A.S., Hahna H., Bhattacharya S.S. Nanocrystalline Multicomponent Entropy Stabilised Transition Metal Oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 747–754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018.
18. Berardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. Room Temperature Lithium Superionic Conductivity in High Entropy Oxides. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, no. 24, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D.
19. Dabrowa J., Stygar M., Mikula A., Knapik A., Mrocza K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Mater. Lett.*, 2018, vol. 216, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.
20. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6. DOI: 10.1038/ncomms9485.
21. Miracle D.B., Senkov O.N. A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts. *Acta Mater.*, 2017, vol. 122, pp. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

Живулин Владимир Евгеньевич – соискатель, инженер лаборатории монокристаллов НОЦ, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Южно-Уральский гуманитарно-педагогический университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 69. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Стариков Андрей Юрьевич – инженер-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: starikov-andrey@mail.ru

Гудкова Светлана Александровна – кандидат физико-математических наук, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Московский физико-технический институт, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9. E-mail: gudkovasa@susu.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Южно-Уральского государственного университета, филиал в г. Златоусте, 456217, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Пунда Александр Юрьевич – студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: punda.s@mail.ru

Гавриляк Антон Валерьевич – студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: gavriyak19@mail.ru

Павлов Сергей Владиславович – студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: spavlov112@gmail.ru

Зайцева Ольга Владимировна – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, ассистент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nikonovaolga90@gmail.com

Веселков Сергей Николаевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mesved123@yandex.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsovda@susu.ru

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, кафедра экологии химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mosunovatv@susu.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru.

Поступила в редакцию 7 мая 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200306

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF MULTI-COMPONENT CERAMICS (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃ WITH PEROVSKITE STRUCTURE

V.E. Zhivulin^{1,2}, zhivulinve@mail.ru
A.Yu. Starikov¹, starikov-andrey@mail.ru
S.A. Gudkova^{1,3}, gudkovasa@susu.ru
E.A. Trofimov^{1,4}, tea7510@gmail.com
A.Yu. Punda¹, punda.s@mail.ru
A.V. Gavriyak¹, gavriyak19@mail.ru
S.V. Pavlov¹, spavlov112@gmail.ru
O.V. Zaitseva¹, nikonovaolga90@gmail.com
S.N. Veselkov¹, mesved123@yandex.ru
D.A. Zherebtsov¹, zherebtsovda@susu.ru
T.V. Mosunova¹, mosunovatv@susu.ru
D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru,

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

³ Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation

⁴ South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

This paper presents the results of the preparation and study of multi-component ceramics with the perovskite structure, the composition of which reflects the formula (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃. Samples were obtained by solid-phase synthesis. The initial components of the charge were powders of BaCO₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, MgO, PbO, TiO₂. The powder mixture was ground by a ball mill to obtain a homogeneous mixture. The finished powder formulations were compacted into cylinder shapes. The pressing process was carried out with the use of a metal mold and a hydraulic press. Sintering was carried out on a platinum substrate in a tubular furnace with silicon carbide heaters at 1350 °C for 5 hours.

After sintering the samples were ground into powder to further study their structure and chemical composition. The chemical composition of the obtained samples was studied by a JEOL JSM 7001F scanning microscope equipped with an energy-dispersive X-ray fluorescence analyzer INCA X-max 80 (Oxford Instruments). The structure was studied on a Rigaku Ultima IV powder diffractometer by X-ray phase analysis. The results of electron microscopic investigation showed that the studied samples contained a large number of cubic crystals, which composition had the perovskite structure with the formula (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb)(Al,Ti,Nb)O₃. Besides, the composition of the samples contained crystals of different composition and shape.

The X-ray phase study of the samples confirms this conclusion. The studied samples contain a large amount of material with the perovskite structure (the pure samples from the database closest to this phase are CaTiO₃, SrTiO₃). Along with this, in the composition of the studied samples niobates and niobate-titanates of alkaline earth metals are present in significant quantities.

Further studies in this direction should make it possible to obtain monophasic samples of these kinds of substances suitable for studying their electromagnetic characteristics.

Keywords: multi-component ceramics, high-entropy oxides, solid-phase synthesis, perovskite.

Received 7 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Твердофазный синтез многокомпонентной керамики (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃ со структурой перовскита / В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков, С.А. Гудкова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 108–115. DOI: 10.14529/chem200306

FOR CITATION

Zhivulin V.E., Starikov A.Yu., Gudkova S.A., Trofimov E.A., Punda A.Yu., Gavrilyak A.V., Pavlov S.V., Zaitseva O.V., Veselkov S.N., Zherebtsov D.A., Mosunova T.V., Vinnik D.A. Solid-Phase Synthesis of Multi-Component Ceramics (Mg,Ca,Ba,Sr,Pb,Al,Ti,Nb)O₃ with Perovskite Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 108–115. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200306

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С ТРИДЕНТАТНЫМИ ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Б.И. Петров, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова,
Н.М. Лазарев, Т.С. Почекутова, В.В. Семёнов**
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

Изучение термических свойств и получение температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов Sn(IV) с тридентатными иминопипридиновыми лигандами методами дифференциальной сканирующей калориметрии и эффузионного метода Кнудсена позволяет применять изучаемые соединения для получения плёнок и покрытий в качестве люминесцентных материалов, а так же компонентов для нелинейной оптики. В качестве объектов исследований выбраны координационные соединения олова(IV), содержащие тридентатные основания Шиффа: 4-(трет-бутил)-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**1**), 2,4-ди-третбутил-6-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**2**), 4-метил-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**3**), 5-метил-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**4**) и 4-хлор-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**5**). Соединения были получены методом темплатного синтеза из тетрахлорида олова, различных о-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов содержат иминопипридиновую функцию, способную к ковалентному связыванию с металлом фенольную группу. Состав и строение комплексов подтверждён данными элементного анализа, ИК- и ЯИР-спектроскопии. По данным РСА, проведённого при 120 К на дифрактометре Agilent Xcalibur (ω -сканирование, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å) кристаллов **2** [C₂₀H₂₅N₂OCl₃Sn, $M = 534,502$; сингония моноклинная, группа симметрии P2₁/c; параметры ячейки: $a = 13,9657(2)$, $b = 12,12140(10)$, $c = 14,3489(2)$ Å; $\beta = 109,512(2)$ град; $V = 2289,68$ Å³; всего отражений 45565; независимых отражений 6696; $R_{int} 0,0525$; $R_1 = 0,0262$, $wR_2 = 0,0469$]. Координационный полиэдр олова – искажённый октаэдр, в экваториальной плоскости которого лежат гетероатомы органического лиганда и один из галоидных заместителей. Остальные два хлорных лиганда занимают апикальное положение. Тридентатный лиганд практически плоский. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). Методом ДСК в интервале температур 25–500 °С изучены фазовые переходы соединений **1–5**. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов **1–5** получали с помощью эффузионного метода Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного вещества в температурных интервалах 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °С для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации. Установлено влияние строения и заместителей в лиганде на летучесть исследуемых соединений.

Ключевые слова: металлоорганические комплексы олова(IV), основания Шиффа, ДСК, эффузионный метод Кнудсена, фазовый переход, давление пара, термодинамические параметры сублимации.

Введение

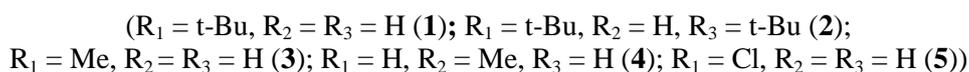
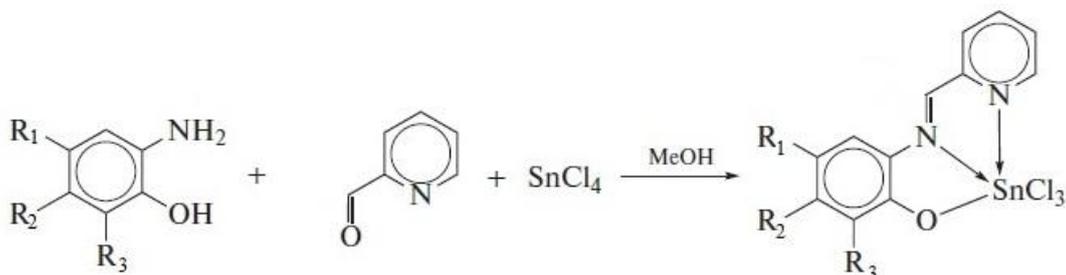
Комплексы олова(IV), полученные методом темплатного синтеза из тетрахлорида олова, различных о-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов, содержащие иминопипридиновую функцию, способную к ковалентному связыванию с металлом фенольную группу, являются перспективным классом химических соединений металлов [1]. Подобные соединения из-за разнообразия получаемых производных успешно решают ряд прикладных задач [2–6]. Например, можно отметить, что соединения олова обладают антимикробными [7], бактерицидными [8], противогрибковыми [9], противовоспалительными [10] и другими свойствами. Кроме того, на их основе

получены люминесцентные материалы [11–15], а также компоненты для создания материалов нелинейной оптики [16].

Для получения плёночных покрытий осаждением из паровой фазы необходимо иметь количественные данные о термических превращениях и температурных зависимостях давления насыщенного пара. С этой целью в настоящей работе представлены результаты исследования термических превращений методом ДСК в интервале температур 25–500 °С. Так же с помощью эффузионного метода Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного вещества получены температурные зависимости давления насыщенного пара исследуемых веществ. Рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации. Установлено влияние строения и заместителей в лиганде на летучесть исследуемых соединений.

Экспериментальная часть

Синтез комплексов олова 1–5 с тридентатными ONN-лигандами проводили в аэробной атмосфере по реакции, приведённой на схеме:



Подробно методика получения комплексов олова с основаниями Шиффа из тетрахлорида олова, различных замещённых о-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов описана в работе [1], в которой приведены данные С,Н-анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса 2 проведён на дифрактометре Agilent Xcalibur E (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, $T = 100(2) \text{ K}$). Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F_{hk}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в 2 были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{iso}} = 1,2U(\text{C})_{\text{eq}}$. Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учёт поглощения и уточнения структур проведены с использованием программных пакетов SAINT [17], SADABS [18], SHELX [19] и CrysAlisPRO [20]. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента более подробно приведены в [1].

Дальнейшие эксперименты по изучению термических свойств комплексов 1–5 проводили после их возгонки в вакууме ($10^{-3} \text{ мм рт. ст. при } 150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была использована для изучения фазовых переходов соединений 1–5 с помощью прибора DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия) в интервале температур 25–500 °С. Конструкция прибора и методика эксперимента аналогичны представленным в работах [21–22]. Проверку надежности работы прибора осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Установлено, что устройство и методика измерений позволяют оценивать температуры превращений с точностью $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, а энтальпии фазовых переходов – с погрешностью эксперимента не выше $\pm 1 \%$. Измерения комплексов проводились в атмосфере аргона со скоростью нагрева 5 град/мин.

Эффузионный метод Кнудсена [23–24] использовался для получения температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов 1–5. Для этого применялась эффузионная камера из нержавеющей стали диаметром 9 мм и высотой 11 мм. Эффузионное отверстие представ-

ляет собой короткую трубку длиной $l = 0,05$ мм и диаметром $r = 0,35$ мм. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составило 660. Исходя из того, что $0 < l/r \leq 1,5$; коэффициент Клаузинга, характеризующий сопротивление отверстия потоку пара, рассчитывали по формуле

$$K = \frac{1}{1 + 0,5 \frac{l}{r}}.$$

Таким образом, произведение коэффициента Клаузинга на площадь эффузионного отверстия составило $K \cdot S = 8,14 \cdot 10^{-4}$ см².

Исследуемое вещество при нагревании эффузионной камеры в вакууме (1×10^{-4} – 1×10^{-3} мм рт. ст.) возгоняется, а количество сублимирующегося через равные промежутки времени вещества определяется по потере веса эффузионной камеры с помощью весов Мак-Бена. Чувствительность весов определяли взвешиванием калибровочных грузиков, имеющих известную массу, и эта величина составила $(1,0162 \pm 0,0002)$ г на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8). Температура эффузионной ячейки измерялась с помощью Pt/Rh термопары ($\pm 0,1$ °С).

Давление пара рассчитывали по формуле:

$$p = 17,14 \frac{\Delta m}{K \cdot S \cdot t} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где p – давление пара исследуемого вещества, мм рт. ст.; Δm – изменение массы ячейки с веществом, г; S – площадь эффузионного отверстия, см²; K – коэффициент Клаузинга; t – время эффузии, с; T – температура опыта, К; M – молярная масса вещества, г/моль.

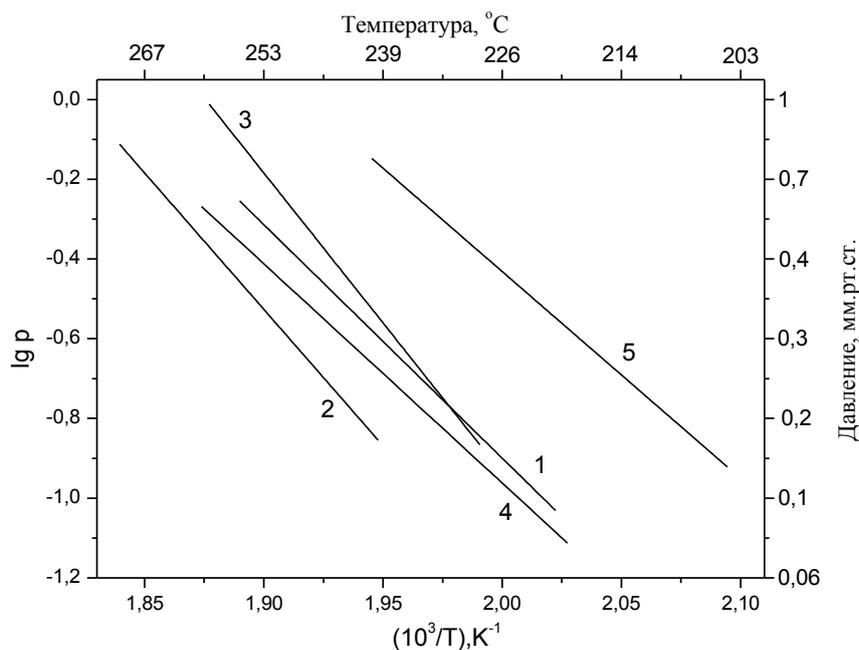
Надёжность работы установки проверяли с помощью измерения давления насыщенного пара и расчётом энтальпии сублимации $\text{Cr}(\text{CO})_6$, для которого имеются достоверные литературные данные [25]. Измеренная нами температурная зависимость давления пара $\text{Cr}(\text{CO})_6$ для интервала 305–330 К описывается уравнением $\lg p$ (мм рт. ст.) = $11,299 - 3413,5/T$ ($R^2 = 0,998$), из которого следует, что $\Delta_{\text{субл}}H(330) = 65,27$ кДж/моль. Литературные данные $\Delta_{\text{субл}}H(298,15) = 65,3$ кДж/моль хорошо согласуются с полученными результатами.

Обсуждение результатов

Термическая устойчивость и фазовые переходы комплексов **1–5** в конденсированной фазе изучались с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °С. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. За температуры плавления изучаемых соединений принимали температуру, соответствующую началу перехода, согласно стандартной методике Netzsch Software Proteus: 330, 318, 310, 270 и 310 °С для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Все исследуемые вещества претерпевают разложение выше 350 °С.

Измерения давлений насыщенных паров комплексов **1–5** проводились эффузионным методом Кнудсена с массовой регистрацией количества сублимированных соединений в температурных диапазонах 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °С для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Все исследованные комплексы конгруэнтно сублимируют в выбранных температурных диапазонах. Температурные зависимости давления насыщенного пара приведены на рисунке, коэффициенты уравнения давления пара $\log p$ (мм рт. ст.) = $-A/T + B$ для соединений **1–5** и рассчитанные энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}H$) и энтропии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}S$) приведены в таблице.

Комплексы олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами обладают высокими интервалами сублимации 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °С для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Молекулярное и кристаллическое строение исследовано на примере соединения **2** методом РСА [1]. Причиной высоких интервалов возгонки может являться сопряжение π -системы иминопиридинового фрагмента с π -системой фенольного кольца. Кроме того, тридентатный лиганд имеет плоское строение (отклонение атомов от плоскости лиганда не более 0,07 Å), а природа заместителей практически не влияет на строение исследуемых веществ. На основании температурных зависимостей давления насыщенных паров соединений **1–5** установлено, что наиболее летучим среди исследуемых комплексов олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами является соединение **5**, которое сублимирует в температурном интервале 204–240 °С. Вещество **4**, содержащее в фенольном фрагменте метильный заместитель, сублимирует при 220–260 °С.



Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений 1–5

Коэффициенты уравнений А и В зависимости давления насыщенного пара $\lg p = -A/T + B$ и термодинамические параметры процесса сублимации для комплексов 1–5 ($R^2 = 0,998$)

Соединение	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	A	B	$\Delta_{\text{субл}}H, (\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$	$\Delta_{\text{субл}}S, (\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
1	221–256	$5,86 \pm 0,31$	$10,81 \pm 0,59$	$112,15 \pm 1,6$	$151,76 \pm 2,3$
2	240–270	$7,52 \pm 0,21$	$14,11 \pm 0,39$	$143,91 \pm 1,9$	$214,92 \pm 2,7$
3	229–259	$6,84 \pm 0,35$	$12,47 \pm 0,67$	$130,9 \pm 1,7$	$183,53 \pm 2,6$
4	220–240	$5,49 \pm 0,27$	$10,03 \pm 0,52$	$105,07 \pm 1,4$	$136,64 \pm 2,5$
5	204–240	$5,18 \pm 0,11$	$9,94 \pm 0,23$	$99,13 \pm 1,3$	$135,11 \pm 2,1$

Аналогичное соединение **3**, имеющее метильную группу в четвертом положении в ароматическом фенольном кольце, обладает более высоким интервалом сублимации 229–259 °С. Различие в летучести **3** и **4** комплексов, по-видимому, связано с возможными различиями кристаллической упаковки исследуемых соединений. Что также прослеживается в различии температур плавления (310 и 270 °С для **3** и **4** соответственно), установленных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Замена метильной группы в фенолятном лиганде на трет-бутильный фрагмент приводит к понижению летучести комплексов **1** и **2**. Соединение **1**, обладающее схожим с веществом **4** интервалом сублимации (221–256 °С), имеет более высокие значения термодинамических параметров сублимации (105,2 и 112,1 кДж/моль для **4** и **1** соответственно). Это может быть объяснено незначительным увеличением молекулярного веса исследуемого соединения. Комплекс **2** с двумя трет-бутильными заместителями, по сравнению с другими исследуемыми соединениями, отличается от них низкой летучестью и более высоким температурным интервалом (240–270 °С). Кроме кристаллической упаковки, это может быть объяснено так же значительным увеличением молекулярного веса.

Заключение

В работе проведено исследование термических свойств комплексов олова(IV), содержащие тридентатные иминопиридиновые лиганды. Термическая устойчивость и фазовые переходы комплексов в конденсированной фазе изучались с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °С. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. Все исследуемые вещества претерпевают разложение выше 350 °С. Измерения давлений насыщенных паров комплексов проводились эффузионным методом Кнудсена с массовой реги-

страцией количества сублимированных соединений. Все исследованные комплексы конгруэнтно сублимируют в выбранных температурных диапазонах.

Исследования выполнены в рамках Госзадания с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук при поддержке федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

Литература

1. Темплатный синтез комплексов олова(IV) с тридентатными иминоприридиновыми лигандами / А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова, А.В. Малеева и др. // Координационная химия. – 2019. – Т. 45, № 3. – С. 158–169. DOI: 10.1134/S0132344X1902004X
2. Kumar, S. New Diorganotin(IV) Complexes of Salicylaldehyde Based Hydrazones Bearing Furan Heterocycle Moiety: X-ray Structural Investigation of Dimethyltin(IV) and Diphenyltin(IV) Complexes / S. Kumar, M. Nath // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 856. – P. 87–99. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.037
3. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Supramolecular Features of Bicycloazastannoxides Derived from Schiff Bases with L-Tyrosine / T.S.B. Baula, P. Kehie, A.Duthie et. al. // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 828. – P. 96–105. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.11.028
4. Dinuclear Heptacoordinate Dibutyltin(IV) Complexes Derived from Schiff Bases and Dicarboxylates: Synthesis, Cytotoxicity and Antioxidant Activity / A. Ramirez-Jimenez, R. Luna-Garcia, A. Cotes-Lozada et. al. // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 738. – P. 10–19. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.038
5. Synthesis and Characterization of Tin(IV) and Organotin(IV) Complexes of [N²-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldimine. X-ray Crystal Structures of n-Butyldichloro[N²-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)*N,N',O*]Tin(IV) and n-diphenylchloro[N²-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)*N,N',O*]Tin(IV) / S.B. Teo, H.-S. Teo, S.-T. Chang et. al. // J. Coord. Chem. – 2000. – V. 49, № 4. – P. 269–280. DOI: 10.1080/00958970008022237
6. Ramirez-Jimenez, A. Penta- and Heptacoordinated Tin(IV) Compounds Derived from Pyridine Schiff Bases and 2-Pyridine Carboxylate: Synthesis and Structural Characterization / A. Ramirez-Jimenez, E. Gomez, S. Hernandez // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694, № 18. – P. 2965–2975. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.035
7. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Triorganotin(IV) Derivatives of Some Bioactive Schiff Base Ligands / P. Bhatra, J. Sharma, R.A. Sharma et. al. // Appl. Organomet. Chem. – 2016. – V. 31, № 7. – P. 3639. DOI: 10.1002/aoc.3639
8. Bis-Dorganotin(IV) Complexes with Binucleating Hydrozones Derived from a Methylene-Bis-Aromatic Aldehyde as Linker: Synthesis, Spectral and Structural Characterization, Antibacterial Activity and DNA Cleavage Studies / H. Zafarian, T. Sedaghat, H. Motamedi et. al. // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 853. – P. 184–192. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.040
9. Ahlawat, A. Synthesis, Characterization, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Organotin(IV) Complexes of Schiff Base Ligands of 2-Amino-6-Substituted Benzothiazole Derivatives / A. Ahlawat, V. Singh, S. Asija // Chem. Papers. – 2017. – V. 71, № 11. – P. 2195–2208. DOI: 10.1007/s11696-017-0213-9
10. Kovala-Demertzi, D. Recent Advances on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs: Organotin Complexes of NSAIDs / D. Kovala-Demertzi // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691, № 8. – P. 1767–1774. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.11.058
11. Synthesis, Structure and Property of Diorganotin Complexes with Chiral N-(5-Chlorosalicylidene)Valinate Ligand / L. Tian, Y. Yao, Y. Wang et. al. // J. Mol. Struct. – 2018. – V. 1156. – P. 441–449. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.132
12. Two-Proton Absorption Properties of Four New Pentacoordinated Diorganotin Complexes Derived from Schiff Bases with Fluorine / A. Enriquez-Cabrera, A. Vega-Penalzoza, V. Alvarez-Venicio et al. // Organomet. Chem. – 2018. – V. 855. – P. 51–58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.014

13. Effect of the π -Conjugation Length of Bipyridil Ligand on the Photophysical Properties of Binuclear Organotin(IV) Complexes: Synthesis and Characterization of Dimethyltin(IV) Complexes with Bipyridyl / E. Najafi, M.M. Amini, M. Janghour et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – V. 415. – P. 52–60. DOI: 10.1016/j.ica.2014.02.032
14. Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Heterojunction Light-Emitting Devices / P.E. Borrows, S.V. Bulovic, D.M. McCarty et al. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79, № 10. – P. 7991–8005. DOI: 10.1063/1.111453
15. Tetravalent Tin Complex with Electron Affinity for Electroluminescent Application / X.T. Tao, M. Shimomura, H. Suzuki et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76, № 24. – P. 3522–3524. DOI: 10.1063/1.126694
16. Microwave-Assisted Synthesis, Third-Order Nonlinear Optical Properties, Voltammetry Cyclic and Theoretical Calculations of Organotin Compounds Bearing Push-Pull Schiff bases / M.C. Garcia-Lopez, B.M. Munoz-Florez, R. Chan-Navarro et al. // *Organomet. Chem.* – 2018. – V. 806. – P. 68–76. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.01.030
17. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
18. Krause, L. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-ray Sourced for Single-Crystal Structure Determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48, № 1. – P. 3–10. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
19. Sheldrick, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – V. 71, № 1. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
20. Agilent. CrysAlis PRO. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd, 2014.
21. Hohne, G.W.H. Differential Scanning Calorimetry / G.W.H. Hohne, W.F. Hemminger, H.F. Flammersheim, Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 299 p.
22. Drebuschak, V.A. Calibration Coefficient of a Heat-Flow DSC. Part II. Optimal Calibration Procedure / V.A. Drebuschak // *J. of Therm. and Cal.* – 2005. – V. 79, № 1. – P. 213–218. DOI: 10.1007/s10973-004-0586-1
23. Knudsen, M. Die Molekularstromung der Gase durch Offnungen und die Effusion / M. Knudsen. – 1909. – V. 333, № 5. – P. 999–1016. DOI: 10.1002/andp.19093330505
24. Лебедев, Ю.А. Термохимия парообразования органических веществ / Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
25. Сыркин, В.Г. Карбонилы металлов / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 1983. – 200 с.

Петров Борис Иванович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Пискунов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: pial@iomc.ras.ru

Трофимова Олеся Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: olesya@iomc.ras.ru

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: nikolai-lazarev@mail.ru

Почкутова Татьяна Семёновна – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vkhamylov@yandex.ru

Семёнов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28 мая 2020 г.

THE TEMPERATURE DEPENDENCIES OF THE VAPOR PRESSURE OF Sn(IV) COMPLEXES WITH TRIDENTATE IMINOPYRIDINE LIGANDS

B.I. Petrov, bip@iomc.ras.ru

A.V. Piskunov, pial@iomc.ras.ru

O.Yu. Trofimova, olesya@iomc.ras.ru

N.M. Lazarev, nikolai-lazarev@mail.ru

T.S. Pochekutova, vkhamylov@yandex.ru

V.V. Semenov, vvsemenov@iomc.ras.ru

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,
Nizhny Novgorod, Russian Federation*

Studying the thermal properties and obtaining the temperature dependences of the saturated vapor pressure of Sn(IV) complexes with tridentate iminopyridine ligands by differential scanning calorimetry and the Knudsen effusion method allows the studied compounds to be used to obtain films and coatings acting as luminescent materials, as well as components for nonlinear optics. The following coordination compounds of tin(IV) containing tridentate Schiff bases were selected as objects of research: 4-(tert-butyl)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**1**), 2,4-di-tert-butyl-6-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**2**), 4-methyl-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**3**), 5-methyl-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**4**), and 4-chloro-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**5**). These compounds were prepared by template synthesis from tin tetrachloride, various o-aminophenols and α -carbonyl substituted pyridines containing the iminopyridine functional group capable of covalently binding a phenolic group to a metal. The composition and structure of the complexes have been confirmed by elemental analysis, IR and NIR spectroscopy. The X-ray diffraction data, obtained at 120 K on an Agilent Xcalibur diffractometer (ω scanning, MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å) for crystals **2** [$C_{20}H_{25}N_2OCl_3Sn$, $M = 534.502$; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 13.9657(2)$, $b = 12.12140(10)$, $c = 14.3489(2)$ Å; $\beta = 109.512(2)$ degrees; $V = 2289.68$ Å³; total reflections 45565; independent reflections 6696; $R_{int} = 0.0525$; $R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0469$]. The tin coordination polyhedron is a distorted octahedron, with heteroatoms of an organic ligand and one of the halide substituents in the equatorial plane. The remaining two chlorine ligands occupy an apical position. The tridentate ligand is almost flat. The structure is registered with the Cambridge Structural Data Bank (No. 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). The phase transitions of compounds 1–5 have been studied in the temperature range 25–500 °C using the DSC method. For all the studied complexes an endothermic transition associated with melting has been revealed. The temperature dependences of the saturated vapor pressure of complexes 1–5 have been obtained using the Knudsen effusion method with weight recording of the sublimated substance amount in the temperature ranges 221–256, 240–270, 229–259, 220–260, and 204–240 °C for **1**, **2**, **3**, **4**, and **5**, respectively. The thermodynamic parameters of sublimation processes have been calculated. The effect of the structure and substituents in the ligand on the volatility of the studied compounds has been established.

Keywords: organometallic tin(IV) complexes, Schiff bases, DSC, Knudsen effusion method, phase transition, vapor pressure, thermodynamic parameters of sublimation.

References

1. Piskunov A.V., Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Cherkasov A.V. [Template Synthesis of Tin(IV) Complexes with Tridentate iminopyridine Ligands]. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 45, no. 3, pp. 188–199. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1070328419020040
2. Kumar S., Nath M. New Diorganotin(IV) Complexes of Salicylaldehyde Based Hydrazones Bearing Furan Heterocycle Moiety: X-ray Structural Investigation of Dimethyltin(IV) and Diphenyltin(IV) Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2018, vol. 856, pp. 87–99. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.037

3. Baula T.S.B., Kehie P., Duthie A., Wang R., Englert U., Hopfl H. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Supramolecular Features of Bicycloazastannoxides Derived from Schiff Bases with L-Tyrosine. *J. Organomet. Chem.*, 2017, vol. 828, pp. 96–105. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.11.028
4. Ramirez-Jimenez A., Luna-Garcia R., Cotes-Lozada A., Hernandez S., Ramirez-Apan T., Nieto-Camacho A., Gomez E. Dinuclear Heptacoordinate Dibutyltin(IV) Complexes Derived from Schiff Bases and Dicarboxylates: Synthesis, Cytotoxicity and Antioxidant Activity. *J. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 738, pp. 10–19. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.038
5. Teo S.-B., Teo H.-S., Chang S.-T., Yeow L.-M., Tiekink E.R.T. Synthesis and Characterization of Tin(IV) and Organotin(IV) Complexes of [N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldimine. X-ray Crystal Structures of n-Butyldichloro[N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)-N,N',O]Tin(IV) and n-diphenylchloro[N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)-N,N',O]Tin(IV). *J. Coord. Chem.*, 2000, vol. 49, no. 4, pp. 269–280. DOI: 10.1080/00958970008022237
6. Ramirez-Jimenez A., Gomez E., Hernandez S. Penta- and Heptacoordinated Tin(IV) Compounds Derived from Pyridine Schiff Bases and 2-Pyridine Carboxylate: Synthesis and Structural Characterization. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 18, pp. 2965–2975. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.035
7. Bhatr P., Sharma J., Sharma R.A., Singh Y. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Triorganotin(IV) Derivatives of Some Bioactive Schiff Base Ligands. *Appl. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 31, no. 7, pp. e3639–e3640. DOI: 10.1002/aoc.3639
8. Zafarian H., Sedaghat T., Motamedi H., Trzybinski D., Wozniak K. Bis-Dorganotin(IV) Complexes with Binucleating Hydrozones Derived from a Methylene-Bis-Aromatic Aldehyde as Linker: Synthesis, Spectral and Structural Characterization, Antibacterial Activity and DNA Cleavage Studies. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 853, pp. 184–192. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.040
9. Ahlawat A., Singh V., Asija S. Synthesis, Characterization, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Organotin(IV) Complexes of Schiff Base Ligands of 2-Amino-6-Substituted Benzothiazole Derivatives. *Chem. Papers*, 2017, vol. 71, no. 11, pp. 2195–2208. DOI: 10.1007/s11696-017-0213-9
10. Kovala-Demertzi D. Recent Advances on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs: Organotin Complexes of NSAIDs. *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, no. 8, pp. 1767–1774. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.11.058
11. Tian L., Yao Y., Wang Y., Liu J. Synthesis, Structure and Property of Diorganotin Complexes with Chiral N-(5-Chlorosalicylidene)Valinate Ligand. *J. Mol. Struct.*, 2018, vol. 1156, pp. 441–449. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.132
12. Enriquez-Cabrera A., Vega-Penalosa A., Alvarez-Venicio V., Romero-Avila M., Lacroix, G., Ramos-Ortiz P.G., Santillan R., Farfan N. Two-Proton Absorption Properties of Four New Pentacoordinated Diorganotin Complexes Derived from Schiff Bases with Fluorine. *Organomet. Chem.*, 2018, vol. 855, pp. 51–58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.014
13. Najafi E., Amini M.M., Janghouri M., Mohajerani E., Ng S.W. Effect of the π -Conjugation Length of Bipyridil Ligand on the Photophysical properties of binuclear organotin(IV) complexes: synthesis and characterization of dimethyltin(IV) Complexes with Bipyridyl. *Inorg. Chim. Acta.*, 2014., vol. 415, pp. 52–60. DOI: 10.1016/j.ica.2014.02.032
14. Borrows P.E., Bulovic S.V., McCarty D.M., Forrest S.R., Cronin J.A., Thompson M.E. Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Heterojunction Light-Emitting Devices. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, no.10, pp. 7991–8005. DOI: 10.1063/1.111453
15. Tao X.T., Shimomura M., Suzuki H., Miyata S., Sasabe H. Tetravalent Tin Complex with Electron Affinity for Electroluminescent Application. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 24., pp. 3522–3524. DOI: 10.1063/1.126694
16. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Florez B.M., Chan-Navarro R., Jimenez-Perez V.M., Moggio I., Arias E., Rodrigues-Ortega V, Ochoa M.E. Microwave-Assisted Synthesis, Third-Order Nonlinear Optical Properties, Voltammetry Cyclic and Theoretical Calculations of Organotin Compounds Bearing Push-Pull Schiff Bases. *Organomet. Chem.*, 2018, vol. 806, pp. 68–76. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.01.030
17. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.

18. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-ray Sourced for Single-Crystal Structure Determination. *J. Appl. Cryst.*, 2015, vol. 48, no. 1, pp. 3–10. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
19. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C*, 2015, vol. 71, no. 1, pp. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
20. Agilent. CrysAlis PRO. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd, 2014.
21. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
22. Drebuschak V.A. Calibration Coefficient of a Heat-Flow DSC. Part II. Optimal Calibration Procedure. *J. Therm. and Cal.*, 2005, vol. 79, no. 1, pp. 213–218. DOI: 10.1007/s10973-004-0586-1
23. Knudsen M. Die Molekularstromung der Gase durch Offnungen und die Effusion. *Ann. d. Phys.*, 1909, vol. 333 no. 5, pp. 999–1016. DOI: 10.1002/andp.19093330505
24. Lebedev Yu.A., Miroshnichenko E.A. *Termokhimiya paroobrazovaniya organicheskikh veshchestv* [Thermochemistry of Vaporization of Organic Compounds]. Moscow; Nauka, 1981. 216 p.
25. Syrkin V.G. *Karbonily metallov* [Metal Carbonyls]. Moscow; Khimiya, 1983. 200 p.

Received 28 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами / Б.И. Петров, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 116–124. DOI: 10.14529/chem200307

FOR CITATION

Petrov B.I., Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Lazarev N.M., Pochekutova T.S., Semenov V.V. The Temperature Dependencies of the Vapor Pressure of Sn(IV) Complexes with Tridentate Iminopyridine Ligands. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 116–124. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200307

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля**: зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты**: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, без нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакционной коллегии: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Рыбаковой А.В., e-mail: sharutin50@mail.ru; rybakovaav@susu.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Журнал «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» основан в 2009 году.

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Главный редактор – В.В. Шарутин.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.03 – Органическая химия (химические науки), 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции, издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 32.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 12, № 3
2020

16+

Редактор *Н.Н. Егорьева*
Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 30.07.2020. Дата выхода в свет 07.08.2020. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Тираж 500 экз. Заказ 170/210. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.