# Том 47, номер 12, 2021

Синтез, строение и применение органических соединений висмута В. В. Шарутин, А. И. Поддельский, О. К. Шарутина

719

\_

\_

УДК 546.87

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

© 2021 г. В. В. Шарутин<sup>1, \*</sup>, А. И. Поддельский<sup>2, \*\*</sup>, О. К. Шарутина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru \*\*e-mail: aip@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г. После доработки 21.04.2021 г. Принята к публикации 24.04.2021 г.

Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования органических соединений висмута, основан на анализе литературы, опубликованной за период с 2010 по 2020 г. Некоторые более ранние работы представлены в обзоре из-за их важности. Библиография – 190 ссылок.

Ключевые слова: висмут, органические соединения висмута, синтез, строение

DOI: 10.31857/S0132344X21120021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	719
Триорганильные соединения висмута	719
Производные висмута общей формулы RBiX <sub>2</sub> и R <sub>2</sub> BiX	732
Реакции отщепления органических заместителей от триорганилвисмута	732
Иные методы синтеза производных висмута RBiX <sub>2</sub> и R <sub>2</sub> BiX	742
Синтез соединений висмута с полидентатными арильными лигандами	752
Арильные производные висмута(V)	778
Заключение	785
Список литературы	785

## введение

С момента открытия в 1975 г. возможности использования органических соединений висмута в тонком органическом синтезе [1], число публикаций, посвященных разработке методов синтеза, исследованию реакционной способности и особенностей строения висмуторганических производных, значительно возросло. Атом висмута в своих органических соединениях может быть непосредственно связан с 1, 2, 3, 4, 5 или 6 органическими радикалами, кроме того, известно много типов производных висмута, в которых имеет место замещение одного или нескольких органических заместителей на атомы галогенов или другие электроотрицательные группы. Разнообразие типов висмуторганических соединений привело к значительному расширению исследований в этой области [2], наблюдаемому за последние годы. Непосредственным поводом для этого явились непрекращающиеся попытки найти для висмуторганических соединений возможности их более широкого использования в химии и медицине. Ключевое положение в химии органических производных висмута занимают соединения  $R_3Bi$ , среди которых подавляющая часть — арильные производные. Из них могут быть получены многочисленные соединения висмута несимметричного строения ( $RBiX_2$  и  $R_2BiX$ ) и производные пятивалентного висмута.

# ТРИОРГАНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВИСМУТА

Триорганильные производные висмута  $R_3B_i$ , как правило, с высоким выходом синтезируют из магний- или литийорганических соединений. Так, бензильные производные висмута получены по реакции дихлорида арилвисмута Ar'BiCl<sub>2</sub> [Ar' = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] с бензилмагнийхлоридом в тетрагидрофуране с образованием Ar'Bi(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> с высоким выходом (схема 1) [3].



Аналогично синтезировали трибензилвисмут  $Bi(\eta^1-CH_2Ph)_3$ . Рентгеновская кристаллография и спектроскопические исследования подтверждают  $\eta^1$ -связь бензильных лигандов в данных соединениях. В первом соединении Ar'Bi $(\eta^1-CH_2Ph)_2$  присутствует лишь один короткий контакт Bi···N (3.058(4) Å), расстояния Bi $-C_{Alk}$  (2.299(4) и 2.340(4) Å) длиннее, чем в Bi $(\eta^1-CH_2Ph)_3$  (2.289(4), 2.291(4) и 2.295(4) Å) и триметилвисмуте (2.23(2), 2.26(2) и 2.288(16) Å) [4]. Отметим особенность структуры последнего, в кристалле которого молекулы ассоциированы в димеры (расстояние Bi···Bi 3.899(1) Å).

Триаллилвисмут All<sub>3</sub>Bi, синтезированый из аллилмагнийбромида и трихлорида висмута, был предложен в качестве инициатора контролируемой радикальной полимеризации стирола [5]. Протонолиз All<sub>3</sub>Bi достаточно сильной кислотой Бренстеда [PhNMe<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> позволил выделить комплекс висмута [All<sub>2</sub>Bi(THF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в виде твердого вещества желтого цвета (схема 2), в катионе которого атом висмута имеет *бис*-феноидальную координационную геометрию с апикально расположенными молекулами ТГФ.



 $[All_2Bi(THF)_2]^+[B(C_6H_3Cl_2)_4]^-$ 



*Трис*(метилаллил)висмут, полученный из реактива Гриньяра и трихлорида висмута, также был структурно охарактеризован. По данным PCA, в этом соединении алильные лиганды координируются с атомом висмута по  $\eta^1$ -типу, причем средняя длина связи Bi-C (2.32(2) Å) близка к аналогичной связи для другого охарактеризованного соединения висмута, содержащего аллильный

лиганд —  $\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}_2(\eta^1-All)Bi$  [6]. Комплекс  $[All_2Bi(THF)_2]^+[B(C_6H_3Cl_2)_4]^-$  количественно реагирует с двумя эквивалентами альдегида в ТГФ при температуре окружающей среды с образованием продукта карбометаллирования  $[(AllCH(Ar)O)_2Bi(THF)_2]^+[B(C_6H_3Cl_2)_4]^-$  с выходом до 99% (схема 3).



 $[All_2Bi(THF)_2]^+[B(C_6H_3Cl_2)_4]^-$ 

Схема 3.

Триорганилвисмут Bi(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-2)<sub>3</sub>, полученный из трихлорида висмута и алкилмагнийбромида, охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, который выявил формирование двумерной сетки в результате  $\pi$ -координационных взаимодействий висмут—арен с расстояниями 3.659 Å (висмут-ареноцентроид) и 3.869 Å (ареновые центроиды) соответственно (схема 4) [7].



С целью сравнения с координационной химией лантанидов были синтезированы и структурно охарактеризованы соединения висмута несимметричного строения  $Ar_2BiR$ , содержащие N,C,N-лиганды 2,6- $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$  [6]. В частности, добавлением раствора аллилмагнийхлорида в тетрагидрофуране к хлориду диарилвисмута в ТГФ был син-

тезирован аллильный комплекс висмута (2,6- $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3)_2Bi(All)$ , в котором аллильный лиганд связан с атомом металла по  $\eta^1$ -типу; один N,C,N-лиганд является тридентатным, а второй образует только одну координационную связь Bi···N (схема 5).



 $(2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3)_2Bi(All)$ 



Из пентафторэтиллития и треххлористого висмута в эфире при пониженной температуре получали *трис*(пентафторэтил)висмут Bi(CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (схема 6), в котором длины связей Bi-C (2.331(5), 2.338(5), 2.351(5) Å) [8] максимальны в ряду производных  $R_3Bi$  из-за повышения электроотрицательности алкильных заместителей при атоме висмута.



Стабильный висмабензол был синтезирован из алюминийорганического производного (схема 7) [9].



Предполагаемая ароматичность этого тяжелого бензола, включающего элемент шестого периода, была исследована методами РСА. ЯМР. УФ-спектроскопии, а также теоретическими расчетами. Структурный анализ полученного висмабензола выявил плоское кольцо, содержащие ненасыщенные связи Ві-С и С-С. Также исследована реакция висмабензола с лиметилацетиленликарбоксилатом (схема 8), в результате которой был синтезирован висма-[2.2.2]-бициклооктадиен, охарактеризованный метолом РСА.





Висмуторганическое производное пропеллеровидного орто-замещенного фтортрифенилсилана (висмасилатриптицен) синтезировали из хлорида висмута и *mpuc*(2-литийфенил)фторсилана, который получали по реакции литирования трис(2-бромфенил)фторсилана или трис(2-иодфенил)фторсилана бутиллитием в гексане (схема 9) [10].



#### Схема 9.

Из данных РСА следовало, что взаимодействия между атомами кремния и висмута не наблюдалось несмотря на их большие размеры.

Висмуторганические соединения с N,Сарильным лигандом LBi(Ph)Cl и LMPh<sub>2</sub> были получены с хорошим выходом из дихлорида ариллития LBiCl<sub>2</sub> (L = o-(CH=N-Dipp)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и фениллития в соотношении 1 : 1 или 1 : 2 (схема 10) [11].



Схема 10.

722

Несимметричные соединения  $(C_6F_5)_2BiR$  и  $[2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2]_2BiR$ , где  $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ , были получены по реакции  $RBiBr_2$  с  $C_6F_5MgBr$  и 2,4,6- $(C_6F_5)_3C_6H_2Li$ , соответственно, при мольном соотношении 1 : 2 [12]. Бромиды  $R(C_6F_5)BiBr$ , R(Mes)BiBr и R(Ph)BiBr были получены из эквимолярных количеств  $RBiBr_2$  и  $C_6F_5MgBr$ , MesMgBr или PhMgBr или из PhBiBr<sub>2</sub> и RLi в мольном соот-

ношении 1 : 1. Во всех соединениях, содержащих диметиламинометильную группу в арильном лиганде, присутствует весьма прочная координационная связь Bi····N (2.511(9)–3.334(16) Å).

Продуктом реакции RLi ( $R = 2-(Et_2NCH_2)C_6H_4$ ) с BiCl<sub>3</sub> в мольном соотношении 3 : 1 является триарилвисмут ( $2-(Et_2NCH_2)C_6H_4$ )<sub>3</sub>Bi (схема 11) [13].



По аналогичной схеме был получен (2 $iPr_2NCH_2-C_6H_4$ )<sub>3</sub>Bi, в котором координационный полиэдр центрального атома представляет искаженный октаэдр (Bi-C 2.272(3), 2.276(3), 2.279(3) Å и тесные контакты Bi···N 3.052(3), 3.021(3), 3.074(2) Å) (схема 11) [14]. Производные  $(iPr_2P-Ace)_3Bi$  и  $(iPr_2P-Ace)_2BiPh$ (Ace = аценафтен-5,6-диил) были синтезированы из хлорида висмута и ариллития [15] по следующей схеме (схема 12).





В [16] описан синтез нейтрального *трис*-2-пиридильного Ві-содержащего лиганда (6-Ме-2-Ру)<sub>3</sub>Ві, который при действии [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> в растворе ацетонитрила превращается в комплекс меди  $\{[(6-Me-2-Py)_3Bi]Cu(MeCN)\}^+[PF_6]^-$  (схема 13).



Схема 13.

Схема 14.

 $[((6-Me-2-Py)_{3}Bi)Cu(CH_{3}CN)]^{+}PF_{6}^{-}$ 

Прибавление к  $\{[(6-Me-2-Py)_3Bi]Cu(MeCN)\}^+$ - $[PF_6]^-$  хлорида тетрабутиламмония приводит к ко-

 $\begin{array}{c} Bi \\ N \\ N \\ Cu^{+} \\ CH_{3}CN \end{array} \xrightarrow{[Bu_{4}N]^{+}Cl^{-}} \\ PF_{6}^{-} \\ Cl \\ [((6-Me-2-Py)_{3}Bi)Cu(MeCN)]^{+}PF_{6}^{-} \end{array} \xrightarrow{Bi} \\ Cl \\ \end{array}$ 



личественному образованию димерного комплекса [(6-Me-2-Ру)Bi(6-Me-2-Ру)\_CuCl]<sub>2</sub> (схема 14).



Реакция димезитил-1,8-нафталиндиилбората лития с хлоридом дифенилвисмута приводит к образованию 1-(дифенилвисмут)-8-(димезитилбор)нафталиндиила Mes<sub>2</sub>B(1,8-Napht)BiPh<sub>2</sub> (схема 15) [17].





Из данных PCA следует, что 1,8-нафталиндиильный остов обеспечивает короткие расстояния Bi  $\rightarrow$  B (3.330 Å). За счет взаимодействия  $p(Bi) \rightarrow p(B)$  стабильность комплекса возрастает на 6.32 ккал/моль.

Соединения висмута (o-PPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiX (X = = Me, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) были синтезированы из хлорида диарилвисмута и органиллития (схема 16) [18].



 $(o-PPh_2-C_6H_4)_2Bi(C_6F_5)$ 

# Схема 16.

Авторы [19] из хлоридов дифенилфосфора и дифенилвисмута синтезировали P,Bi-содержащий ксантеновый лиганд Xan(PPh<sub>2</sub>)(BiPh<sub>2</sub>) (схема 17).



#### Схема 17.

Атомы фосфора и висмута в Xan(PPh<sub>2</sub>)(BiPh<sub>2</sub>) имеют тетраэдрическое окружение, однако расстояние между ними (4.2096(15) Å) незначительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов 4.3 Å [20]. Новое соединение висмута (*n*-Tol)<sub>2</sub>BiR (схема 18), содержащий амидный фрагмент, было синтезировано и структурно охарактеризовано [21].



Из данных PCA следует наличие внутримолекулярных взаимодействий между висмутом и карбонильным атомом кислорода. Центральный атом имеет псевдотригонально-бипирамидальную координацию. Соединение показало сильную антипролиферативную активность во всех протестированных клеточных линиях. В частности, комплекс был более чувствительным, чем аналогичное соединение сурьмы.

Комлекс с N,C,N-пинцерным лигандом — [2-(диметиламинометил)фенил]-бис(4-метил-фенил)висмут (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Bi(*n*-Tol)<sub>2</sub> получали из хлорида бис(*пара*-толил)висмута и*о*-литий-N-диметилбензиламина [22]. В молекулах соединения наблюдаются внутримолекулярные контакты Bi···N (2.902(4) Å).

Соединения висмута  $[2-{E(CH_2CH_2)_2NCH_2}C_6H_4]_3Bi,$ где E = O или MeN, синтезировали по реакции соответствующего *орто*-литиевого производного с трихлоридом висмута в мольном соотношени 3 : 1 [23]. Для  $R_3Bi$  внутримолекулярные взаимодействия  $N \cdots Bi$  средней силы (3.170(7) Å для [2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Bi и 3.211(5) Å для [2-{MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Bi) приводят к искажению октаэдрического (C,N)<sub>3</sub>Bi-ядра. Шестичленные кольца морфолина и пиперазина в этих комплексах принимают конформацию стула, которая препятствует внутримолекулярной координации атомов кислорода или азота.

Из замещенного ферроцениллития и хлорида дифенилвисмута получили  $Ph_2Bi(2-Me_2NCH_2-Fc')$ (где  $2-Me_2NCH_2-Fc' - ферроценильный заме$  $ститель (<math>2-Me_2NCH_2-C_3H_3$ ) FeCp, содержащий дополнительную функциональную группу  $Me_2NCH_2$ во втором положении ферроценильного кольца, связанного с атомом висмута), квартенизацией которого иодистым метилом получили ферроценилвисмутинсодержащую соль аммония {[2-( $Me_3N^+CH_2$ )Fc]}[Ph\_2Bi( $2-Me_3N^+CH_2-Fc'$ )][I]<sup>-</sup> (схема 19) [24].



#### Схема 19.

Молекулярное строение висмутинов  $Ph_2Bi(2-Me_2NCH_2-Fc')$  и  $[Ph_2Bi(2-Me_3N^+CH_2-Fc')][I]^-$  в кристаллическом состоянии было определено с помощью рентгеновской кристаллографии. В соединении  $Ph_2Bi(2-Me_2NCH_2-Fc')$  не наблюдалось гипервалентного взаимодействия  $Bi\cdots N$ .

N,C,N-хелатированные хлориды висмута(III) LBiCl<sub>2</sub>, где L = 2,6-(tBu-N=CH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> и 2,6-(2',6'-

 $Me_2C_6H_3-N=CH)_2C_6H_3$ ) получали из производных лития и трихлорида висмута (схема 20) [25]. Обработка полученных дихлоридов арилвисмута LBiCl<sub>2</sub> алкил- или фениллитием (схема 20) приводит к образованию триорганильных соединений висмута LBiR'<sub>2</sub>, в которых не наблюдаются внутримолекулярные контакты Bi…N.



Схема 20.

Вопросы синтеза триорганильных соединений висмута непосредственно связаны с поиском их возможного использования в тонком органическом синтезе [26]. С этой целью исследована реакционная способность ряда стерически затрудненных соединений триарилвисмута Ar<sub>3</sub>Bi (Ar<sub>3</sub>Bi =  $= (2-MeOC_6H_4)_3Bi$ ,  $(2-MeC_6H_4)_3Bi$ , Mes<sub>3</sub>Bi, (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi, (1-Napht)<sub>3</sub>Bi, [2,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Bi) в реакциях кросс-сочетания с арилиодидами или арилбромидами в присутствии Pd/Cu-содержащих соединений (схема 21).





Ожидается, что это исследование откроет перспективы для дальнейшего применения этих реагентов висмута в тонком органических синтезе. О подобном использовании функционализированных производных триарилвисмутавреакциях С-, N-иО-арилирования, катализируемых соединениями палладия и меди (схема 22), сообщали авторы [27].



Сообщается о катализируемыми соединениями палладия реакциях кросс-сочетания трифенилвисмута или функционализированного триарилвисмута (например, схема 23) с галогензамещенными пиридинами, пиразинами и пиридазинами, содержащими реакционноспособные фрагменты [28].



Реакции протекают в мягких условиях с превосходными выходами целевых продуктов.

Разработан хемоселективный медный катализатор реакции О-арилирования (1R,2R)-N-BOC-2-амино-1-(4-нитрофенил)-1,3-пропандиолов с использованием триарилвисмута, где BOC = = *трет*-бутоксикарбонильная группа (схема 24). Метод позволяет переносить *орто-*, *мета-* и *пара*замещенные арильные группы, имеет хорошую толерантность к функциональным группам и приводит к арилированию первичного спирта [29].



Кроме триарильных производных висмута с атомами азота в арильных заместителях описан синтез подобных комплексов с иными потенциальными координирующими центрами, такими как атом кислорода метоксигрупп. Так, *mpuc*(2бром-5-метоксифенил)висмут синтезирован из трихлорида висмута и 5-бром-2-метоксифениллития, полученного металлированием *пара*-броманизола фениллитием в эфире [30, 31].

Другие триорганильные соединения висмута (схема 25), в которых два атома висмута соединены между собой мостиковыми кислородсодержащими лигандами, такими как O{(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BiPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, MeN(CH<sub>2</sub>-2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и S(CH<sub>2</sub>-2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

(R = Me, Ph), были получены и охарактеризованы методом PCA [32].



Показано, что в структурах  $O\{(CH_2)_2BiPh_2\}_2$  и  $S(CH_2-2-C_6H_4BiPh_2)_2$  наблюдаются гипервалентные взаимодействия между атомами О или S и атомами висмута (Bi···O 3.203(3), 3.126(3) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода 3.52 Å и Bi···S 3.3254(12), 3.3013(12) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и серы 3.8 Å) [20]. Новый фотосенсибилизатор  $[L^+BiR][PF_6]^-$  на основе замещенного триарилвисмута LBiPh (схема 26) синтезирован из дихлорида фенилвисмута и литиевого производного *бис*(4-диметиламино-2-бромфенил)-2-толилметана путем его литирования *втор*-ВиLi с последующим окислением *n*-хлоранилом образующегося LBiPh (схема 26). Целевое соединение получили с выходом 4% из LBiPh в виде соли гексафторфосфата  $[L^+BiR][PF_6]^-$  [33].





лигандами — получали из β,β-дилитиобитиофенов и дигалогенида фенилвисмута (схема 27) [34].



Новое соединение висмута — [(2-ди-*n*-толилбисмутанофенил)диазенил]пирролидин (схема 28) синтезировано из хлорида ди(*n*-толил)висмута и соответствующего соединения лития, полученного литированием 1-[(2-иодфенил)диазенил]пирролидина бутиллитием в тетрагидрофуране, и протестировано на биологическую активность в отношении линий опухолевых клеток человека [35].



#### Схема 28.

Показано, что соединение обладает сильным антипролиферативным эффектом.

Предложен новый способ синтеза триорганильных соединений висмута Bi(2-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>X-5-R)<sub>3</sub> из силанолов и алкоксидов или амидов висмута (схема 29) [36, 37].



В полученных соединениях  $Bi(2-C_4H_2X-5-R)_3$ (X = O, R = H; X = S, R = H; X = S, R = SiMe\_3; X = = NMe, R = H; X = Se, R = H) и  $Bi(3-C_4H_3S)_3$ , по данным PCA, наблюдаются межмолекулярные  $Bi \cdots \pi$ -гетероареновые взаимодействия, например, как показано на схеме 29.

Производные триарилвисмута  $[2-(ArS)C_6H_4]_nBiAr_{3-n}$  с *орто*-тиоарильным заместителем удобно синтезировать путем вставки бензина в связь висмута с серой в соединения  $(ArS)_nBiAr_{3-n}$  (n = 1, 2) (схема 30) [38].



Связь Ві—С в  $[2-(2-BrC_6H_4S)C_6H_4]_nBiAr_{3-n}$ разрывается в присутствии Pd-катализатора, при этом образуется с хорошим выходом дибензотиофен. Рентгеноструктурное исследование 2-(2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Bi(*n*-Tol)<sub>2</sub> показывает присутствие внутримолекулярного контакта S···Bi (3.397(2) Å), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных элементов (4.2 Å [20]). Дегидробензол может внедряться сразу по двум связям Bi—S, что приводит к образованию функционализированных триарильных соединений висмута, синтез которых иными методами достаточно сложен (схема 31).



Несколько гетероциклических соединений висмута  $C_4R_4BiAr$  (R = Et, Ph; Ar = Ph, Mes) и L(Thi)<sub>2</sub>BiMes были синтезированы с помощью

эффективного переноса металлоцикла с участием легкодоступных цирконоциклов и изучены их люминесцентные свойства (схема 32) [39].

$$2BiCl_3 + Ar_3Bi \xrightarrow{Et_2O} 3ArBiCl_2$$



Азид-алкиновое циклоприсоединение, катализируемое соединением меди(I), в настоящее время широко используется в качестве надежного метода ковалентного соединения различных строительных блоков [40]. Использование висмуторганического ацетиленида R<sup>1</sup>−C≡C−BiAr<sub>2</sub> устраняет нежелательные реакции протодегалогенирования, и целевой продукт  $N_3C_2(R^1R^2)$ —BiAr<sub>2</sub> выделяется из реакционной смеси с выходом до 99% (схема 33). На его основе описано получение различных функционализированных N-гетероциклических производных (схема 34).





1. PhC(O)Cl, Me<sub>2</sub>N–Py, Et<sub>3</sub>N (4 : 1 : 4)2. Дифосген, Me<sub>2</sub>N–Py, Et<sub>3</sub>N, NucH (2 : 1 : 4 : 20)  $\mathbb{R}^3 = \mathbb{N}Et_2$ , OMe3. Оксалил хлорид, *i*Pr<sub>2</sub>NEt, NucH (2 : 3 : 20)4. SOCl<sub>2</sub>, *i*Pr<sub>2</sub>NEt, NucH (2 : 2 : 20)5. SOCl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N (2 : 2) или Br<sub>2</sub> (1.2 экв.)6. NO<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2 экв.)

Схема 34.

В [41] сообщается о получении ряда фосфоресцирующих висмутсодержащих полимеров и блок-сополимеров с арилированными норборненами (схема 35).



Схема 35.

Полученные полимеры с высокой молекулярной массой в углеродном каркасе имеют бензовисмолы, построенные с помощью реакций метатезиса с раскрытием кольца (схема 36).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021



Схема 36.

Дипиридиновисмол DPyBi получали по реакции дилитиевого производного 2,2'-дибром-4,4'бипиридила с дииодфенилвисмутом (схема 37). Циклическая вольтамперограмма данного соединения в ацетонитриле указывает на повышенное сродство к электрону по сравнению с бипиридилом без мостика. Это соединение и родственное производное сурьмы (DPySb) обладают слабой флуоресценцией при комнатной температуре и видимой фосфоресценцией при 77 К с максимумами излучения  $\lambda_{max} = 453$  нм и временем жизни  $\tau = 1.03$  мс для DPySb и  $\lambda_{max} = 454$  нм,  $\tau = 0.26$  мс для DPyBi соответственно. Твердофазная фосфоресценция также наблюдалась на этих дипиридиногетеролах при 77 К. Взаимодействие DPyBi с Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> приводит к получению соответствующего медного комплекса [(PPh<sub>3</sub>)CuI(DPy-Bi)CuI(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>, который демонстрирует красную фосфоресценцию в твердом состоянии при комнатной температуре [42].



## ПРОИЗВОДНЫЕ ВИСМУТА ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ RBiX<sub>2</sub> И R<sub>2</sub>BiX

Производные трехвалентного висмута, содержащие одну или две органические группы у атома металла, получают несколькими способами. Наиболее простым и достаточно эффективным является метод отщепления от триорганилвисмута органических заместителей соединениями, содержащими активный атом водорода. Другие, не менее эффективные способы синтеза указанных соединений, основаны на реакциях замещения, присоединения и внедрения.

Реакции отщепления органических заместителей от триорганилвисмута. Опубликована серия работ, посвященных реакции дефенилирования трифенилвисмута карбоновыми кислотами, продуктами которых являются карбоксилаты арил- или диарилвисмута. Отличительна особенность карбоксилатов диарилвисмута — их полимерная структура, обусловленная бидентатными свойствами карбоксилатного лиганда. Однако подобные координационные полимеры представлены единичными примерами. Так, в [43] описан синтез 2-фенилкарборанилкарбоксилата дифенилвисмута по реакции замещения между трифенилвисмутом и 2-фенилкарборанилкарбоновой кислотой в бензоле (схема 38) и определены его структурные особенности методом РСА.



Схема 38.

По данным PCA, 2-фенилкарборанилкарбоксилат дифенилвисмута представляет собой координационный полимер, закристаллизовавшийся в виде сольвата с бензолом. Атомы висмута имеют бисфеноидную координацию с апикально расположенными атомами кислорода 2-фенилкарборанилкарбоксилатных заместителей. В экваториальной плоскости находятся два фенильных лиганда и неподеленная электронная пара.

Авторами [44] изучено взаимодействие трифенилвисмута с 4-нитрофенилуксусной и 2-нитробензойной кислотами в толуоле при 90°С. Показано, что при эквимолярном соотношении реагентов образуются *бис*(4-нитрофенилацетат) фенилвисмута и *бис*(2-нитробензоат) фенилвисмута с выходами 49 и 46% соответственно. Минорными продуктами реакций являются 4-нитрофенилацетат дифенилвисмута и 2-нитробензоат дифенилвисмута (27 и 16% соответственно).

С целью исследования влияния растворителя и природы карбоновой кислоты на образование карбоксилатов висмута, трифенилвисмут обрабатывали салициловой, 5-бромсалициловой, 3-метоксисалициловой, 5-нитрозалициловой, 3-метилантраниловой, 5-хлорантраниловой и N-ацетилантраниловой кислотами при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 2 в различных условиях (схема 39) [45].



Соединения (Ar–COO)<sub>2</sub>BiPhL (L = Me<sub>2</sub>C=O, EtOH) мономерны и содержат молекулу координированного растворителя в экваториальном положении у атома висмута в пентагональной пирамиде. Такая же геометрия найдена в [(Ar-COO)<sub>2</sub>BiPh]<sub>2</sub>-(4,4'-Bipy), где две такие единицы связаны вместе через 4,4'-бипиридиновый лиганд. Соединения (Ar–COO)BiPh(ROH)(OOC–Ar)Bi(Ar–COO)<sub>2</sub>Ph образуют димеры, в которых наблюдаются подобные координационные полиэдры атомов Bi. Соединения [(*o*-(NH–C(O)Me)–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–COO)<sub>2</sub>BiPh]<sub>*n*</sub> и [(Ar–COO)BiPh(OOC–Ar)]<sub>*n*</sub> полимерные. В (Ar–COO)<sub>2</sub>BiPh(2,2'-Bipy) один из карбоксилатных лигандов бидентатный, в то время как другой остается монодентным, отображая ту же структурную геометрию, что и для описанных ранее. Соединения *цис-/mpaнc*-[(Ar-COO)<sub>2</sub>BiPh(L)]<sub>2</sub> (L = = MeOH/MeCN), *цис*-[(Ar-COO)<sub>2</sub>BiPh]<sub>2</sub>, *mpaнc*-[(Ar-COO)<sub>2</sub>BiPh]<sub>2</sub> представляют собой димерные структуры, связанные между собой общими атомами кислорода карбоксилатных групп.

Три дикарбоксилата фенилвисмута получены дефенилированием трифенилвисмута *о*-метоксибензойной, *м*-метоксибензойной, 5-[(R/S)-2,3дигидроксипропилкарбамоил]-2-пиридинкарбоновой кислотами (мольное соотношении 1 : 2) при кипячении смеси реагентов с обратным холодильником в метаноле или этаноле [46]. Прибавление к реакционной смеси эквимолярного количества 2,2'-бипиридила (Віру) приводит к синтезу устойчивого комплекса [PhBi(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*o*)<sub>2</sub>-(Bipy)] · 0.5ЕtOH. Полученные комплексы охарактеризованы ЯМР-спектроскопией и протестированы на антилейшманиозную активность. Дополнительно оценена их токсичность для клеток млекопитающих. Комплексы висмута замещенных бензойных кислот показывают значительную антилейшманиозную активность против промастиготов L, majorV121 при очень низких концентрациях, в то время как соответствующие свободные карбоновые кислоты не проявляют действенной активности. Однако соединения висмута ингибируют рост клеток млекопитающих при всех изученных концентрациях (от 1.95 до 500 мкг/мл) после 48 ч инкубации.

Показано, что реакции трифенилвисмута с такими гетероциклическими карбоновыми кислотами как 3-гидроксипиколиновая, пиразин-2-карбоновая, хинолин-2-карбоновая (хинальдиновая), фуран-2-карбоновая и тиофен-2-карбоновая кислоты, приводят к образованию карбоксилатов дифенилвисмута и дикарбоксилатов фенилвисмута [47]. По данным РСА, координационное число (**KY**) висмута в полученных комплексах вследствие координации потенциальных координирующих центров (гетероатомов и карбонильных атомов кислорода) изменяется от 5 до 8.

Повышение КЧ атома висмута имеет место в *бис*(хлорацетате) фенилвисмута, где хлорацетатные лианды являются тридентатными хелатно-мости-ковыми, связывающими через атомы кислорода со-седние молекулы в полимерные цепочки [48].

Два комплекса висмута (MICA)<sub>2</sub>BiPh и (IGA)<sub>2</sub>BiPh получали из индолкарбоновых кислот (MICAH = 1-метил-1H-индол-3-карбоновая кислота, IGAH = 2-(1H-индол-3-ил)-2-оксоуксусная кислота) и трифенилвисмута в кипящем этаноле (схема 40) [49].





Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-, масс-спектроскопии, спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C). Комплекс (IGA)<sub>2</sub>BiPh охарактеризован рентгеновской кристаллографией как димер в твердом состоянии. *In vitro* антибактериальную активность индолкарбоновых кислот и их комплексов висмута оценивали в отношении *Helicobacter pylori*. Соединения проявляют высокую активность против лейшманиоза без какой-либо токсичности в отношении клеток млекопитающих при их эффективной концентрации.

В отсутствие растворителя из трифенилвисмута и 3-гидроксипиколиновой кислоты (**3-HpicH**) с последующей перекристаллизацией из диметилформамида был получен дикарбоксилат фенилвисмута (3-Hpic)<sub>2</sub>BiPh (схема 41) [50].





В молекулах комплекса атомы висмута гексакоординированы в искаженной пентагонально-пирамидальной геометрии с двумя атомами N, двумя атомами O хелатирующих 3-Нріс-лигандов, атомом кислорода молекулы растворителя в экваториальной плоскости и фенильным заместителем в апикальном положении.

Полиядерные оксокластеры висмута получены из трифенилвисмута и *орто*-нитробензойной кислоты в различных условиях (схема 42) [51].



Схема 42.

 $C_6H_4$ -COO)<sub>14</sub>](EtOH)<sub>x</sub>. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов четырех из пяти соединений (кроме (2-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)<sub>2</sub>BiPh) показывают, что все они являются полимерными в твердом состоянии, KЧ(Bi) равно 9, 8, 5 соответственно.

N,C,N-Внутримолекулярно координированный оксид висмута(III) (ArBiO)<sub>2</sub>, где Ar = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, реагирует с 1,1'-ферроцендикарбоновой кислотой с образованием соответствующего биядерного карбоксилата (Fc(COO)<sub>2</sub>BiAr)<sub>2</sub> (схема 43) [52].



Схема 43.

Соединение охарактеризовано с помощью ЯМР, рамановской, ИК-, УФ-видимой спектроскопии и РСА.

Фенантролиновый комплекс висмута [Bi(Phen)- $(C_6H_5COO)(C_6H_4COO)$ ] (Phen = 1,10-фенантролин) в виде коричневых кристалов был синтези-

рован из нитрата висмута, 2-меркаптобензойной кислоты, 1,10-фенантролина в качестве вспомогательного лиганда, азотной кислоты и оксида неодима в воде при 160°С в течение 3 сут (схема 44) [53]. Комплекс охарактеризован РСА, ИК-спектроскопией, ТГ-анализом.



Схема 44.

Очевидно, что появление бензоатной группы в комплексе обусловлено протекающей в гидротермальных условиях реакцией десульфирования 2-меркаптобензойной кислоты.

Два комплекса висмута  $(Napht-C(O)S)_2BiPh$ (схема 45) и (4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)S)<sub>2</sub>BiPh, полученные из тионафтойной и *n*-бромтиобензойной кислот и трифенилвисмута в растворе кипящего этанола (1 ч), были охарактеризованы и оценены на предмет активности *in vitro* против лейшманиоза и общей токсичности в отношении клеток фибробластов человека [54].



Необходимо отметить, что термолиз производных (R-C(O)S)BiPh<sub>2</sub> приводил к образова-

нию соединений  $PhBiX_2$  и трифенилвисмута по реакции перераспределения радикалов (схема 46).



Схема 46.

По данным PCA, в комплексе  $(4-Br-C_6H_4-C(O)S)_2$ BiPh два тиокарбоксилатных лиганда координируются с атомом висмута, формируя искаженную октаэдрическую геометрию координационного узла, в которой фенильная группа и неподеленная пара ориентированы аксиально по отношению к плоскости, образованной двумя тиокарбоксилатными лигандами. Межмолекулярные взаимодействия Bi···S (3.54 Å) связывают эти мономерные звенья в единое целое. Показано, что тиокарбоксилатные производные висмута в биологическом плане оказались более активными, чем соответствующие кислоты. Отмечают наиболее высокую активность комплексов (Napht–C(O)S)BiPh<sub>2</sub> и (4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C(O)S)<sub>2</sub>BiPh. Несколько соединений висмута(III): (Ph-C(O)S)<sub>2</sub>BiPh, (m-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)S)<sub>2</sub>BiPh и (3-SO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)S)<sub>2</sub>BiPh синтезировано из тиобензойных кислот и трифенилвисмута (схема 47) [55]. По реакции замещения из хлорида дифенилвисмута синтезировано производное с двумя фенильными группами при атоме висмута (Ph-C(O)S)BiPh<sub>2</sub>, легко превращаемое по реакции перераспределения лигандов в монофенильный комплекс (Ph-C(O)S)<sub>2</sub>BiPh.

 $2Ph-C(O)SH + BiPh_3 \longrightarrow (Ph-C(O)S)_2BiPh$ 

 $Ph-C(O)SNa + Ph_2BiCl \longrightarrow (Ph-C(O)S)BiPh_2$ 

 $2(Ph-C(O)S)BiPh_2 \longrightarrow (Ph-C(O)S)_2BiPh + BiPh_3$ 

Схема 47.

По данным PCA, комплекс  $(Ph-C(O)S)_2BiPh$ образует дискретные тетрамерные единицы, скрепленные длинными межмолекулярными связями Bi···S (3.774 Å). Исследована активность комплексов (Ph-C(O)S)\_2BiPh и (Ph-C(O)S)BiPh<sub>2</sub> против трех штаммов *Helicobacter pylori*. Показано, что высокий уровень бактерицидной активности не чувствителен к степени замещения у атома висмута.

Серия моноорганических дитиокарбоксилатных комплексов висмута  $(Ar-C(S)S)_2BiR (R = Me, Ph, n-Tol; Ar = Ph, n-Tol)$  была синтезирована по реакциям замещения из триорганилвисмута, либо из дихлорида метилвисмута и дитиокарбоновых кислот в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl (схема 48) [56].

$$R_{3}Bi + 2Ar - C(S)SH \xrightarrow{-2RH} (Ar - C(S)S)_{2}BiR$$

$$MeBiCl_{2} + 2Ar - C(S)SH \xrightarrow{2 Et_{3}N} (Ar - C(S)S)_{2}BiMe$$

$$R = Me, Ph, n - Tol; Ar = Ph, n - Tol$$

$$Creare 48$$

#### Схема 48.

Соединения были охарактеризованы элементным анализом и спектроскопическими исследованиями. Молекулярное строение  $(n-Tol-C(S)S)_2BiR$ (R = Me или Ph) в кристаллическом виде установлено с помощью PCA. Показано, что атом висмута в этих соединениях принимает квадратно-пирамидальную конфигурацию с группой R в апикальном положении. Термолиз  $(n-Tol-C(S)S)_2BiR$  (R = Meили Ph) при кипячении с обратным холодильником в дифениловом эфире приводил к образованию нанокристаллов Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Комплекс  $(n-Tol-C(S)S)_2BiPh$ использовался для осаждения тонких пленок Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Обработка трифенилвисмута 4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-тиолом (**4-МТТН**) или 2-меркапто-1-метилимидазолом (**2-ММІН**) в смеси растворителей толуол—этанол при кипячении или микроволновом облучении приводит к окислению производных висмута и образованию в обоих случаях ярко-желтых веществ (4-ММТ)<sub>4</sub>BiPh и (2-MMI)<sub>4</sub>BiPh, соответственно, время синтеза которых при облучении было наименьшим (7 мин) (схема 49) [57].



Схема 49.

Однако перекристаллизация комплексов (4-MMT)<sub>4</sub>BiPh и (2-MMI)<sub>4</sub>BiPh из ДМСО приводила к образованию производных трехвалентного висмута [(4-MMT)<sub>2</sub>(4-MMTH)<sub>2</sub>BiPh]<sub>3</sub> и [(2-MMI)<sub>2</sub>-(2-MMIH)<sub>2</sub>BiPh]<sub>4</sub>.

Продуктами реакций тетразол-, имидазол- и тиадиазол-гетероциклических тиолов: 1-метил-1H-тетразол-5-тиол (**1-ММТZH**); 4-МТТН; 5-

метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиол (**5-ММТDH**); 1,3,4тиадиазол-2-дитиол (**2,5-DМТDH**<sub>2</sub>) с трифенилвисмутом являются гетеролептические комплексы тиолатофенилвисмута общего вида (RS)<sub>2</sub>BiPh, которые также были получены из дихлорида фенилвисмута и натриевой соли тиола (схема 50) [58]. Полученные комплексы были охарактеризованы спектральными методами и PCA.



Проведена оценка бактерицидных свойств полученных соединений против *Mycobacterium smegmatis* (*M. smegmatis*), золотистого стафилококка (*S. aureus*), метициллинрезистентного золотистого стафилококка (*MRSA*), устойчивого к ванкомицину энтерококка (*VRE*), *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) и *Escherichia coli* (*E. coli*), наибольшую эффективность среди которых показали комплексы, содержащие лиганды 1-MMTZ и 4-MTT: (1-MMTZ)<sub>2</sub>(1-MMTZH)<sub>2</sub>BiPh и (4-MTT)<sub>2</sub>(4-MTTH)<sub>2</sub>BiPh. Все комплексы показали незначительную или нулевую токсичность в отношении клеток COS-7 млекопитающих при 20 мг/мл.

Тиолатовисмутовый комплекс (5-MMTD)<sub>2</sub>(4-MMTH)ВіРһ был синтезирован из тиадиазол- и триазол-гетероциклических тионов и структурно охарактеризован (схема 51) [59].



5-MMTDH

25-MMTDH + 4-MMTH

<u>ВіРh</u><sub>3</sub> (5-MMTD)<sub>2</sub>(4-MMTH)ВіРh Кипячение, 12ч или MW, 115°С, 10 мин

4-MMTH

Схема 51.

Показано, что комплекс проявляет антибактериальные свойств против золотистого стафилококка, ванкомицин-резистентного энтерококка, *E. faecalis, E. coli* и низкую токсичность по отношению к клеточным линиям COS-7 млекопитающих в дозе 20 мкг/мл. Из 4-фенилтиазол-2-тиола (**MBTH**) и трифенилвисмута или BiPhCl<sub>2</sub> и соответствующего тиолата натрия (NaMBT) был получен (MBT)<sub>2</sub>BiPh (схема 52) с выходом до 89% в различных условиях (без растворителя, 100°С, 4 ч; кипячение раствора толуола, 6 ч; микроволновое облучение, толуол, 115°С, 15 мин; метиловый спирт, 12 ч, 24°С), охарактеризованный методом PCA [60].



Схема 52.

Показано, что комплекс (MBT)<sub>2</sub>BiPh, являющийся в кристалле димером, проявляет хорошую антилейшманиозную активность, обладает активными бактерицидными свойствами против микобактерий смегматис, *MRSA*, *E. faecalis*, устойчивый к *VRE* и *E.coli* и имеет низкую токсичность по отношению к клеткам COS-7 млекопитающих при 20 мкг/мл.

Ряд 5-замещенных фенилтиазолоксадиазолетионов вида (X-PTOT)<sub>2</sub>BiPh, где X = Me, MeO, MeS, F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>; PTOTH = 5-(2-фенилти-

азол-4-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиол) (схема 53), был синтезирован из трифенилвисмута и соот-

ветствующих тиоамидов или из дихлорида фенилвисмута и натриевых солей тиоамидов [61].



Комплексы (Cl–PTOT)<sub>2</sub>BiPh и (Br–PTOT)<sub>2</sub>BiPh после перекристаллизации из ДМСО были структурно охарактеризованы с помощью РСА как (X–PTOT)<sub>2</sub>BiPh · 2DMSO (X = Cl, Br). Оценены антибактериальные свойства тионов и их Bi(III)-комплексов против *Mycobacterium smegmatis*, *S. aureus*, *MRSA*, *VRE*, *E. faecalis* и *E. coli*. Показано, что все комплексы висмута(III) высокоэффективны против всех бактерий, так как имеют очень низкие значения минимальной ингибирующей концентрации (МИК) (1.1–2.1 мкМ). Эти комплексы показали незначительную токсичность или отсутствие токсичности в отношении клеток COS-7 млекопитающих при 20 мкг/мл.

Комплексы висмута(III)  $[(Sac)BiPh_2]_n$ ,  $[(Sac)_2BiPh]_n$ ,  $[(Tsac)BiPh_2]_n$ ,  $[(Tsac)_2BiPh]_n$  (SacH = = сахарин, TsacH = тиосахарин) были синтезированы и охарактеризованы в [62]. Отщепление одной фенильной группы от атома висмута наблюдалось при кипячении эквимолярных количеств трифенилвисмута и сахарина или тиосахарина в этаноле в течение 30 мин (схема 54).



Схема 54.

При мольном соотношении 1 : 2 и увеличении времени нагревания до 1 ч имело место образование производных PhBiX<sub>2</sub> с выходом до 73%. Структуры [(Sac)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> и [(Tsac)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> были подтверждены методом рентгеновской кристал-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

лографии. В [(Sac)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> мостиковые лиганды Sac связывают группировки Ph<sub>2</sub>Bi с четырехкоординированным атомом висмута через атом азота (Bi-N 2.353(4) Å) и один из атомов кислорода SO<sub>2</sub>-группы (Ві-О 2.605(4) Å). Однако в структуре [(Tsac)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> тиосахариновый лиганд σ-связан через экзоциклический атом серы, образуя тиолатный комплекс. полтверждая более тиофильный характер висмута(III). В кристалле комплекса [(Tsac)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> также содержатся полимерные цепочки с формально четырехкоординированными атомами висмута. Была оценена активность комплексов против *H. pylori*. Активность зависит как от лиганда, так и от степени замещения лиганда. Сахаринатные комплексы  $[(Sac)BiPh_2]_n$  и  $[(Sac)_2BiPh]_n$  проявляют активность, сравнимую со стандартными для трикарбоксилатов висмута(III) (6.25 мкг/мл), в то время как активность тиолатных комплексов висмута резко возрастала с увеличением количества тиолатных групп. Сахарин, тиосахарин и трифенилвисмут являлись неактивными.

В [63] сообщалось о синтезе бис(2,5-диметилбензолсульфоната) фенилвисмута с выходом 94% из трифенилвисмута и 2,5-диметилбензлсульфоновой кислоты в толуоле. По данным РСА, атомы висмута с учетом стереохимически активной неподеленной электронной пары имеют искаженную октаэдрическую координацию, которую без "фантом"-лиганда можно рассматривать как квадратно-пирамидальную с атомами кислорода в экваториальных положениях и атомом углерода фенильной группы в аксиальном. Атом висмута выходит из средней экваториальной плоскости О<sub>4</sub> на 0.19 Å в направлении, противоположном атому углерода. Транс-углы в экваториальной плоскости ОВіО равны 177.7(1)° и 164.1(1)°. Два угла CBiO (89.0(5)°, 88.8(5)°) близки к теоретическому значению, тогда как другие два угла СВіО (81.6(5)°, 82.5(5)°) значительно отклоняются от него. Длина связи Bi-C равна 2.247(5) Å. Валентные связи Bi-O (2.394(9), 2.390(9) Å) и координационные связи Bi…O (2.396(10), 2.403(10) Å) практически не отличаются между собой.

О получении и характеристиках двух координационных полимеров винилсульфонатов висмута(III) сообщалось в [64]. Синтез комплексов висмута осуществляли из трифенилвисмута и винилсульфоновой кислоты в этаноле или ацетонитриле (схема 55).



Строение соединений доказано спектральными методами анализа и PCA. В кристалле координационного полимера  $[(Vin-SO_3)BiPh_2]_n$  (Vin = винил) атомы висмута с учетом стереохимически активной неподеленной электронной пары имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды, в которой атомы кислорода занимают апикальные позиции с углом OBiO 164.7(3)°. Один фенильный заместитель соседней молекулы ориентирован на атом висмута (Ві…арен 3.42 Å) при почти перпендикулярном расположении атома висмута над центром фенильного кольца (схема 56).





Кристалл координационного полимера [(Vin-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiPh]<sub>n</sub> содержит два типа кристаллографически независимых молекул, которые не взаимодействуют друг с другом. Молекулы каждого типа образуют вдоль кристаллографической оси b полимерную цепочку, в которой атомы висмута связаны между собой через атомы кислорода сульфонатных лигандов. Координационные сферы атомов висмута лучше всего описать как квадратную пирамиду с фенильным заместителем в вершине, а с учетом стереохимически активной неподеленной пары электронов как псевдооктаэдр.

Три органосульфоната дифенилвисмута  $(R-SO_3)BiPh_2$ , где R = n-толил (n-Tol), мезитил (Mes) или S-(+)-10-камфорил (S-(+)-10-Сатрр), были синтезированы взаимодействием эквимолярных количеств трифенилвисмута и органосульфоновой кислоты в спирте с выходом целевого продукта до 99% (схема 57) [65]. Перекристаллизация соединений из ацетона сопровождается реакцией перераспределения лигандов и образованием полимерного *бис*(органосульфонато)фенилвисмута [ $(R-SO_3)_2BiPh$ ]<sub>x</sub> и трифенилвисмута.

R-SO<sub>3</sub>H 
$$\xrightarrow{\text{BiPh}_3}$$
 (R-SO<sub>3</sub>)BiPh<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{AlleTOH}}_{-y\text{BiPh}_3}$  [(R-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiPh]<sub>x</sub>

R = n-Tol, Mes, S-(+)-10-Camph

## Схема 57.

По данным PCA, комплексы (Mes-SO<sub>3</sub>)BiPh<sub>2</sub> и  $(S-(+)-10-Camph-SO_3)BiPh_2$  структурно очень похожи со структурами полимерных спиральных цепей, в которых атомы висмута, имеющие тригонально-бипирамидальное окружение, соединены с атомами кислорода сульфонатных групп с почти линейными углами ОВіО. Два фенильных кольца с стереохимически активной парой электронов находятся в экваториальной плоскости, аксиальные положения занимают атомы кислорода. Присутствие одного сульфонатного лиганда в соединениях (R-SO<sub>3</sub>)BiPh<sub>2</sub> приводило к резкому увеличению бактерицидной активности в отношении бактерии *H. pylori* относительно трифенилвисмута и сульфокислоты, которые были практически неактивными. В комплексах  $[(R-SO_3)_2BiPh]_x$  (R = = n-Tol, Mes) атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми органосульфонатными лигандами через атомы кислорода. Координация

атомов висмута октаэдрическая, одно положение занято неподеленной электронной парой; длины связей Bi—C и Bi—O составляют 2.226(7), 2.221(10) Å и 2.361(4)—2.384(7) Å соответственно. Восьмичленные кольца, состоящие из атомов висмута, кислорода и серы, обладают конформацией "кресло", два противоположных атома кислорода выходят из плоскости остальных (компланарных в пределах 0.09 Å) в разные стороны на 0.93 Å.

Обработка трифенилвисмута 5-сульфосалициловой кислотой ( $H_3Ssal$ ) приводит к образованию гидрата сульфосалицилата фенилвисмута (HSsal)BiPh ·  $H_2O$  и его этанольного аналога (HSsal)BiPh · EtOH [66]. По данным PCA, оба комплекса в твердом состоянии являются полимерами с каркасами, построенными из димерных [(HSsal)Bi]<sub>2</sub>. Первый из данных гетеролептических комплексов демонстрирует замечательную растворимость в воде (10 мг/мл), в результате чего получается прозрачный раствор с pH 1.5. Напротив, второй комплекс (с этанолом) практически нерастворим в воде. Комплексы проявляют значительную активность в отношении бактерии *H. pylori*. Трифлат дифенилвисмута был получен из трифлата димезитилтеллура и трифенилвисмута и встречным синтезом из трифенилвисмута и трифторметансульфоновой кислоты (схема 58) [67].

$$2\text{Mes}_{2}\text{Te} + F_{3}\text{C}-\text{SO}_{3}\text{H} \xrightarrow[-MesH]{-MesH} [\text{MesTe}(\text{Te}\text{Mes}_{2})]O_{3}\text{S}-\text{C}F_{3}$$

$$\xrightarrow{-Mes}_{-MesPhTe} \downarrow BiPh_{3}$$

$$F_{3}\text{C}-\text{SO}_{3}\text{H} + BiPh_{3} \xrightarrow[-C_{6}H_{6}]{-C_{6}H_{6}} (F_{3}\text{C}-\text{SO}_{3})BiPh_{2}$$

#### Схема 58.

По данным PCA, трифлат дифенилвисмута представляет собой полимер, в котором фрагменты  $Ph_2Bi$  связаны между собой через мостиковые атомы кислорода трифлатных групп (2.531(6), 2.473(5) Å).

Взаимодействие трифенилвисмута с 1,1,2,3,3пентаметилтриметилен-фосфиновой кислотой {cyc-P(O)OH · 2H<sub>2</sub>O} в тетрагидрофуране при нагревании и комнатной температуре приводит к образованию 16-членного макроцикла [(cyc-PO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> -(BiPh)<sub>4</sub>] и полимера [(cyc-PO<sub>2</sub>)BiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> соответственно (cyc-PO<sub>2</sub> = 1,1,2,3,3-пентаметилтриметиленфосфинат) (схема 59) [68].



Схема 59.

В обоих комплексах, охарактеризованных методом PCA, анизобидентатные фосфинатные лиганды мостиковые. Взаимодействие фосфатного диэфира (*t*BuO)<sub>2</sub>PO(OH) с BiPh<sub>3</sub> в соотношении 1 : 1 при комнатной температуре в этаноле дает координа-

ционный полимер  $[((tBuO)_2PO_2)BiPh_2]_n$ , в котором атомы висмута соединены изобидентатными лигандами  $[(tBuO)_2PO_2]$  (схема 60) [69].



#### Схема 60.

Термолиз соединения при 700°С дает чистую фазу BiPO<sub>4</sub>. Новый координационный полимер [( $Me_2N-C(S)S$ )BiPhCl]<sub>n</sub> был синтезирован из диметилдитиокарбамата натрия и трифенилвисмута (мольное соотношение 2 : 1) в смеси растворителей (метанол-тетрагидрофуран ( $25^{\circ}C$ , 24 ч) и охарактеризован ИК-, ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопией и РСА [70]. В кристалле квадратно-пирамидальные блоки с фенильным лигандом в апикальном положении связываются между собой мостиковыми атомами хлора, образуя одномерную спиральную цепь (схема 61).





Комплекс обладает высокой фотокаталитической активностью, показанной на примерах метиленового синего, родамина В и метилового фиолетового.

Иные методы синтеза производных висмута **RBiX**<sub>2</sub> и **R**<sub>2</sub>**BiX**. Соединения трехвалентного висмута с одним или двумя органическими заместителями при атоме висмута можно получать несколькими способами, среди которых достаточно эффективными являются методы, основанные на реакциях органических производных активных металлов с тригалогенидами висмута. Так, была получена серия производных трехвалентного висмута *t*Bu<sub>2</sub>BiX (X = Cl, Br, I, CN, N<sub>3</sub>, SCN) [71]. Хлорид tBu<sub>2</sub>BiCl получали реакцией трихлорида висмута с двумя эквивалентами tBuMgCl, тогда как соединения  $tBu_2BiX$  (X = Br, I, CN, SCN) синтезированы из  $tBu_3BiX_2$ . Азид  $tBu_2BiN_3$  был получен по реакции  $tBu_2BiCl c NaN_3$ . Кристалл  $tBu_2Bi(CN)$  состоит из полимерных цепей, в которых группы tBu<sub>2</sub>Bi связаны между собой Bi-C=N…Bi мостиками (расстояние N····Bi составляет 2.548 Å).

Описаны подходы к синтезу первых адамантильных комплексов висмута из адамантилмагнийбромида или адамантиллития и 1- и 2-адамантилцинкбромидов (схема 62) [72].





Молекулярное строение бромида *бис*(2-адамантил)висмута в кристаллическом состоянии подтверждено методом PCA.

По схемам классического элементоорганического синтеза получен ряд пентафторэтильных производных висмута  $Et^{F}_{n}BiX_{3-n}$  ( $Et^{F} = CF_{2}-CF_{3}$ , X = F, Cl, Br, I), охарактеризованых PCA [8]. Их химические свойства, индуцированные сильным электроноакцепторным характером пентафторэтильных групп, показаны на примерах реакций с галогенводородными кислотами и солями некоторых элементов (схема 63).

Et<sub>2</sub><sup>F</sup>BiPh 
$$\xrightarrow{HX, \Delta}$$
 Et<sub>2</sub><sup>F</sup>BiX  
 $-C_6H_6$   $X = Cl, Br$ 

$$Et^{F}BiPh_{2} \xrightarrow{2 \text{ HX}, \Delta}_{-2C_{6}H_{6}} \xrightarrow{Et^{F}BiX_{2}} Et^{P}BiCl \cdot Phen$$

$$X = Cl, Br$$

$$Phen$$

$$Et^{F}BiPh \xrightarrow{HF(\mu_{3}6)}_{-C_{6}H_{6}} \xrightarrow{Et^{F}}BiF \xrightarrow{AgF}_{-AgCl} Et^{F}_{2}BiCl$$

$$\begin{bmatrix}Et^{F}Et^{F}Et^{F}Et^{F}Et^{F}Et^{F}\\I \xrightarrow{Bi-I-Bi}I \end{bmatrix} Ph_{4}P]^{+} \xrightarrow{(Ph_{4}P)^{+}I^{-}} Et^{F}_{2}BiI$$

E

## Схема 63.

Четыре новых стерически перегруженных терфенилзамещенных дигалогенида висмута типа  $[Ar^mBiX_2]_2, m = 1, 2 (Ar^1 = 2, 6-Mes_2-C_6H_3, X = Br, I;$  $Ar^2 = 2, 6-Mes_2-4-tBu-C_6H_2, X = Cl, Br)$  синтезирова-

ны и структурно охарактеризованы (схема 64) [73]. В то время как соединения  $[Ar^1BiBr_2]_2$ ,  $[Ar^2BiCl_2]_2$ ,  $[Ar^2BiBr_2]_2$  димерны в твердом состоянии, диодид висмута  $[Ar^1BiI_2]_n$  — одномерный координационный полимер.



#### Схема 64.

При гидролизе соединения  $[Ar^2BiBr_2]_2$  имеет место образование гидроксида арилбромвисмута  $Ar^2Bi(OH)Br$ , который был выделен вместо ожидаемого монооргановисмутдигидроксида. Устойчивость  $Ar^2Bi(OH)Br$  к дальнейшему гидролизу можно объяснить внутримолекулярными  $\pi$ -взаи-

модействиями висмут…арен. Реакция  $Ar^2Bi(OH)Br$  со стерически перегруженной фосфиновой кислотой  $Ar^2PH(O)(OH)$  дает фосфинаторгановисмут ( $Ar^2HP(O)O)BiAr^2Br$ . Рентгеноструктурный анализ данного соединения выявил необычную двойную  $\pi$ -внутримолекулярную координацию висмут…арен (схема 65).



#### CAEMA US.

С целью исследования внутримолекулярных взаимодействий Ві··· $\pi$ -арен был синтезирован ряд соединений непереходных металлов, в состав которых входили объемные амидные лиганды [(R<sub>3</sub>Si)N(Ar\*)] (Ar\* = 2,6-(CHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R = Me, Ph), которые синтезировали по схеме 66 [74].



Наименьший контакт Bi··· $\eta^6 - \pi$ -арен наблюдается в катионном комплексе [(R<sub>3</sub>Si)N(Ar\*)BiCl]<sup>+</sup> -[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2.85–2.98 Å). В остальных комплексах висмута расстояния Bi···C ( $\eta^6 - \pi$ -арен) приближаются к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и углерода, указывающие на слабое взаимодействие между ними. Отметим, что подобный контакт наблюдался в 3,4,5-трифторбензоатном четырехъядерном комплексе висмута с толуолом  $Bi_4(O)_2(O_2CC_6H_2F_3-3,4,5)_8 \cdot 2(\eta^6-C_6H_5Me)$ , в котором расстояние  $Bi\cdots C$  ( $\eta^6-\pi$ -арен) достигало значения 3.02 Å [75].

Реакция  $Ph_2BiCl c PhSLi или (2,6-Me_2C_6H_3)SLi дает Ph_2BiSPh и Ph_2BiSC_6H_3Me_2-2,6 соответ$ ственно [76]. Оба соединения охарактеризованы ИК-, Раман, ЯМР <sup>1</sup>Н- и <sup>13</sup>С-спектроскопией и РСА. Показано, что структура  $Ph_2BiSPh$  является полимерной с межмолекулярными взаимодействиями Bi(1)…S(2) (3.309(1) Å) и длиной связи Bi-S 2.588(1) Å. При увеличении объема фенилтиолатного лиганда в  $Ph_2BiSC_6H_3Me_2$ -2,6 комплекс кристаллизуется в виде мономера.

Плохо растворимые в органических растворителях бесцветные кристаллы метоксида диметилвисмута [Me<sub>2</sub>BiOMe]<sub>∞</sub> образуются при взаимодействии бензольного раствора триметилвисмута с кислородом воздуха (12 ч) [77]. По данным PCA, комплекс является координационным полимером, в котором MeO-лиганды соединяют фрагменты Me<sub>2</sub>Bi в цепи; длины связей Bi–O равны 2.359(6) и 2.344(6) Å, что больше суммы ковалентных радиусов Bi и O (2.18 Å [20]), а расстояния C–Bi (2.243(6), 2.243(6) Å) обычны для такого типа соединений [78].

В основе одного из методов синтеза некоторых висмуторганических соединений лежат реакции внедрения малых молекул. Так, показано, что в катионный висмутамид встраивается монооксид углерода по связи Bi–N в мягких условиях (схема 67) [79].



Комбинированный экспериментальный и теоретический подход позволил понять механизм введения СО, который можно распространить и на изонитрилы.

Найдено, что полученный из 1,8-*бис*((триметилсилил)амино)нафталина и *mpuc*(диметиламида)висмута амид висмута 1,8-С<sub>10</sub>Н<sub>6</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Bi– NMe<sub>2</sub> реагирует с 2-бензоилпиридином, 3-пиридинкарбоксальдегидом, 2-метил-2-пропеннитрилом и диэтилацетилендикарбоксилатом с образованием продуктов присоединения по связи Bi–N (схема 68) [80]. Полученные соединения охарактеризованы PCA и спектральными методами анализа.



С помощью амида висмута 1,8- $C_{10}H_6(NSiMe_3)_2Bi-NMe_2$  можно синтезировать производные трехвалентного висмута с такими углеводородными заместителями, как Me,  $C_5Me_5$  и C=CPh (схема 69) [81].



Строение соединений доказано спектроскопией  $MP^{1}H$ , <sup>13</sup>С и <sup>29</sup>Si и PCA.

Показано, что для 1,2,4,3-триазаборол-3-илдифенилвисмута ( $L^{N3B}$ )BiPh<sub>2</sub> характерны реакции внедрения малых молекул арилизонитрилов (ArNC) и монооксида углерода по связи B-Bi (схема 70) [82].



Схема 70.

Исходное соединение ( $L^{N3B}$ )BiPh<sub>2</sub> получали из амидразона (схема 71), комплексы ( $L^{N3B}$ )BiPh<sub>2</sub> и (L<sup>N3B</sup>)-С(=NPh)-ВіРh<sub>2</sub> были охарактеризованы методом РСА.





Изучена реакционная способность трибромида висмута по отношению к N-гетероциклическому карбену 1,3-*бис*(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илидену (**Dipp-NHC**) [83]. Показано, что добавление одного молярного эквивалента трибромида висмута к раствору IPr в диэтиловом эфире приводит к образованию аддукта (Dipp-NHC) · BiBr<sub>3</sub>, который мгновенно осаждается из реакционной смеси в виде ярко-желтых кристаллов с выходом 90% (схема 72). Показано, что 1 : 1 аддукт (Dipp-NHC)  $\cdot$  BiBr<sub>3</sub> легко изомеризуется при нагревании до 75°C (12 ч) с образованием бесцветных кристаллов цвиттер-иона (схема 72, внизу слева), а его реакция с бромидом алюминия к ионному комплексу [(Dipp-NHC)BiBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AlBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (схема 72, внизу справа).





прибавление к раствору которого триметилсилилтрифторметансульфоната приводило к образованию аддукта (*i*Pr–NHC<sup>Me</sup>)BiCl<sub>2</sub>(OTf)(THF), димерное строение которого в кристаллическом виде установлено с помощью PCA.



Описан синтез первых стабилизированных комплексами висмута циклических (алкил)(амино)карбенов (<sup>Et2</sup>CAAC)Bi(Ph)Cl<sub>2</sub> и (<sup>Cy</sup>CAAC)Bi(Ph)Cl<sub>2</sub>, которые получали из карбенов и дихлорида фенилвисмута (схема 74) [85].





Комплексы висмута также могут быть получены депротонированием стабильных на воздухе солей  $[^{Et2}CAAC-H]_2^{2+}[Cl_2(Ph)Bi(\mu-Cl_2)Bi(Ph)Cl_2]^{2-}$  и  $[^{Cy}CAAC-H]_2^{2+}[Cl_2(Ph)Bi(\mu-Cl_2)Bi(Ph)Cl_2]^{2-}$  с помощью *бис*(триметилсилил)амида калия K[N(SiMe\_3)\_2]. В другой работе этих же авторов сообщается о синтезе карбен-стабилизированного висмутиниденового комплекса ( $^{Et2}CAAC$ )ВіРh из комплекса бериллия ( $^{Et2}CAAC$ )<sub>2</sub>Be, который используют в

качестве восстанавливающего агента и реагента переноса лиганда (схема 74) [86].

Аддукт (CDP<sup>Ph</sup>)BiCl<sub>3</sub> гексафенилкарбодифосфорана (CDP<sup>Ph</sup>) с трихлоридом висмута получен в растворе ТГФ при комнатной температуре (схема 75) [87]. Обработка (CDP<sup>Ph</sup>)BiCl<sub>3</sub> трифлатом TMS-OTf привела к образованию комплекса (CDP<sup>Ph</sup>)BiCl(OTf)<sub>2</sub>.



## Схема 75.

Все соединения охарактеризованы спектральными методами анализа и PCA.

Кинетически стабилизированный аналог карбена, содержащий ион висмутения [(2,6 $Mes_2C_6H_3)_2Bi]^+[BAr_4^F]^- (Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2, Ar^F = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3))$  был получен из гидрида диарилвисмута и соли трифенилкарбения (схема 76) [88].





Для бирадикала [Bi(u-N(2,6тяжелого Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))]<sub>2</sub> проведены реакции [2+2]-присоединения с использованием ацетилена или толана (схе-

ма 77), в результате чего образуются гетероциклические соединения, строение которых доказано PCAF [89].



Схема 77.

Весьма интересны реакции висмуторганических производных, сопровождающиеся образованием органических соединений неординарного строения. Так, в [90] была изучена реакционная способность аминовисмутана  $Mes*N(SiMe_3)BiCl_2$  (Mes\* = 2,4,6-три-*трет*-бутилфенил) с органическими производными металлов. Показано, что синтез Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)Bi-Cl<sub>2</sub> с выходом 33% сопровождается образованипродукта сочетания двух молекул ем Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)H с выходом 60% (схема 78).





Реакция Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)BiCl<sub>2</sub> с GaCl<sub>3</sub> привела к образованию только [Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)BiCl]<sup>+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (схема 79). Использование соли Ag[WCA] (WCA = слабо координирующий анион) для связывания хлоридов позволило выделить продукт сочетания

C-C. Также были синтезированы дииодид  $Mes^*N(SiMe_3)Bil_2$  и азидохлоридное соединение  $Mes^*N(SiMe_3)Bi(N_3)Cl$ , однако синтез указанных производных не сопровождался образованием продуктов сочетания.





В [91] описаны синтез и свойства фосфинатов висмута(III). Так, при обработке трифенилвисмута перфторалкилфосфиновой кислотой имеет место отщепление одной или двух фенильных групп от атома висмута (схема 80).



## Схема 80.

Приведены примеры успешного применения полученных фосфинатов висмута в реакциях об-

разования углерод-углеродных связей (например, схема 81).



## Схема 81.

В [92] описаны реакции карбометаллирования смешением галогенида висмута, углеродного нуклеофила и ненасыщенного углеводорода, причем

изменение типа галогена в соли висмута переключает региоселективность реакции (схема 82).





Необходимо отметить, что условия проведения реакций определяют количественный состав продуктов (схема 83).



Карбовисмутинизация алкина была подтверждена РСА продукта реакции трибромида висмута с 3,5-ди(*трет*-бутил)фенилацетиленом и диметилкетентриметилсилилметилацеталем в хлористом метилене при комнатной температуре, когда единственным продуктом является дибромид моноалкенилвисмута, выделенный из реакционной смеси в виде бесцветных кристаллов с количественным выходом (схема 84) [93].





Рентгеноструктурный анализ данного дибромида моноалкенилвисмута выявил *цис*-конформацию висмута и ароматического заместителя при двойной связи; что подтверждает регио- и стереоселективный характер карбовисмутинирования. Кристалл состоит из тетрамеров, образующихся за счет бромидных мостиков. Геометрия атомов висмута — искаженная тригонально-бипирамидальная с атомами брома в аксиальных положениях. Алкенильная группа, атом бром и неподеленная электронная пара занимают экваториальные позиции. Показано, что алкенилвис-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

мут легко реагирует с иодом, при этом образуется алкенилйодид с сохранением стереохимии.

В [94] описано превращение связей С—Н в более реакционноспособные связи С—М, поддающиеся дальнейшей функционализации, что имеет фундаментальное значение в синтетической химии. Показано, что преобразование нейтральных соединений висмута в их катионные аналоги может быть использовано в качестве стратегии для облегчения реакций активации связей С—Н (схема 85).



Металлоорганические продукты первого и второго этапов активации связей С–Н были выделены с высоким выходом. Данные РСА и DFTрасчеты показали необычные свойства основного

состояния этих соединений (кольцевая деформация и умеренная гетероароматичность).

Синтез соединений висмута с полидентатными арильными лиганлами. В последнее время интенсивно развивается химия арильных соединений висмута с полидентатными лигандами при центральном атоме металла. Наиболее простыми представителями данного класса являются В-дикетонатные производные висмута, которые можно синтезировать из трифенилвисмута и В-дикетона. Так, были получены первые примеры F-содержащих дикетонатных комплексов арилвисмута – бис(гексафторацетилацетонат) фенилвисмута(III) (Hfac)<sub>2</sub>BiPh и его аддукты  $(Hfac)_{2}BiPh(L)$  (HfacH = 1,1,1,5,5,5-rekca $\phi$ top-2,4-пентандион;  $L = H_2O$ , Me<sub>2</sub>CO, THF, DMAA (N,N-диметилацетамид), ДМСО, PhCN, а также смешанный комплекс гексафторацетилацетонатотрифторацетат [(Hfac)Biфенилвисмута,  $Ph(CF_3COO)]_2$  (схема 86), которые охарактеризованы РСА [95].

$$Ph_{3}Bi \xrightarrow{2HiacH}{-2C_{6}H_{6}} (Hfac)_{2}BiPh \xrightarrow{L} (Hfac)_{2}BiPh(L)$$

$$L = H_{2}O, Me_{2}CO, THF, DMAA, DMSO, PhCN$$

$$Ph_{3}Bi \xrightarrow{CF_{3}COOH}{-2C_{6}H_{6}} 0.5 [(Hfac)BiPh(CF_{3}COO)]_{2} \xrightarrow{HfacH}{-C_{6}H_{6}} Ph_{2}Bi(CF_{3}COO)$$

$$Cxema 86.$$

Комплекс (Hfac)<sub>2</sub>BiPh выделяют из реакции трифенилвисмута с 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4пентандионом (мольное соотношение 1 : 2) в сухом гексане. Соединение  $[(Hfac)BiPh(O_2CCF_3)]_2$ было синтезировано из эквимолярных количеств Ph<sub>3</sub>Bi, HfacH и CF<sub>3</sub>COOH, по второму методу использовали трифторацетат дифенилвисмута  $Ph_2BiO_2CCF_3$  и  $\beta$ -дикетон (Hhfac). Попытки вырастить монокристаллы (Hfac), BiPh из растворов некоорлинирующих растворителей оказались безуспешными. Однако в присутствии координирующих растворителей (Hfac)<sub>2</sub>BiPh образует желтые кристаллы соответствующих аддуктов (Hfac), BiPh(L), выделяющихся из гексанового раствора (Hfac), BiPh в присутствии малых количеств H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>CO, THF, DMAA, DMSO и PhCN. Все выделенные комплексы чувствительны к воздуху, умеренно растворимы в метаноле, ацетоне, дихлорметане и хлороформе, в меньшей степени – в диэтиловом эфире и углеводородах. Полученные соединения охарактеризованы ИК-, ЯМР-спектроскопией и РСА. В ИК-спектрах, как и ожидалось, наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям групп C=O в области 1634-1640 см<sup>-1</sup>, что значительно отличается от аналогичной полосы, наблюдаемой в ИК-спектре свободного HfacH (1689 см $^{-1}$ ), и указывают на хелатирующий характер лиганда.

Из данных PCA следует, что конфигурация атома металла в аддуктах (Hfac)<sub>2</sub>BiPh(L) представляет собой пятиугольную пирамиду. Двухъядерный комплекс [(Hfac)BiPh(CF<sub>3</sub>COO)]<sub>2</sub> состоит из двух искаженных пятиугольных пирамид, соединенных в димеры с помощью мостиковых карбоксилатных групп.

Несколько большим числом в литературе представлены соединения висмута, содержащие бидентатные С, N-лиганды у атома висмута, которые, как правило, синтезируют из галогенидов висмута и производных активных металлов. Например, бромид  $(2-(iPr_2NCH_2)C_6H_4)_2$ ВіВг был получен из реактива Гриньяра и трихлорида висмута (схема 87) [96].



## Схема 87.

Соединение (2-(*i*Pr<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiBr было охарактеризовано методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и PCA.
753

Длина связи Bi-Br (2.7294(10) Å) короче, чем у других родственных производных  $R_2BiBr$  (для  $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$  2.8452(7), 2-(Et\_2NCH\_2)C\_6H\_4 2.7517(10), 2.7484(10), 2.8084(11) Å) [78]. Один из атомов азота не координирован с центральным атомом металла, однако расстояние между вторым атомом азота и атомом висмута Bi···N (2.737(6) Å) несколько больше суммы их ковалентных радиусов (2.19 Å, [20]), но существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов (3.94 Å, [20]), что указывает на взаимодействие между ними. Валентный угол BrBiN (164.80(13)°) меньше идеального значения

 $180^\circ$  и сопоставим с найденными в соединениях  $R_2BiBr.$ 

С помощью комбинации выше указанных методов были получены хлориды диарилвисмута [13]. Так, реакция RLi или RMgBr (R = 2-(Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с трихлоридом висмута в молярном соотношении 2 : 1 дает R<sub>2</sub>BiCl и R<sub>2</sub>BiBr соответственно (схема 88); по реакции перераспределения радикалов может быть получен дихлорид арилвисмута RBiCl<sub>2</sub>, в котором атомы хлора легко могут быть заменены на атомы брома или иода действием водных растворов бромистого или иодистого калия.



Схема 88.

В полученных моногалогенидах один азот координируется с атомом висмута (2.557(8)– 2.645(6) Å), тогда как второй практически не координирован с центральным атомом металла (2.992(12)–3.170(8) Å). Общее ядро (C,N)<sub>2</sub>BiX (X = = Cl, Br, I) имеет искаженную квадратно-пирамидальную форму. Аналогично синтезировали бромиды  $R(C_6F_5)BiBr$ , R(Mes)BiBr и R(Ph)BiBr ( $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ ) из эквимолярных количеств  $RBiBr_2$  и  $C_6F_5MgBr$ , MesMgBr или PhMgBr или из PhBiBr<sub>2</sub> и RLi в молярном соотношении 1 : 1 (схема 89) [12].

 $RBiBr_{2} \xrightarrow[-MgBr_{2}]{ArMgBr_{2}} R(Ar)BiBr$   $Ar = C_{6}F_{5}, Mes, Ph$   $R = 2-(Me_{2}NCH_{2})C_{6}H_{4}$   $PhBiBr_{2} \xrightarrow[-LiBr]{R(Ph)BiBr} R(Ph)BiBr$ 

# Схема 89.

По сходным схемам были получены и структурно охарактеризованы  $\delta uc(2-((диметиламино)$  $метил)фенил)азидовисмут (2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)_2BiN_3$ и диазид (2-(диметиламинометил)фенил)висмута $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)Bi(N_3)_2 [14]. В качестве про$ межуточного продукта использовали триарилвисмут, из которого по реакции перераспределения радикалов получали соответствующие хлориды арил- и диарилвисмута. Последние действием избытка иодида натрия в тетрагидрофуране превращали в иодиды, обработка которых азидом серебра приводила к целевым продуктам (схема 90).



Полученные соединения представляют собой редкие примеры азидов висмута. В то время как в кристалле моноазида  $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)_2BiN_3$  присутствовали мономерные молекулы с координацией атомов азота аминогрупп на центральный атом (2.555(2), 3.131(3) Å), то диазид  $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)Bi(N_3)_2$ , в котором координация атома азота аминогруппы с центральным атомом металла весьма существенна (2.568(2) Å), представлен в виде димера с двумя типами соединения

азидогрупп. Кроме того, слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между этими центросимметричными димерами приводят к цепочечной структуре в кристалле.

Триоргановисмутины  $R(C_6F_5)_2Bi$  и  $R[2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2]_2Bi$ , где  $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ , были синтезированы из  $RBiBr_2$  и  $C_6F_5MgBr$  или 2,4,6- $(C_6F_5)_3C_6H_2Li$  соответственно в молярном соотношении 1 : 2 (схема 91) [12].

$$R(Ar)_{2}Bi$$

$$ArMgBr$$

$$Ar = C_{6}F_{5}$$

$$RBiBr_{2} \xrightarrow{ArMgBr} R(Ar)BiBr$$

$$Ar = C_{6}F_{5}, Mes, Ph$$

$$2 ArLi$$

$$-2LiBr$$

$$R(Ar)_{2}Bi$$

$$Ar = 2,4,6-(C_{6}F_{5})_{3}C_{6}H_{2}$$

$$R = 2-(Me_{2}NCH_{2})C_{6}H_{4}$$

$$Cxema 91.$$

Аналогичным образом были получены бромиды  $R(C_6F_5)BiBr$ , R(Mes)BiBr и R(Ph)BiBr из  $RBi-Br_2$  и  $C_6F_5MgBr$ , MesMgBr, PhMgBr или из PhBiBr\_2 и RLi в эквимолярном соотношении (схема 91). Молекулярные структуры данных соединений определены методом PCA. В хиральных бромидах  $R(C_6F_5)BiBr$ , R(Mes)BiBr и R(Ph)BiBr ( $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ ) в твердом состоянии наблюдается сильная внутримолекулярная координация  $N \rightarrow Bi.$  Расстояния N—Bi в данных соединениях примерно одинаковы, что указывает на отсутствие влияния второго органического заместителя ( $C_6F_5$ , Ph, Mes) на длину координационной связи N····Bi.

Хлориды  $(2-{E(CH_2CH_2)_2NCH_2}C_6H_4)_2BiCl,$ где E = O, MeN, и дихлориды  $(2-{E(CH_2CH_2)_2NCH_2}C_6H_4)BiCl_2$ , где E = O, MeN, синтезированы по реакции соответствующего *орто*литиевого производного с трихлоридом висмута в соответствующих молярных соотношениях (схема 92) [23].



Дигалогениды  $(2-\{E(CH_2CH_2)_2NCH_2\}C_6H_4)BiX_2,$ где X = Br, E = O, MeN; X = I, E = O, MeN, а также $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)BiBr_2$  получены реакциями галогенидного обмена между RBiCl<sub>2</sub> и избытком водного раствора КХ. Во всех соединениях атомы азота координированы с атомами висмута. В монохлоридах один атом азота сильно координирован с атомом висмута (2.660(11) Å в (2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl и 2.744(14) Å в (2- ${MeN(CH_2CH_2)_2NCH_2}C_6H_4)_2BiCl)$ , тогда как второй участвует в слабом внутримолекулярном взаимодействии N → Bi (3.095(11) Å в (2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl и 3.061(14) Å в (2-{MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl). В целом ядро (C,N)2BiCl тетрагонально-пирамидальное. Кристаллы дигалогенидов  $(2-\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}C_6H_4)_2BiCl_2$ и  $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)BiBr_2$  содержат дискретные димерные единицы. Атом азота аминогрупп в  $(C,N)BiX_2$  (X = Cl, Br) ядра координирован на атом металла (2.548(9) Å в (2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl<sub>2</sub> и 2.485(13) Å в (2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BiBr<sub>2</sub>). В кристаллах данных двух соединений и (2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl образуются супрамолекулярные архитектуры, основанные на межмолекулярных взаимодействиях Bi···Br, Cl···H и Br···H. Шестичленные морфолиновые и пиперазиновые кольца принимают конформацию стула, которая препятствует внутримолекулярной координации атомов кислорода или азота на атом висмута.

Четыре устойчивых к воздуху гипервалентных соединения органовисмута  $R_2BiCl c (C,O)$ - или (C,S)-хелатирующими лигандами, где  $R = 2-(MeECH_2)C_6H_4$  (E = O или S), а также (2-(MeOCH\_2)C\_6H\_4)\_2Bi(OTf) и [{2-(MeSCH\_2)-C\_6H\_4}\_2Bi]^+[OTf]^- получены из трихлорида висмута и литийарила (схема 93) [97].



В отличие от первых трех соединений, ионный комплекс  $[\{2-(MeSCH_2)C_6H_4\}_2Bi]^+[OTf]^-$  состоит из висмутсодержащих катионов и трифлатных анионов. Соединение  $[2-(MeOCH_2)C_6H_4]_2Bi(OTf)$  показало хорошую каталитическую эффективность и возможность повторного использования в реакциях аллилирования различных альдегидов тетрааллилоловом в метаноле (или ТГФ, MeCN, EtOH,  $T_{\text{комн}}$ , 1 ч) для получения соответствующих

гомоаллильных спиртов с выходом до 96% (схема 94).



#### Схема 94.

Взаимодействием хлоридов органовисмута(III)  $R_2BiCl \ u \ RBiCl_2$ , где R = 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, с псевдогалогенидами щелочных металлов в молярном соотношении 1 : 1 и 1 : 2 соответственно, получены соединения гипервалентного висмута  $R_2BiX$  (X = NCO, SeCN) и RBiX<sub>2</sub> (X = NCO, NCS и SeCN) (схема 95) [98].



Определена молекулярная структура соединений  $R_2Bi(NCO)$ ,  $R_2Bi(SeCN)$ . Во всех комплексах атомы азота аминогрупп участвуют во внутримолекулярной координации с металлом, что приводит к искаженной квадратной координационной геометрии атома висмута.

Реакции эквимолярных количеств хлорида  $R_2BiCl$ , где  $R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ , с солями натрия или серебра (NaSCN, AgOTf или AgNO<sub>3</sub>) приводят к замещению атома хлора на другой электроотрицательный заместитель и образованию производных висмута R<sub>2</sub>Bi(NCS), R<sub>2</sub>Bi(OTf) и R<sub>2</sub>BiNO<sub>3</sub> соответственно (схема 95). Структуры данных соединений были определены методом РСА [99]. Оба атома азота аминогрупп участвуют во внутримолекулярной N. Ві координации разной силы. Для изотиоцианата R<sub>2</sub>Bi(NCS) это приводит к искаженному квадратно-пирамидальному ядру (C,N)<sub>2</sub>BiN. В случае трифлата  $R_2Bi(OTf)$  и нитрата  $R_2BiNO_3$ оксоанионы сильно координированы к асимметрично атому Ві через атомы кислорода (Ві---О 2.337(12) -3.317(15) Ă в R<sub>2</sub>Bi(OTf) И 2.476(5)-3.088(5) Å в R<sub>2</sub>BiNO<sub>3</sub>). Таким образом, для соединений R<sub>2</sub>Bi(OTf) и R<sub>2</sub>BiNO<sub>3</sub> наблюдается пентагонально-пирамидальная координация атома висмута.

Хлорид мезитил(2-диметиламинометилфенил) висмута R(Mes)BiCl, где R =  $2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ , получен из дихлорида мезитилвисмута (схема 96) [100].



Схема 96.

Комплекс R(Mes)BiCl при обработке трифлатом серебра превращается в R(Mes)BiOTf. Последовательные реакции R(Mes)BiCl с AgPF<sub>6</sub> и Et<sub>3</sub>PO

приводят к синтезу  $[R(Mes)Bi(OPEt_3)]^+PF_6^-$ , в котором связь Bi-N (2.501(5) Å) более длинная, чем в R(Mes)BiOTf (2.446(2) Å).

Неоднозначность реакций литийорганических соединений с трихлоридом висмута показана в [101]. Так, взаимодействие эквимолярных количеств  $BiCl_3$  с (Dipp-NacNac)Li (Dipp-Nac-Nac = Dipp-N-C(Me)=CH-C(Me)=N-Dipp, Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) в различных условиях приводили к синтезу разнообразных соединений висмута: [(Dipp-NacNac)BiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [(Dipp-Nac-Nac)Bi,Cl(µ-Cl)Bi(*n*Bu)Cl(µ-Cl)]<sub>2</sub>, [LBiCl(µ-Cl)]<sub>2</sub> (L = N(Ar)=C(Me)CH=C(NHAr)CH<sub>2</sub>) и L'Bi<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (L' = N(Ar)=C(Me)CC(Me)=N(Ar)) (схема 97).



#### Схема 97.

Соединения [(Dipp-NacNac)BiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> и [LBi-Cl(µ-Cl)]<sub>2</sub> являются изомерами, и термическая конверсия от [(Dipp-NacNac)BiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> в [LBiCl(µ-Cl)]<sub>2</sub> была реализована. В этой реакционной системе при небольшом избытке *н*-BuLi и BiCl<sub>3</sub> выделяли [(Dipp-NacNac)BiCl(µ-Cl)Bi(*н*-Bu)Cl(µ-Cl)]<sub>2</sub> как побочный продукт после выделения [(Dipp-Nac-Nac)BiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Строение комплексов подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С и рентгеновской кристаллографии.

Дихлорид арилвисмута LBiCl<sub>2</sub> (L = o-(CH=N-2, $6-iPr_2C_6H_3$ )C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) реагирует с дифенилдихалькогенидом PhEEPh (E = S, Se или Te) с образованием соответствующих комплексов LBi(EPh)<sub>2</sub> (E = = S, Se, Te), из которых в различных условиях можно синтезировать производные висмута с одной или двумя группами EPh (схема 98) [102].





Устойчивость соединений  $L_2Bi(EPh)$  обусловлена жесткой координацией обоих атомов-доноров азота лиганда L с атомом висмута.

BiCl<sub>3</sub> был получен дихлорид арилвисмута LBiCl<sub>2</sub>, содержащий (N,C,N)-лиганд (схема 99). LBiBr<sub>2</sub> и RBiI<sub>2</sub> были получены реакциями обмена галогена из LBiCl<sub>2</sub> [103].

По сходной схеме из эквимолярных количеств LLi, где L =  $2,6-(MeN(CH_2CH_2)_2NCH_2)_2C_6H_3$ , и





Данные дигалогениды арилвисмута(III) LBi-Hal<sub>2</sub> были охарактеризованы как в растворе, так и в твердом состоянии. Молекулярное строение соединений в кристаллическом виде установлено методом PCA. Все они имеют Т-образное ядро CBiHal<sub>2</sub>, стабилизированное двумя сильными внутримолекулярными взаимодействиями  $N \rightarrow Bi$ в *транс*-положениях друг к другу. Общее (N,C,N)BiHal<sub>2</sub>-ядро имеет искаженную квадратно-пирамидальную координационную геометрию с арильным лигандом в вершине. ЯМР-спектроскопические исследования подтверждают наличие внутренней координации азот—висмут в растворе.

Дихлорид арилвисмута вида L\*BiCl<sub>2</sub>, содержащий тридентатный N,C,N-лиганд L\* (схема 100), использовали в качестве прекурсора для синтеза мономерного соединения висмута L\*Bi [104].



Схема 100.

Реакция  $L^*BiCl_2$  с двумя эквивалентами К[B(*i*Bu)<sub>3</sub>H] в ТГФ протекает с изменением цвета реакционной смеси на темно-синий, при этом заметно выделение газа, что указывало на образование нестабильного гидрида LBiH<sub>2</sub>, который сразу теряет водород. Соединение L\*Bi выделяли кристаллизацией из насыщенного гексанового раствора в виде темно-синего микрокристаллического порошка с выходом 35%. Соединения охарактеризованы элементным анализом и спектрами ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С в дейтерированном бензоле, в которых присутствовали сигналы, соответствующие лиганду L\*.

С целью сравнения координационной химии  $Bi^{3+}$  и лантанидов  $Ln^{3+}$ , имеющих аналогичные размеры ионов, исследованы некоторые реакции хлорида диарилвисмута с (N,C,N)-лигандами (2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BiCl (L<sub>2</sub>BiCl) (схема 101) [6].



Комплекс L<sub>2</sub>BiCl (L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) реагирует с *t*BuOK и L<sup>Me</sup>OK с образованием алкоксида L<sub>2</sub>Bi(OtBu) и арилоксида L<sub>2</sub>Bi(OL<sup>Me</sup>) соответственно, но аналогичная реакция с калиевой солью более объемного фенола L<sup>tBu</sup>OK приводила к образованию ионного комплекса [L<sub>2</sub>Bi]<sup>+</sup>[OL<sup>tBu</sup>], в котором арилоксидный лиганд действует как анион внешней сферы. Замести-

тель Cl удаляется из  $L_2BiCl$  с помощью NaBPh<sub>4</sub>, при этом образуется другой ионный комплекс  $[L_2Bi]^+[BPh_4]^-$ .

В работе [105] описаны синтез и молекулярные структуры производных висмута с O,C,O-лигандом (4-*t*Bu-2,6-[(EtO)<sub>2</sub>P=O]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)BiCl<sub>2</sub> и (4-*t*Bu-2,6-[(EtO)<sub>2</sub>P=O]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)BiCl (схема 102).



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

Соединение  $(4-tBu-2,6-[(EtO)_2P=O]_2C_6H_2)BiCl_2$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе с двумя парами кристаллографически независимых молекул на элементарную ячейку. Каждый атом висмута имеет искаженную октаэдрическую конфигурацию  $CCl_2O_2Bi$  с атомами хлора и кислорода в *транс*-положении. Внутримолекулярные расстояния Ві····О находятся в диапазоне от 2.378(5) до 2.414(5) Å. Производное фосфависмола (4-*t*Bu-2,6-[(EtO)<sub>2</sub>P=O]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)ВіСІ образует димер по типу "голова к хвосту" через межмолекулярные связи Ві····О (2.426(2), 2.278(3) Å) (схема 103).





Расчеты DFT показывают высокий *s*-характер неподеленных электронных пар на атомах висмута в  $(4-tBu-2,6-[(EtO)_2P=O]_2C_6H_2)BiCl_2$  и  $(4-tBu-2,6-[(EtO)_2P=O]_2C_6H_2)BiCl.$ 

Взаимодействие эквимолярных количеств ариллития LLi,  $L = 2-(Me_2NCH_2)-6-(MeOCH_2)-C_6H_3$ , с трихлоридом висмута привело к образованию соответствующего дихлорида арилвисмута LBiCl<sub>2</sub> с хорошим выходом (схема 104) [106].





Новый хелатирующий лиганд L,  $2-(Me_2NCH_2)-6-(MeOCH_2)-C_6H_3$ , получали из *м*-толуолнитрила. Последующее литирование этого лиганда бутиллитием в гексане и прибавление к реакционной смеси трихлорида висмута завершилось синтезом целевого продукта, строение которого доказано методом PCA.

В нескольких публикациях описан синтез и особенности строения производных висмута с

С,Е,С-лигандами (E = N, O, S). Так, несколько соединений циклических хлоридов и трифенилгермилпропионатов висмута(III),  $[(C_6H_4CH_2)_2X]BiCl и$  $[(C_6H_4CH_2)_2X]BiOC(O)CH_2CH_2GePh_3$  (X = S или NR с атомом азота или серы в качестве дополнительного внутримолекулярного координирующего центра) были синтезированы из дилитиевого производного и хлорида висмута (схема 105) [107].



Результаты РСА показывают, что длины связи Bi–S или Bi–N в тиабисмоцине или азабисмоцине в восьмичленных циклах зависят от природы замещенных групп при атомах Bi. Замена атома хлора в азависмоцине и тиависмоцине на трифенилгермилпропионовую группу (Ph<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO) приводит к удлинению связей Bi–N и Bi–S. Обнаружено, что соединения проявляют более высокую антипролиферативную активность в отношении клеток карциномы желудка, чем у цисплатина. Более того, наблюдается усиление антипролиферативной активности, когда атом хлора бисмоциновых соединений заменяется на трифенилгермилпропионовый заместитель.

Несколько других соединений диоргановисмута(III), например  $[(C_6H_4CH_2)_2S]$ ВіХ на основе гетероциклического каркаса типа бабочки — тетрагидродибензо[c,f][1,5]-тиависмоцина (схема 106) также были получены и структурно охарактеризованы [108].



#### Схема 106.

Реакция между дилитиевым производным бис(2-бромбензил)сульфида с трибромидом висмута в мольном соотношении 1 : 1 привела к образованию (( $C_6H_4CH_2$ )<sub>2</sub>S)BiBr. Дальнейшие обменные реакции [( $C_6H_4CH_2$ )<sub>2</sub>S]BiBr с KI, AgNO<sub>3</sub> и AgOTf, соответственно, дали соединения гипервалентного висмута [( $C_6H_4CH_2$ )<sub>2</sub>S]BiX (X = I, ONO<sub>2</sub> и OTf). Во всех соединениях атом серы внутримолекулярно координирован с висмутом, межмолекулярные взаимодействия X…HC, Bi…Ar и Bi…O приводят к образованию полимерных цепей в кристаллах.

В другой работе этих авторов сообщается о синтезе бромидов диоргановисмута(III) [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR]BiBr

 $(R = C_6H_5CH_2, C_6H_5CH_2CH_2$  и MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), содержащих гетероциклический каркас дибензо[1,5]азависмоцина, из соответствующего дибромида (2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR последовательными реакциями, включая *орто*-литирование и обработку дилитиевого производного бромидом висмута в молярном соотношении 1 : 1 (Схема 107) [109].





Дальнейшие обменные реакции между бромидами и соответствующими галогенидами металлов или фторидом аммония (схема 107) приводили к образованию  $[(C_6H_4CH_2)_2NR]BiX$ , где R =  $= C_6H_5CH_2$ , X = Cl, I; R = C\_6H\_5CH\_2CH\_2, X = Cl, I; и R = MeOCH\_2CH\_2, X = F, Cl и I. Все десять соединений были охарактеризованы методами ЯМР и PCA. Сильные трансаннулярные взаимодействия N  $\rightarrow$  Bi наблюдались во всех исследованных галогенидах диоргановисмута(III). Молекулы связаны в димеры сильными взаимодействиями Ві… $\pi$ -арен в [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)]ВіВг, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]ВіСІ и [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)]ВіІ (около 3.50 Å) и взаимодействиями Ві…Х в [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]ВіВг, [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]ВіІ и [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]ВіІ и [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]ВіІ.

Два прекурсора асимметричного тридентатного C,E,C-хелатирующего лиганда 1-Br-2-[(2'-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>E)CH<sub>2</sub>]C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (E = O, S) были получены с большим выходом (схема 108) [110].



После их литирования бутиллитием и обработки треххлористым висмутом получены два хлорида гипервалентного висмута с асимметричным C,E,Cхелатным лигандом (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)BiCl и  $(C_6H_4CH_2SCH_2C_{10}H_6)BiCl (E = O, S).$  Рентгеноструктурный анализ соединений выявил, что донорные атомы (O, S) сильно координированы с атомами висмута. Отметим, что некоторые из соединений висмута с С, Е, С-лигандами являются эффективными катализаторами различных реакций органического синтеза. Например, стабильный на воздухе трифлатный комплекс органовисмута { $[(C_6H_4CH_2)_2O]Bi(H_2O)\}^+$ [OTf]<sup>-</sup> с дибензо[1,5]оксависмоциновым каркасом проявляет высокую каталитическую активность по отношению к открытию кольца в реакциях эпоксидов в водных средах с ароматическими аминами при комнатной температуре (схема 109) [111].



 $((C_6H_4CH_2)_2O)BiCl$ 



ArNH<sub>2</sub> + 
$$O$$
 Ph  $\xrightarrow{(5 \text{ MOI. }\%)}$  Ar  $N$  Ph

Cat =  $[((C_6H_4CH_2)_2O)Bi(H_2O)]^+[OTf]^-$ Схема 109.

Этот катализатор демонстрирует хорошую стабильность, пригодность к регенерации и повторному использованию. Каталитическая система обеспечивает простой и эффективный способ синтеза β-аминоспиртов с выходом до 93%.

В другой работе сообщается о синтезе двухъядерных органовисмутовых комплексов  $\{[(C_6H_4CH_2)_2NR]Bi\}_2E$  (E = O, S; R = *t*Bu, Cy, Ph) с двумя дибензо[1,5]азависмоциновыми каркасами, сшитыми через атом серы или кислорода путем обработки хлоридов органовисмута гидроксидом натрия или Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O (схема 110) [112].



Комплексы  $\{[(C_6H_4CH_2)_2NR]Bi\}_2E$  показывают высокую каталитическую эффективность в синтезе циклических карбонатов из 2-(хлорме-

тил)оксирана и CO<sub>2</sub>, наибольшую активность из которых проявляет комплекс  $\{[(C_6H_4CH_2)_2NtBu)Bi]_2S$  (схема 111).



$$Cat = [((C_6H_4CH_2)_2NtBu)Bi]_2S$$

### Схема 111.

По сравнению с их предшественниками хлоридом  $[(C_6H_4CH_2)_2NR]BiCl$ , метоксидом  $[(C_6H_4CH_2)_2NtBu]BiOMe$ И метантиолатом  $[(C_6H_4CH_2)_2NtBu]BiSMe,$  которые являются одноядерными органовисмутовыми комплексами, лвухъялерные комплексы органовисмута показывают более высокую каталитическую активность. Однако комплексы с кислородным мостиком  $[((C_6H_4CH_2)_2NR)Bi]_2O$  не стабильны на воздухе и теряют свою каталитическую эффективность изза гидролиза или адсорбции СО<sub>2</sub> (с образованием карбонатов органовисмута в последнем случае). Тем не менее двуядерные комплексы органовисмута с серным мостиком  $\{[(C_6H_4CH_2)_2NR]Bi\}_2S$ очень устойчивы на воздухе и могут применяться при синтезе циклических карбонатов (в присутствии Bu<sub>4</sub>NI) через различные виды эпоксидов, демонстрируя удовлетворительную эффективность и селективность.

Ионные комплексы, содержащие C,S,C-лиганды, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях Манниха для получения  $\alpha$ , $\beta$ ненасыщенных кетонов [113]. Прекурсором для получения катализатора является хлорид органовисмута [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S]BiCl, который синтезируют из лиганда в форме бабочки с серой, *н*-BuLi и треххлористого висмута в диэтиловом эфире. Комплекс [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S]BiCl содержит тридентатный лиганд, в котором атом серы имеет две пары электронов: одна координируется с центром висмута, а другая свободна. Из этого соединения были синтезированы комплексы с противоанионом общего вида {[(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S]Bi(H<sub>2</sub>O)}<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, OSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub><sup>-</sup>, OSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub><sup>-</sup>), которые показывали

 $BF_4$ ,  $OSO_2C_4F_9$ ,  $OSO_2C_8F_{17}$ ), которые показывали высокую электроноакцепторную способность и проявляли свойства эффективных катализаторов в реакции Манниха (схема 112).



Схема 112.

При этом наблюдается высокая диастереоселективность, продукты *транс*-конформации выделяются из реакционной смеси с выходом до 99%.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

765

N,C,N-хелатные комплексы висмута с объемными замещенными *бис*(дифенил(арилимино) фосфорано)метановыми заместителями  $H_2C(Ph_2PN-Dipp)_2$  могут быть получены из трихлорида висмута и соответствующих соединений лития (схема 113) [114].



Комплексы охарактеризованы с помощью РСА и ЯМР-исследований. Обнаружено, что дианионный комплекс имеет редкий структурный мотив формальной двойной связи углерод-висмут(III).

Во многих работах, посвяшенных синтезу арильных производных трехвалентного висмута, в качестве исходного органического соединения металла используют оксиды арилвисмута, содержащие в своем составе тридентатные арильные лиганды. Так, взаимодействие RBiCl<sub>2</sub>, (R = 2,6- $MeN(CH_2CH_2)_2NCH_2]_2C_6H_3)$  с КОН приводит к образованию оксида цикло-R2Bi2O2 (схема 114) [115]. Циклический оксил способен улавливать газообразный CO<sub>2</sub> с образованием "RBiCO<sub>3</sub>". Реакция дихлорида RBiCl<sub>2</sub> с этиленгликолем, пинаколом или пирокатехином ( $CatH_2$ ) в присутствии КОН приводит к образованию 2-органо-1,3,2-диоксависмоланов RBi(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, RBi(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и к 2-органо-1,3,2-диоксависмолу RBi(Cat) соответственно.





Строение полученных соединений исследовано методами ЯМР-спектроскопиии и РСА. Выявлено, что органическая группа R действует как хелатный N,C,N-лиганд. Непланарность пятичленных хелатных циклов BiC<sub>3</sub>N объясняется внутримолекулярными взаимодействиями N  $\rightarrow$  Bi. Молекулы соединений R<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, RBi(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и RBi(Cat), независимо от природы оксолиганда, имеют искаженную квадратно-пирамидальную форму.

Реакция висмуторганического оксида (LBiO)<sub>2</sub> (L =  $[2,6-\delta uc$ (диметиламино)метил]фенил) с борорганическими кислотами (1 : 4 мольн.) дает гетеробороксины LBi[(OBR)<sub>2</sub>O], R = Ph, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и Fc (схема 115) [116].



Схема 115.

Соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Их структура описана как в растворе (исследования ЯМР), так и в твердом состоянии. По данным РСА, все комплексы содержат центральный фрагмент BiB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, неароматический характер которого подтвердили DFT-расчетами. Синтез и строение висмагетеробороксинов общей формулы LBi[(OBR)<sub>2</sub>O] с N,C,N-хелатирующим лигандом L =  $2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ (схема 116) описаны в [117]. Целевые соединения получали из оксида (LBiO)<sub>2</sub> и соответствующей борорганической кислоты (1 : 4 мольн.).



в различных комбинациях

Схема 116.

Гетеробороксин LBi[(OBR)<sub>2</sub>O], содержащий донорную группу (R = 4-пиридил) в борной кис-

лоте, был синтезирован по аналогичной схеме (схема 117).





Полученные соединения были охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии и РСА.

Взаимодействием N,C,N-внутримолекулярнокоординированного оксида висмута(III) (LBiO)<sub>2</sub>, где L =  $2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ ), с (HO)SiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>(OH) при молярном соотношении 1 : 2 получен *цикло*-LBi[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], содержащий шестичленный цикл BiSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (схема 118) [118].



Схема 118.

Альтернативно, *цикло*-LBi[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O] может быть получен из дигидроксида дифенилолова Ph<sub>2-</sub>Si(OH)<sub>2</sub> и (LBiO)<sub>2</sub> при молярном соотношении 4 : 1.

Соединение  $(LBiO)_2$  реагирует с циклосилоксаном  $(Me_2SiO)_3$  с образованием шестичленного висмутсилоксана *цикло*-LBi(OSiMe\_2)\_2O (схема 119).





Соединения были охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si и PCA.

Для гетеробороксинового комплекса висмута(III) LBi[(OBDipp)<sub>2</sub>O], полученного из оксида (LBiO)<sub>2</sub>,  $R = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ , и замещенной борной кислоты (схема 120), были получены кристаллы с сольватной молекулой бензола. Обнаруженная непланарность бензольного кольца в кристалле сольвата хелатного комплекса не была поддержана DFT-D квантово-химическими расчетами [119]. Наблюдаемая изогнутая структура бензола на самом деле является наложением (тепловое среднее) ансамбля термонаселенных бензольных структур в комплексе.



## Схема 120.

Беспрецедентный перенос арильной группы от бора на атом висмута наблюдается в реакции гетеробороксинов общей формулы LBi[(OBR)<sub>2</sub>O] (L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R = Ph, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с соответствующей борной кислотой RB(OH)<sub>2</sub> (схема 121) [120].



## Схема 121.

Были получены ионные пары  $[LBiR]^+$ - $[R_4B_5O_6]^-$  (R = Ph, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), строение фенил-содержащего комплекса доказано методом PCA.

Взаимодействие димерного оксида висмута(III) (LBiO)<sub>2</sub> ( $\mathbf{R} = (Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ ) с уксусной кислотой приводило к образованию ацетата LBi(OAc)<sub>2</sub> [121]. При использовании трифторметансульфоновой кислоты был получен гидроксид LBi(OH)(OTf) (схема 122).



## Схема 122.

Комплексы LBi(OAc)<sub>2</sub> и LBi(OH)(OTf) охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии, ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-спектроскопии и PCA. В кристалле LBi(OH)(OTf) присутствуют слабосвязанные димерные звенья LBi( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>BiL, а трифлат-анионы связаны с мостиковыми фрагментами OH посредством водородных связей, наряду с взаимодействиями Bi···O, приводящими к бесконечной цепочке супрамолекулярной структуры LBi(OH)-(OTf).

Реакции (LBiO)<sub>2</sub>, где R =  $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ , с фосфорорганическими кислотами при молярном соотношении 1 : 4 давали фосфонаты органовисмута LBi[OP(*t*Bu)(O)(OH)]<sub>2</sub> (схема 123) [122]. При молярном соотношении 1 : 2 имеет место образование [LBi(O(O)P(*t*Bu)O)]<sub>3</sub>. Реакция [LBi(O(O)P(*t*Bu)O)]<sub>3</sub> с EtP(O)(OH)<sub>2</sub> приводит к смешанному фосфонату LBi[OP(Et)(O)(OH)][OP(*t*Bu)(O)(OH)].







# $[LBi(O(O)P(tBu)O)]_3$

## Схема 123.

Все соединения были охарактеризованы элементным анализом, масс-спектрометрией, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-спектроскопии и ИК-спектроскопией. Вторичный фосфонат LBi[OP(*t*Bu)(O)(OH)]<sub>2</sub> состоит из слабосвязанных димерных единиц через водородные мостики типа PO–H···O=P. С другой стороны, комплекс [LBi(O(O)P(*t*Bu)O)]<sub>3</sub> является тримером с центральным 12-членным циклом, сформированым тремя блоками LBi(O(O)P(*t*Bu)O) через межмолекулярные контакты Bi···O=P.

Этот же оксид (LBiO)<sub>2</sub> реагирует с оксидами мышьяка  $As_2O_5$  и  $As_2O_3$  с образованием молекулярных соединений (LBi)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (LBi)<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (схема 124) [123].



Схема 124.

Полученные комплексы охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии, спектроскопии  ${}^{1}$ Н и  ${}^{13}$ С ЯМР, а в случае (LBi)<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) – РСА.

В [124] сообщается о синтезе N→Bi внутримолекулярно координированного селенита висмута [LBi(O(O)SeO)]<sub>3</sub> (схема 125).



Висмуторганический селенит [LBi(O(O)SeO)]<sub>3</sub> является редким примером смешанного оксида селена и висмута, который охарактеризован спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se, ИК-спектроскопией и РСА.

Реже в синтезе производных трехвалентного висмута с тридентатными лигандами используют сульфиды арилвисмута, которые получают из ди-

хлоридов арилвисмута и сульфидов натрия или лития. Так, взаимодействием дихлорида арилвисмута(III) LBiCl<sub>2</sub>, содержащим O,C,O-хелатирующий лиганд L = 2,6-(*t*BuOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, с сульфидом натрия в смеси толуол-вода синтезирован сульфид висмута (LBiS)<sub>2</sub> (схема 126), стабильный при  $-30^{\circ}$ С, но разлагающийся при комнатной температуре [125].



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

Сульфид (LBiS)<sub>2</sub> охарактеризован элементным анализом, масс-спектрометрией, ЯМР <sup>1</sup>Н- и <sup>13</sup>С-спектроскопией и РСА.

Сульфид органовисмута(III) (LBiS)<sub>2</sub> (L = 2,6- $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ ), полученный из дихлорида арилвисмута и сульфида лития, также является димерным в твердом состоянии (схема 127) [126].





Тем не менее наличие в растворе мономерной структуры с концевыми связями Bi-S было доказано [2+2]-реакцией циклоприсоединения с  $CS_2$ , приводящей к образованию молекулярного тритиокарбоната  $LBi(S_2CS)$ . Оба соединения были охарактеризованы в твердом состоянии методами дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах и ИК-спектроскопии. Дисульфид углерода может быть удален из тритиокарбоната  $LBi(S_2CS)$  при его нагревании до 160°C с восстанавлением до исходного сульфида. В растворе тритиокарбонат  $LBi(S_2CS)$  находится в равновесии с исходным сульфидом, но это равновесие может быть сдвинуто влево путем добавления избытка сероуглерода.

Сульфид арилвисмута (LBiS)<sub>2</sub> также может быть использован в элементоорганическом синтезе. Так, (LBiS)<sub>2</sub>, содержащий NCN-хелатирующий лиганд L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, реагирует с одним молярным эквивалентом элементарной серы с образованием циклического *бис*(пентасульфида) LBi( $\mu$ -S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiL с центральным двенадцатичленным циклом Bi<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (схема 128) [127].







#### Схема 128.

Соединение LBi $(\mu$ -S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiL получено в виде стабильных оранжевых кристаллов и охарактеризовано с помощью PCA, ИК- и Рамановской спектроскопии.

Реакционная способность комплексов висмута с полидентатными лигандами мало изучена, за исключениемреакцийзамещения, которыеболее всего представлены реакциями органических галогенидов висмута с серебряными солями различных кислот. Например, из 12-хлоро-6-циклогексил-5,6,7,12-дибензо[1,5]азависмоцина и трифлата серебра был получен соответствующий трифлат гетероциклического соединения висмута  $[(C_6H_4CH_2)_2NCy]Bi(OTf)$  (схема 129) и определена его кристаллическая структура [128].



((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCy)Bi(OTf)



 $[((C_6H_4CH_2)_2NCy)Bi]^+BF_4^-$ 

Схема 129.

Центральная висмутсодержащая часть комплекса обладает искаженной псевдотригональнобипирамидальной структурой. Атомы углерода и неподеленная электронная пара атома Ві располагаются в экваториальной плоскости, в то время как атомы азота и кислорода расположены в апикальных положениях. Расстояния Ві-С составляют 2.216(9) и 2.219(9) Å. Угол СВіС составляет 96.3(3)°, а угол NBiO равен 151.7(2)° (а не 180°). Расстояние Ві-N составляет 2.430(6) Å, циклогексильная группа разупорядочена по двум положениям. По этой же схеме синтезирован стабильный на воздухе тетрафторборат гетероциклического арилвисмута [ $(C_6H_4CH_2)_2NCy$ ]Bi}<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (схема 129), который проявляет каталитическую эффективность в реакциях аллилирования различных альде-гидов тетрааллилоловом в водном метаноле (схема 130), давая соответствующие гомоаллильные спирты с превосходной селективностью [129]. Такая активность комплекса {[ $(C_6H_4CH_2)_2NCy$ ]Bi}<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> близка к каталитической активности ранее описанного [2-(MeOCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Bi(OTf) (схема 94) [97].



Аналогично получен воздухостойкий перфтороктансульфонат органовисмута  $\{[(C_6H_4CH_2)_2S] Bi(H_2O)$ }<sup>+</sup>[OSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>]<sup>-</sup>, обладающий высокой каталитической активностью и возможностью повторного использования в синтезе (Е)-α,β-ненасыщенных кетонов благодаря высокоселективперекрестной конденсации кетонов ной И альдегидов в воде [130]. Стабильный на воздухе катионный висмуторганический комплекс, полученный из перхлората серебра и хлорида диарилвисмута, использовали в качестве высокоэффективного катализатора прямой диастереоселективной реакции Манниха в воде (схема 112) [131].

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

Органовисмутовый комплекс 5H-дибензо[1,5]оксависмоцин-12(7H)-ил нитрат [( $C_6H_4CH_2$ )<sub>2</sub>-O]BiONO<sub>2</sub> синтезировали прибавлением раствора хлорида арилвисмута в ТГФ к раствору нитрата серебра в воде [132]. Обнаружено, что этот комплекс проявляет противоопухолевую активность и имеет большой потенциал в лечении рака.

Реакции бромидов органилвисмута  $[(C_6H_4CH_2)_2NR]$ BiBr (R =  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5CH_2CH_2$ ) и соответствующих солей серебра привели к образованию соединений висмута общей формулы  $[(C_6H_4CH_2)_2NR]$ BiX (схема 131) [133].



Полученные соединения катализируют реакции окисления тиофенола в дифенилдисульфид с использованием воздуха в качестве окислителя в циклогексане при температуре ниже 100°С, что обеспечивает высокие скорости реакции (100% конверсии через 5 ч).

Аналогично полученный стабильный на воздухе перфтороктилсульфонат органовисмута(III)  $[(C_6H_4CH_2)_2NCy]BiOSO_2C_8F_{17}$  проявляет высокую каталитическую эффективность к реакции Манниха с ароматическими альдегидами и ароматическими аминами в воде (схема 132) [134] (как и его серасодержащие аналоги {[(C\_6H\_4CH\_2)\_2S]Bi(H\_2O)}<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, OSO\_2C\_4F<sub>9</sub><sup>-</sup>, OSO\_2C\_8F<sub>17</sub><sup>-</sup>), представленные на схеме 113).



#### Схема 132.

Этот катализатор также показывает хорошую рециркуляцию и возможность повторного использования в синтезе β-аминокетонов.

Из 12-хлор-6-фенил-дибензо[1,5]азависмоцина и перхлората серебра в тетрагидрофуране получен комплекс висмута 6-фенил-дибензо[1,5]азависмоцин-12(5Н)-ил перхлорат с выходом 93% [135]. По данным РСА, центральный атом имеет тригонально-бипирамидальное окружение с атомами кислорода и азота в аксиальных позициях и двумя атомами углерода и неподеленной электронной парой в экваториальных положениях. Длины связей Bi–C составляют 2.250(13), 2.204(12) Å, углы CBiC и NBiO равны 92.5(5)° и 154.0(3)° соответственно. Расстояние Ві $\cdots$ N (2.388(10) Å) короче, чем в прекурсоре  $C_6H_5N(CH_2C_6H_4)_2$ BiCl (2.607(5) Å).

Ряд гетероциклических карбоксилатов органовисмута(III) [ $(C_6H_4)_2SO_2$ ]ВіОС(О)R (схема 133)

был синтезирован для определения влияния структуры карбоксилатного лиганда на липофильность и противогрибковую активность в отношении дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* [136].



R = Ph, 1-Нафтил (1-С <sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 2-Нафтил (2-С <sub>10</sub>H<sub>7</sub>), Стирил (Ph–CH=CH–), 9-Антраценил (9-G<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 4-NH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-AcO–C<sub>6</sub>H



# Схема 133.

Взаимодействием дихлорида арилвисмута LBiCl<sub>2</sub> (L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (мольное соотношение 1 : 1) получены карбонат RBiCO<sub>3</sub> и сульфат арилвисмута RBiSO<sub>4</sub>

соответственно (схема 134) [137]. Динитрат арилвисмута  $RBi(NO_3)_2$  синтезировали из дихлорида арилвисмута и нитрата серебра при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 2.

$$LBiCO_{3}$$

$$Ag_{2}SO_{4}$$

$$-2AgCl$$

$$LBiSO_{4}$$

$$LBiCl_{2}$$

$$2AgNO_{3}$$

$$LBiCl_{2}$$

$$-2AgCl$$

$$LBi(NO_{3})_{2}$$

$$LBiCl_{2}$$

$$LBi(NO_{3})_{2}$$

$$L=2,6-(Me_{2}NCH_{2})_{2}C_{6}H_{3}$$

#### Схема 134.

Молекулярные структуры  $RBiCO_3 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ,  $RBiSO_4$ ,  $RBi(NO_3)_2 \cdot H_2O$  были установлены методом PCA. Карбонат и сульфат имеют полимерную структуру на основе мостиковых оксоанионов, тогда как динитраты являются димерами с мостиковыми и концевыми нитрат-анионами. Из дихлорида арилвисмута с арильным NCOлигандом  $L = 2-(Me_2NCH_2)-6-(tBuOCH_2)C_6H_3$  и солей серебра были синтезированы два ионных комплекса висмута вида [LBiCl]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (схема 135) [138].



#### Схема 135.

Если кристаллы комплексов LBiCl<sub>2</sub> и [LBiCl]<sup>+</sup>-(OTf)<sup>-</sup> представляют собой в твердом состоянии димеры, то ионный комплекс [LBiCl]<sup>+</sup>(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sup>-</sup> состоит из мономерных структурных единиц. Все изученные соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С, ESI массспектрометрии и методом дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах.

Нитрат диарилвисмута с потенциальными координирующими центрами в арильных лигандах  $[(C_6H_4CH_2)_2NCy]Bi(NO_3)$  получен из хлорида диарилвисмута и нитрата серебра в воде [139]. В кристалле атомы висмута имеют тригонально-бипирамидальное окружение с атомами N (Bi···N 2.495(3) Å) и О в апикальных позициях и двумя арильными лигандами и неподеленной электронной парой в экваториальной плоскости. Нитратная группа является несимметричным бидентатным лигандом (Bi-O 2.416(3) и 3.0451(4) Å).

Обработка N,C,N-хелатного дихлорида висмута LBiCl<sub>2</sub> (L = 2,6-(R-N=CH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R = *t*Bu, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) одним мольным эквивалентом Ag[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>] приводит к образованию ионных пар [LBiCl]<sup>+</sup>[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> [140]. Аналогичная реакция C,N-хелатного аналога L'BiCl<sub>2</sub> (L' = 2-(Dipp– N=CH)-4,6-(*t*Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) дает соединение [L'BiCl]<sup>+</sup>-[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> (схема 136).



При обработке комплекса  $[LBiCl]^+[CB_{11}H_{12}]^-$ (L = 2,6-(*t*Bu-N=CH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) другим эквивалентом Ag[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>] был выделен аддукт исходного материала с Ag[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>], а именно  $[(2,6-(tBu-N=CH)_2C_6H_3)BiCl]^+[Ag(CB_{11}H_{12})_2]^-$ . Кристаллы данного ионного соединения разлагаются при дневном свете, судя по спектрам <sup>1</sup>H ЯМР, до исходных соединений.







<sub>3</sub> [(2-Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Bi]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Схема 137.

Расстояния Ві $\cdot\cdot\cdot$ O с CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-группой (2.587(4) и 2.618(3) Å) указывают на сильную координацию О  $\rightarrow$  Ві в комплексе.

Аналогично получен другой карбонат диарилвисмута [ $(2-Et_2NCH_2C_6H_4)_2Bi$ ]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (схема 138), в котором мостиковая карбонатная группа связывает две группы ( $2-Et_2NCH_2C_6H_4$ )<sub>2</sub>Bi. Выход атомов висмута и *ипсо*-атомов углерода из плоскости карбонатной группы составляет 0.323(1) и 0.330(9) Å соответственно. Арильные лиганды находятся в *транс*-положении относительно квазиплоских групп (CBi) $_2$ CO $_3$  [142]. Атом металла сильно координируется на атом N одной аминогруппы (Bi···N 2.739(6) Å), в то время как атом N другой аминогруппы слабо связан с атомом металла (Bi···N 3.659(7) Å). С учетом этих внутримолекулярных взаимодействий можно считать, что общая координационная геометрия у висмута становится искаженной квадратно-пирамидальной.

РеакциямеждуN,C,N-хелатнымарилвисмутом(I) [LBi]<sub>n</sub>, приготовленным *in situ* из LBiCl<sub>2</sub> [L = 2,6- $C_6H_3(CH_2NMe_2)_2$ ] и K[B(втор-Bu)<sub>3</sub>H], и диорганодисульфидами ArSSAr приводит к образованию висмуторганических соединений LBi(SAr)<sub>2</sub> (Ar = 2-пиридил, 4-метилтиазол-2-ил, тиофен-2-ил, 4-*трет*бутил-1-изопропил-1Н-имидазол-2-ил, 1-фенил-1Н-тетразол-5-ил- 2-аминофенил) (схема 138) [143].



Схема 138.

Соединения охарактеризованы спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С, а в случае 2-пиридильного, 4-метилтиазол-2-ильного и 1-фенил-1Н-тетразол-5-ильного производных – с помощью РСА. Комплекс на основе *о*-аминотиофенола неустойчив в растворе и разлагается до соединения  $LBi[S(NH)C_6H_4]$ , содержащего пятичленное кольцо  $BiSNC_2$ , и 2-аминотиофенола (схема 139).





Попытки селективного расщепления связи Bi-N в этом кольце соляной или уксусной кислотами приводили только к выделению LBiCl<sub>2</sub> или диацетата LBi(OAc)<sub>2</sub> и 2-аминотиофенола.

N,C,N-пинцерный комплекс дихлорида арилвисмута LBiCl<sub>2</sub>, где L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, реагирует с двумя эквивалентами калиевых солей фенолов (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)К и (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)К с образованием ожидаемых диарилоксидов висмута LBi(OAr<sup>R</sup>)<sub>2</sub>, где Ar<sup>R</sup> = 2,6-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R = Me, *i*Pr (схема 140) [144].



## Схема 140.

Однако аналогичная реакция с двумя эквивалентами ( $Ar^{Bu}O$ )K, где  $Ar^{Bu} = 2,6-tBu_2C_6H_3O$ , приводит к образованию фенола  $Ar^{Bu}OH$  и темнооранжевого ароксида арилвисмута  $LBi(C_6H_2tBu_2O)$ , являющимся продуктом активации *пара*-CH-связи (схема 141).



Комплекс LBi(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>O), где L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, при действии эквимолярного количества тетрафторбората триэтиламмония в тетрагидрофуране превращается в ионный комплекс [LBi(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>OH)]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (схема 142).

Весьма интересны реакции комплексов висмута, содержащие тридентатные лиганды, с малыми молекулами. Так, были исследованы реакции пинцерного комплекса висмута LBi( $C_6H_2tBu_2O$ ), где L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, с CO<sub>2</sub> и COS в ацетонитриле (схема 142) [145]. Показано, что красная окраска раствора LBi( $C_6H_2tBu_2O$ ) в течение 1 ч меняется на желтую, присущую растворам оксиарилкарбоксильных комплексов LBi[O(E)C- $C_6H_2tBu_2O$ ], где E = O, S соответственно. В этих реакциях введения CO<sub>2</sub> и COS по связи Bi-C наблюдаются генерация новых дианионов, которые имеют хиноидный характер, сходный с оксиарилдианионным лигандом в LBi( $C_6H_2tBu_2O$ ).





КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

Силилгалогениды и псевдогалогениды  $R_3SiX$ (X = Cl, CN, N<sub>3</sub>; R = Me, Ph) реагируют с LBi(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>O), где L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, присоединяя X с образованием комплексов LBiX(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>OSiR<sub>3</sub>) (схема 142), в которых имело место увеличение KЧ центрального атома металла до пяти. Они реагируют с дополнительным количеством  $R_3SiX$  с образованием комплексов LBiX<sub>2</sub>, L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> и 2,6-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-OSiR<sub>3</sub>. Реакция LBi(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>O) [L = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] с иодом протекает по схеме окислительного сочетания с образованием дииодида Ar'BiI<sub>2</sub> и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'дифенохинона (схема 142).

Красный ацетонитрильный раствор оксиарильного комплекса LBi(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>/Bu<sub>2</sub>O), где L = = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, реагирует с NO при 1 атм. с образованием темно-зеленого раствора, содержащего несколько идентифицированных с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н продуктов (схема 143). Реакции, проводимые при низкой температуре (-35°C) и со стехиометрическими количествами газа NO, дали сложные смеси продуктов [146].



Схема 143.

При доведении температуры реакционной смеси до комнатной, удаления растворителя и перекристаллизации остатка из сырого ацетонитрила были выделены желтые кристаллы  $[LBi(OR)]_2O$  (схема 143). Из сухого ацетонитрила были выделены желтые кристаллы  $LBi(OR)_2$  ( $R = -N = C_6H_2tBu_2 = O$ ).

## АРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ВИСМУТА(V)

Сообщалось о галогенировании арильных соединений трехвалентного висмута бромом, хлористым сульфурилом и дифторидом ксенона. Так, из три-*n*-толилвисмута и брома в растворе четыреххлористого углерода получен дибромид три-*п*-толилвисмута [147]. Тригалогениды диарилвисмута получить указанным способом невозможно, однако в случае присутствия при атоме висмута N,C-хелатного лиганда L (L = (2-Dipp-N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Dipp = 2,6-ди-изопропилфенил) и обработке исходного хлорида LBi(Ph)Cl хлористым сульфурилом имеет место стабилизация комплекса LBi(Ph)Cl<sub>3</sub>, который был выделен и структурно охарактеризован (схема 144) [11].





Отметим, что аналогичным образом было синтезировано и производное LBiPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Об эффективном фторировании дифторидом ксенона дифениларилвисмута  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]$ -BiPh<sub>2</sub>, содержащего в *орто*-положении арильного лиганда диметиламинометильный заместитель (схема 145), сообщалось в [148].



Схема 145.

Соединения  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2BiN_3$  и  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Bi(N_3)_2$  представляют собой редкие примеры азидов висмута [14]. В то время как

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 12 2021

779

в кристалле моноазида  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2BiN_3$  присутствовали мономерные молекулы, то диазид  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Bi(N_3)_2$  представлен в виде димера с двумя типами соединения азидогрупп. Кроме того, слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между этими центросимметричными димерами приводят к цепочечной структуре в кристалле.

Весьма обширным классом органических соединений висмута являются дикарбоксилаты триорганилвисмута, которые представлены прежде всего арильными производными. Известно, что дикарбоксилаты триарилвисмута успешно получают по реакции окислительного присоединения из триарилвисмута и карбоновой кислоты в диэтиловом эфире в присутствии гидропероксидов [149—156]. Синтез дикарбоксилатов триарилвисмута проводили, как правило, с использованием гидропероксида третичного бутила в диэтиловом эфире (схема 146).

$$Ar_3Bi + tBuOOH + 2HOC(O)R \longrightarrow Ar_3Bi(OC(O)R)_2 + H_2O + tBuOH$$

# Схема 146.

Однако в случае триарилвисмута, содержащего в своем составе потенциальные координирующие центры, например *mpuc*(2-метокси-5-бромфенил)висмута, целесообразнее было использовать в реакции в качестве окислителя пероксид водорода [31]. Целевые продукты выделяли из реакционной смеси с выходом не менее 70%.

Серия дикарбоксилатов трифенилвисмута общей формулы (RCOO)<sub>2</sub>BiPh<sub>3</sub> (схема 147) получена по этой же схеме с целью определения их антилейшманиозной активности [157, 158].

BiPh<sub>3</sub>

$$HO \longrightarrow O_{2} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & O \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & Ph \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph & Ph \\ Q \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \end{pmatrix} BiPh_{3} \qquad \begin{pmatrix} HO & O \\ Ph & Ph \end{pmatrix}$$

 $H_2O_2 \rightarrow (PCOO)$  P:Dh



### Схема 147.

Показано, что они менее активны по сравнению с аналогичными производными сурьмы.

По той же схеме были синтезированы одиннадцать дикарбоксилатов трифенилвисмута на основе функционализированных производных бензойной или салициловой кислот (схема 148), которые показали хорошую активность против лейшманиоза [159].





Подобная большая серия дикарбоксилатов тритолилвисмута (RCOO)<sub>2</sub>BiTol<sub>3</sub> на основе функционализированных производных бензойной или салициловой кислот с *орто-*, *мета-* или *пара-*толильными лигандами была синтезирована аналогично [160]. Из них 15 были оценены на токсичность по отношению к промастиготам лейшмании и клеткам фибробластов человека, с десятью затем проводилась последующая оценка против амастигот паразитов. Наилучшая активность и селективность наблюдается у соединений висмута, содержащими *о-* и *м-*толильные лиганды.

Замена диэтилового эфира на изопропиловый спирт не изменяет схемы реакции. В этом случае из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода в растворе изопропанола были получены дикарбоксилаты трифенилвисмута (RCOO)<sub>2</sub>BiPh<sub>3</sub>, где R = 5-Br-2-OH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2OH $-C_6H_4$ , 2,6-(OH)<sub>2</sub>- $C_6H_3$ , 3-Me-2-NH<sub>2</sub> $-C_6H_3$ , Ph, Me, с более высокими выходами, чем в известных способах синтеза целевых продуктов [161].

В основе другого метода получения дикарбоксилатов триарилвисмута лежит реакция замещения атомов галогена в дигалогенидах триарилвисмута. Именно по этой схеме были синтезированы дикарбоксилаты трифенилвисмута  $Ph_3Bi[OC(O)R]_2$ ( $R = C_6H_3F_2$ -3,5,  $C_6H_4CF_3$ -4,  $C_4H_3S$ ), которые получали смешением растворов дихлорида трифенилвисмута и натриевой соли кислоты в метаноле [162].

Из натриевых или калиевых солей *пара*- и *мета*пиридинкарбоновых кислот и дихлорида трифенилвисмута (схема 149) в растворе спирта были синтезированы соответствующие дикарбоксилаты трифенилвисмута [163].



Реакции полученных дикарбоксилатов трифенилвисмута с трифлатом серебра приводили к образованию координационных полимеров, в которых атомы серебра сшивают молекулы дикарбоксила-

тов в цепочку за счет координации атомов переходного металла с атомами азота пиридинкарбоксилатных лигандов.

Дикарбоксилат трифенилвисмута (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>BiPh<sub>3</sub> был выбран в качестве объекта для изучения фотохимической активности из-за его химической стабильности, малой токсичности и простоты синтеза в реакциях фотодеградации трех распространенных красителей [164]: метиленового синего, родамина В и метилового фиолетового. К раствору кислоты и метоксида натрия в метаноле прибавляли раствор дихлорида трифенилвисмута в толуоле, реакционную смесь перемешивали 2 ч при 25°С. Выход 66%. Показано, что комплекс обладает хорошей фотокаталитической способностью в деградации органических красителей под действием ультрафиолета или видимого света. Результат этого исследования может помочь в разработке новых фотокаталитических материалов.

В некоторых случаях эффективный синтез дикарбоксилатов триарилвисмута можно осуществить из триарилвисмута и карбоновой кислоты в присутствии триэтиламина (схема 150) [165].





Соединение  $[(2-Me)(3-OMe)C_6H_3C(O)O]_2Bi(n-Tol)_3$  оказалось весьма эффективным против лейшманиоза.

Реакция дихлорида трифенилвисмута с лапахолом (**Lp**) в присутствии триэтиламина приводила к образованию биядерного соединения висмута (LpPh<sub>3</sub>Bi)<sub>2</sub>O, который был охарактеризован PCA [166]. Двухъядерный комплекс содержит два шестикоординированных атома висмута, соединенных через атом кислорода  $(Lp)_2(Ph_3Bi)_2O$ . Соединение ингибирует рост линии клеток хронического миелогенного лейкоза, причем комплекс примерно в 5 раз более активен, чем свободный лапахол.

Известен случай, когда дихлорид трифенилвисмута реагирует с карбоновой кислотой с образованием дикарбоксилата трифенилвисмута, например с салициловой кислотой (схема 151) [167].





Известно, что в дикарбоксилатах триарилвисмута реализуется внутримолекулярное взаимодействие атома висмута с карбонильными атомами кислорода — потенциальными координирующими центрами карбоксилатных лигандов, что позволяет отнести эти производные к комплексам высококоординированного висмута [152–172]. Прочность внутримолекулярных контактов Ві····O(=C), основой которых являются донорно-акцепторные взаимодействия, во многом определяется природой заместителей в арильных кольцах при атоме металла (влияют на акцепторные способности металла) и в органическом радикале остатка карбоновой кислоты (усиливают или ослабляют донорные свойства карбонильного кислорода). Показано, что внутримолекулярные расстояния Ві-О(=С) различаются между собой в большей степени: меньшему расстоянию Bi-O(=C) соответствует большая длина связи Ві-О, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при возникновении прочного донорно-акцепторного взаимодействия. Меньшим расстояниям Ві-О(=С) в соединениях (RCOO)<sub>2</sub>BiAr<sub>3</sub> соответствует большая длина связи Ві-О, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при возникновении прочного донорно-акцепторного взаимодействия. Самые слабые внутримолекулярные взаимодействия наблюдаются в молекулах тех дикарбоксилатов триарилвисмута, в которых донорные способности карбонильного атома кислорода ослаблены из-за смещения электронной плотности, обусловленного наличием электроотрицательных заместителей в органическом радикале кислоты (-І-эффект). В молекулах дикарбоксилатов триарилвисмута с одинаковыми арильными заместителями при атомах висмута невалентные взаимодействия усиливаются с повышением донорных свойств карбонильного атома кислорода за счет +М-эффекта радикала. В молекулах дикарбоксилатов укорочение расстояний Ві-О(=С) коррелирует с увеличением одного из экваториальных углов CBiC (до 152.9°) со стороны внутримолекулярных контактов.

Дикарбоксилаты триарилвисмута могут быть использованы для получения других классов соединений, например в синтезе дисульфонатов триарилвисмута, когда диацетат трифенилвисмута при действии трифторметансульфоновой кислоты превращался в соответствующий дисульфонат (схема 152), весьма эффективный в реакциях гликозилирования при комнатной температуре. Этот промотирующий агент продемонстрировал преимущества перед большинством современных тиогликозидных активаторов, а именно высокую растворимость и стабильность к действию воздуха и света [173].

Ph<sub>3</sub>Bi  $\xrightarrow{2PhI(OAc)_2} CH_2Cl_2 CH_2Cl_2$ Ph<sub>3</sub>Bi  $\xrightarrow{T_{KOMH}, 10 \text{ q}} Ph_3Bi(OAc)_2 \xrightarrow{T_{KOMH}, 12 \text{ q}} Ph_3Bi(OTf)_2$ Cxema 152.

Ряд бис(аренсульфонатов) триарилвисмута синтезирован из трифенил-, *mpuc(мета*-толил)и *mpuc*(2-метокси,5-бромфенил)висмута и аренсульфоновой кислоты в эфире. В качестве окислителя использовали пероксид водорода, поскольку в присутствии *mpem*-бутилгидропероксида не наблюдалось образование целевого продукта. При соотношении исходных реагентов 1:2:1 (мольн.) из реакционной смеси выделяли дисульфонаты триарилвисмута Ph<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-3,4)<sub>2</sub> [172],  $(M-Tol)_{3}Bi(OSO_{2}C_{6}H_{3}Me_{2}-3,4)_{2}[171] \ \mu [(2-MeO)(5-1)] \ \mu [(2-MeO)(5-1$ Br)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Bi(OSO<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> [174] с выходом до 85%. Из данных РСА следует, что атомы висмута в молекулах дисульфонатов триарилвисмута имеют тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатными заместителями в аксиальных положениях. Относительно экваториального фрагмента С<sub>3</sub>Ві аренсульфонатные группы в первых двух дисульфонатах имеют цис-ориентацию. Со стороны максимального экваториального угла СВіС (140.77(11)° и 133.69(17)°) наблюдаются внутримолекулярные контакты между центральным атомом Ві и атомами О аренсульфонатных групп (3.189(4), 3.122(3) и 3.244(6), 3.406(6) Å соответственно). Для третьего соединения также обнаруживаются внутримолекулярные контакты между атомом металла и атомами кислорода сульфонатных групп, однако расстояния Ві-О в двух кристаллографически независимых молекулах (3.265(4)-3.296(4) Å) несколько больше, чем в первых двух соединениях. Отметим, что подобная тенденция лигандов к проявлению бидентатных свойств характерна для дикарбоксилатов триарилвисмута [78]. Кроме того, в молекулах третьего дисульфоната присутствует внутримолекулярная координация атомов кислорода метоксиг-(Bi…OMe рупп на атом висмута 3.062(9)-3.215(9) Å).

Реакция *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута с бензолсульфоновой кислотой (1 : 2 мольн.), проходящая в растворе диэтилового эфира в присутствии кислорода воздуха, сопровождалась образованием *бис*(бензолсульфоната) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута [174], который через 48 ч был выделен из реакционной смеси с выходом 7%. Очевидно, что в отсутствие пероксида роль окислителя триарилвисмута выполнял кислород воздуха.

Из дихлорида трифенилвисмута и трифлата серебра может быть получен *бис*(трифторметансульфонат) трифенилвисмута, реакции которого с донорными лигандами, такими как оксид трифенилфосфина, аминопиридин и бипиридил, приводят к образованию ионных комплексов с катионами пятикоординированного висмута (схема 153) [175].  $[Ph_{3}Bi(OPPh_{3})_{2}]^{2+}(OTf^{-})_{2}$   $Ph_{3}Bi(OTf)_{2} \xrightarrow{2Me_{3}P} [Me_{3}P-PMe_{3}]^{2+}(OTf^{-})_{2} + Ph_{3}Bi$   $\xrightarrow{2,2'-Bipy} [Ph_{3}Bi(2,2'-Bipy)(OTf)]^{+}(OTf^{-})$   $[Ph_{3}Bi(Me_{2}N-Py)_{2}(OTf)]^{+}(OTf^{-})$ 

#### Схема 153.

Этот синтетический метод имеет потенциал для широкого развития химии координационных соединений висмута.

Взаимодействием дибромида три-*n*-толилвисмута с перхлоратом серебра и его гидратом получены диперхлорат три-*n*-толилвисмута и  $\mu$ -оксо*бис*((перхлорато)три-*n*-толилвисмут) [176]. В молекулярной структуре первого атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с апикально расположенными атомами кислорода перхлоратных групп (связи Bi-C 2.180(5)–2.201(5), Bi-O 2.324(4)–2.355(4) Å; аксиальные углы OBiO 170.1(1)°, 174.5(1)°). Структура второго соединения содержит биядерные молекулы [*n*-Tol<sub>3</sub>Bi(ClO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>O (связи Bi-O 2.371(15), 1.9107(7) Å, аксиальный угол OBiO 180.0°).

Первый перфторалкилфосфинат трифенилвисмута,  $[(C_2F_5)_2PO_2]_2BiPh_3$ , был синтезирован из Ph<sub>3</sub>BiCl<sub>2</sub> и  $[(C_2F_5)_2PO_2]Ag$  (схема 154). Данный фосфинат был успешно использован в качестве катализатора в реакции Дильса—Альдера [91].



#### Схема 154.

Авторы [148] разработали эффективный метод генеририрования катионов трифенилфторвисмутония [Ph<sub>3</sub>BiF]<sup>+</sup> и трифенил(диацетонитрило)висмутония [Ph<sub>3</sub>Bi(NCMe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> из легкодоступного Ph<sub>3</sub>BiF<sub>2</sub> (схема 155).



## Схема 155.

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 [177]. Авторы [178] 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), но существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.82 Å) [20].

Аналогичной структурой обладает и кинетически неустойчивый бромид тетрафенилвисмута, полученный из пентафенилвисмута и раствора бромистого водорода в ацетоне [179].

Взаимодействием пентафенилвисмута с эквимолярными количествами серной, 2,4-динитробензолсульфоновой и азотной кислот синтезированы гидросульфат тетрафенилвисмута (HOSO<sub>3</sub>)BiPh<sub>4</sub>, 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилвисмута (2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O)BiPh<sub>4</sub> и гидрат нитрата тетрафенилвисмута Ph<sub>4</sub>BiNO<sub>3</sub> · 1/3H<sub>2</sub>O [180]. Кристаллические структуры соединений висмута определены методом PCA. Если в первых двух атомы висмута пентакоординированы (окружение C<sub>4</sub>BiO), то в последнем присутствуют молекула нитратотетрафенилвисмута и два типа катионов тетрафенилвисмутония, один из которых координирован с нитрат-анионом и молекулой воды.

С целью установления природы заместителей в ароксильной группе на значения валентных углов и длин связей при атоме висмута в ароксидах тетрафенилсурьмы был синтезирован ряд указанных производных по реакции пентафенилвисмута (толуол, 0.5–5 мин, 20°С) с фенолами, содержащими электроноакцепторные заместители (схема 156) [181].

Ph<sub>5</sub>Bi + ArOH 
$$\xrightarrow{\text{Толуол}}_{-C_6H_6}$$
 (ArO)BiPh<sub>4</sub>

Схема 156.

Цвет раствора в результате взаимодействия реагентов изменялся на желтый или желто-коричневый; целевые продукты выделяли кристаллизацией из смеси бензол—октан. Ароксиды тетрафенилвисмута представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества желтого или желто-коричневого цвета, растворимые в алифатических и ароматических углеводородах. Выходы полученных ароксидов тетрафенилвисмута достигали 86%.

В 1999 году была открыта реакция перераспределения лигандов для фенильных соединений пятивалентного висмута на примере взаимодействия пентафенилвисмута с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута и *бис*(2,4-диметилбензолсульфонатом) трифенилвисмута [182]. Ароксиды тетрафенилвисмута были синтезированы также аналогичным способом из пентафенилвисмута и диароксида трифенилвисмута в бензоле (схема 157) [181].

> Ph<sub>5</sub>Bi + Ph<sub>3</sub>Bi(OAr)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{C_6H_6}$  2(ArO)BiPh<sub>4</sub> Ar = 4-*t*Bu-2,6-Br<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,6-Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-NO<sub>2</sub>-2,6-Br<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

#### Схема 157.

Молекулы ароксидов тетрафенилвисмута имеют характерную для большинства производных пентакоординированного висмута тригонально-бипирамидальную конфигурацию, причем наиболее электроотрицательный заместитель – ароксильный лиганд — занимает одно из аксиальных положений. Аксиальные углы СВіО близки к идеальному значению, атом висмута выходит из экваториальной плоскости в сторону атома углерода аксиально расположенного фенильного лиганда, что вызывает искажение валентных углов между аксиальными и экваториальными заместителями. Расстояния Bi-O (2.451-2.925 Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов (2.31 Å [20]), причем наибольшее значение длины связи Ві-О наблюдалось в пикрате тетрафенилвисмута [183].

Во всех исследуемых структурах выявлена общая закономерность в расположении экваториальных фенильных групп. Так, два фенильных кольца в каждой структуре повернуты вокруг экваториальных связей Bi-C на значительные торсионные углы, тогда как плоскость третьего практически перпендикулярна аксиальной связи Bi-O. Ароксигруппа располагается над этим экваториальным фенилом, что обусловливает взаимодействие их  $\pi$ -систем (так называемый  $\pi$ - $\pi$ -*стекинг*-эффект). В ароксидах тетрафенилвисмута характерная для  $\pi$ - $\pi$ -*стекинг*-взаимодействия геометрия искажена — межцентровые расстояния равны 3.6664.021 Å, а межплоскостные углы составляют 14.2°-32.4°, что близко по значению к идеальным для этого типа взаимодействий [184, 185].

В препаративной химии органических соединений пятивалентного висмута с помощью реакций замещения синтезируют ряд производных платины и золота. Так, продуктом взаимодействия хлорида тетрафенилвисмута Ph<sub>4</sub>BiCl с гексабромоплатинатом калия (2:1 мольн.) в воде после перекристаллизации из диметилсульфоксида является *S*-диметилсульфоксидотрибромплатинат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмута [Ph<sub>4</sub>Bi · DMSO-*O*]<sup>+</sup>[PtBr<sub>3</sub> · DMSO-*S*]<sup>-</sup>. Перекристаллизация из ацетонитрила комплекса, полученного из хлорида тетрафенилвисмута и гексахлороплатината калия, дает гексахлорплатинат

# тетрафенилвисмута $[Ph_4Bi]_2^+[PtCl_6]^{2-}$ [178].

Взаимодействием бромида тетрафенилвисмута с дихлоро- и дибромодицианоауратом калия в воде с последующим удалением воды и перекристаллизацией твердого остатка из ацетонитрила синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы золота  $[Ph_4Bi]^+[Au(CN)_2Cl_2]^-$  и  $[Ph_4Bi]^+ [Au(CN)_2Br_2]^-$  [186].

Эквимолярные количества сульфосалицилата тетрафенилвисмута и иодида висмута в ацетоне реагируют с образованием красно-оранжевых кристаллов ионного комплекса  $[Ph_4Bi]_4^+ [Bi_4I_{16}]^{4-}$ . · 2(Me<sub>2</sub>C=O) [187]. Из данных РСА следует, что в комплексе два независимых катиона тетрафенилвисмутония имеют несколько различную геометрию. В одном из них координация атома висмута искаженная тетраэдрическая (длины связей Ві-С 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 СВіС от идеального для тетраэдра значения (102.1°-120.8°). Четырехъядерный центросимметричный анион  $[Bi_4I_{16}]^{4-}$  (схема 158) в комплексе состоит из двух пар объединенных по общим ребрам октаэдров Bil<sub>6</sub>. Атомы Bi(2) и Bi(2') имеют в своем окружении по три концевых и мостиковых атомов иода (расстояния Bi-I составляют 2.909-2.947 и 3.284-3.337 Å соответственно), атомы Bi(1) и Bi(1') – по два концевых и четыре мостиковых атомов иода (соответствующие связи равны 2.898, 2.904 и 3.027-3.312 Å).



Схема 158.

При увеличении количества иодида висмута (мольное соотношение аренсульфоната тетрафенилвисмута и иодида висмута 1 : 2) наблюдается образование комплекса с линейным пятиядерным трехзарядным анионом  $[Ph_4Bi]^+_3[Bi_5I_{18}]^{3-}$  [188]. В центросимметричном анионе  $[Bi_5I_{18}]^{3-}$  (схема 158) октаэдрически координированные атомы Ві попарно объединены тройными иодными мостиками. Концевой атом Ві(3) соединен с соседним атомом Ві(2) менее прочными связями Ві(3)–I(4–6), чем Ві(2)–I(4–6) (3.423–3.582 и 2.940–2.954 Å соответственно). Концевые связи Ві(3)–I(7,8,9) 2.842–2.860 Å — самые короткие в анионе  $[Bi_5I_{18}]^{3-}$ .

Отметим эффективный метод синтеза фторидов трифениларилвисмута, заключающийся в обработке дифторида трифенилвисмута фенилборной кислотой в присутствии эфирата трифторида бора в хлористом метилене с последующей обработкой реакционной смеси избытком фторида цезия, который впервые описали японские авторы в 2003 году [189] и продолжили авторы [190], получившие по аналогичной схеме фториды трифениларилвисмутония и изучившие транспортные свойства катионов общей формулы [Ph<sub>3</sub>BiAr]<sup>+</sup>, где Ar = фенил, нафтил, антрил или пиренил. Показано, что эти катионы эффективно переносят гидроксид-, фторид- и хлорид-анионы через фосфолипидный бислой.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органические соединения висмута привлекают все большее внимание исследователей по всему миру. Обусловлено это обнаруженной в последнее время каталитической активностью ряда органических соединений висмута по отношению к различным группам реакций важного значения в органической и элементоорганической химии, а также их большим потенциалом применения в качестве реагентов в тонком органическом синтезе. С точки зрения биохимии и медицины данный класс соединений висмута также имеет большой потенциал применения в качестве противораковых, противогрибковых и противобактериальных препаратов. Кроме этого, органические соединения висмута(III,V) способны образовывать моно-, би- и полиядерные структуры разнообразного строения, стабильные гетеролигандные соединения как молекулярного, так и ионного типов, что несомненно важно для развития фундаментальных исследований висмуторганических соединений. В ближайшее время следует ожидать еще более активного развития катализа висмуторганическими соединениями, областей их биохимического и медицинского использования.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. //* Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 3. С. 581.
- 2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 3. С. 7.
- 3. *Kindra D.R., Peterson J.K., Ziller J.W., Evans W.J. //* Organometallics. 2015. V. 34. P. 395.
- Schulz S., Kuczkowski A., Blaser D. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5445.
- 5. *Lichtenberg C., Pan F., Spaniol T.P. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13011.
- Casely I.J., Ziller J.W., Mincher B.J., Evans W.J. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1513.
- Auer A.A., Mansfeld D., Nolde C. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 5405.
- Solyntjes S., Bader J., Neumann B. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1557.
- Ishii T., Suzuki K., Nakamura T., Yamashita M. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 12787.
- 10. Tomaschautzky J., Neumann B., Stammler H.-G. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1645.
- 11. Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 505.
- 12. *Olaru M., Nema M.G., Soran A. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 9419.
- 13. Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 850.
- Schulz A., Villinger A. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 284.
- Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7117.
- 16. *Plajer A.J., Colebatch A.L., Rizzuto F.J. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6648.
- 17. Wade C.R., Saber M.R., Gabbai F.P. // Heteroat. Chem. 2011. V. 22. P. 500.
- Tschersich C., Hoof S., Frank N. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1837.

- 19. *Materne K., Braun-Cula B., Herwig C. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 11797.
- 20. *Бацанов С.С. //* Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
- 21. Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17.
- 22. Kawahata M., Yasuike S., Kinebuchi I. et al. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m25.
- 23. Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2378.
- Alcantara E., Sharma P., Perez D. et al. // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2012. V. 42. P. 1139.
- Vranova I., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. P. 534.
- Rao M.L.N., Dhanorkar R.J. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 1012.
- Hebert M., Petiot P., Benoit E. et al. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 5401.
- 28. Petiot P., Gagnon A. // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 5282.
- 29. *Ahmad T., Dansereau J., Hebert M. et al.* // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. P. 4284.
- 30. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 10. С. 1649.
- Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А., Смагина Я.Р. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1049.
- 32. Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895.
- 33. Hirayama T., Mukaimine A., Nishigaki K. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 15991.
- Ohshita J., Matsui S., Yamamoto R. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 3239.
- 35. Onishi K., Douke M., Nakamura T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2012. V. 117. P. 77.
- 36. *Preda A.M., Schneider W.B., Rainer M. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 8269.
- 37. Preda A.M., Schneider W.B., Schaarschmidt D. et al. // Dalton Trans. 2017. V.46. P. 13492.
- Chen J., Murafuji T., Tsunashima R. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4532.
- 39. Parke S.M., Narreto M.A.B., Hupf E. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 7536.
- 40. Worrell B.T., Ellery S.P., Fokin V.V. // Angew. Chem., Int. Ed. 2013. V. 52. P. 13037.
- 41. Parke S.M., Hupf E., Matharu G.K. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 14841.
- 42. Ohshita J., Yamaji K., Ooyama Y. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 1516.
- Брегадзе В.И., Глазун С.А., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 1. С. 5.
- 44. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 7. С. 1172.
- 45. *Kumar I., Bhattacharya P., Whitmire K.H.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 794. P. 153.
- 46. Andrews P.C., Frank R., Junk P.C. et al. // J. Inorg. Biochem. 2011. V. 105. P. 454.

- 47. *Anjaneyulu O., Maddileti D., Swamy K.C.K.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 1004.
- 48. Егорова И.В., Шарутин В.В., Иваненко Т.К. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 5. С. 336.
- Pathak A., Blair V.L., Ferrero R.L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 177. P. 266.
- Stavila V., Whitmire K.H. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m1547.
- 51. Andrews P.C., Deacon G.B., Junk P.C. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 3999.
- 52. Jambor R., Ružicková Z., Erben M., Dostál L. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 76. P. 36.
- 53. Sun Y.-Q., Zhong J.-C., Liu L.-H. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1124. P. 138.
- 54. Andrews P.C., Junk P.C., Kedzierski L., Peiris R.M. et al. // Aust. J. Chem. 2013. V. 66. P. 1297.
- 55. Andrews P.C., Ferrero R.L., Junk P.C. et al. // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. P. 883.
- Chaudhari K.R., Yadav N., Wadawale A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 375.
- 57. Luqman A., Blair V.L., Bond A.M., Andrews P.C. // Angew. Chem., Int. Ed. 2013. V. 52. P. 7247.
- 58. Luqman A., Blair V.L., Brammananth R. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 14362.
- Luqman A., Blair V.L., Brammananth R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 2738.
- 60. *Luqman A., Blair V.L., Brammananth R. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 725.
- 61. *Luqman A., Blair V.L., Brammananth R. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 4935.
- 62. Andrews P.C., Ferrero R.L., Forsyth C.M. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 6283.
- 63. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1356.
- 64. Wrobel L., Ruffer T., Korb M. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 16630.
- 65. *Andrews P.C., Busse M., Deacon G.B. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 9633.
- 66. Andrews P.C., Deacon G.B., Ferrero R.L. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 6377.
- 67. Beckmann J., Bolsinger J., Duthie A. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 12395.
- Metre R.K., Kundu S., Narayanan R.S., Chandrasekhar V. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2015. V. 190. P. 2134.
- Chandrasekhar V., Metre R.K., Narayanan R.S. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8709.
- Cui L.-S., Meng J.-R., Gan Y.-L. et al. // Inorg. Nano-Metal Chem. 2017. V. 47. P. 1537.
- *Ritter C., Ringler B., Dankert F. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 5253.
- 72. Armstrong D., Taullaj F., Singh K. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 6212.
- 73. *Breunig H.J., Haddad N., Lork E. et al.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1202.
- 74. Schwamm R.J., Fitchett C.M., Coles M.P. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 1204.
- 75. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 12. С. 902.

- 76. Briand G.G., Decken A., Hunter N.M. et al. // Polyhedron. 2012. V. 31. P. 796.
- 77. *Breunig H.J., Lork E., Nema M.-G.* // Z. Naturforsch. B. 2009. V. 64. P. 1213.
- 78. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2019. http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif.
- Ramler J., Poater J., Hirsch F. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 4169.
- Nekoueishahraki B., Sarish S.P., Roesky H.W. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 4517. https://doi.org/10.1002/anie.200901215
- 81. Nekoueishahraki B., Samuel P.P., Roesky H.W. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 6697.
- Lu W., Hu H., Li Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 6650.
- Waters J.B., Chen Q., Everitt T.A., Goicoechea J.M. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 12053.
- 84. Aprile A., Corbo R., Tan K.V. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 764.
- 85. Wang G., Freeman L.A., Dickie D.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 11687.
- Wang G., Freeman L.A., Dickie D.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 21. P. 4335.
- Munzer J.E., Kneusels N.-J.H., Weinert B. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 11076.
- 88. Olaru M., Duvinage D., Lork E. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 10080.
- Bresien J., Hinz A., Schulz A., Villinger A. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4433.
- Bresien J., Schulz A., Thomas M., Villinger A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 1279.
- 91. Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1568.
- 92. Nishimoto Y., Takeuchi M., Yasuda M., Baba A. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 14411.
- Nishimoto Y., Takeuchi M., Yasuda M., Baba A. // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 1051.
- 94. *Ritschel B., Poater J., Dengel H. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 3825.
- 95. *Stavila V., Dikarev E.V.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 2956.
- Chirca I., Silvestru C., Breunig H.J., Rat C.I. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 475. P. 155.
- 97. *Tan N., Chen Y., Zhou Y. et al.* // ChemPlusChem. 2013. V. 78. P. 1363.
- 98. Toma A., Rat C.I., Silvestru A. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 745. P. 71.
- 99. Nema M.G., Breunig H.J., Soran A., Silvestru C. // J. Organomet. Chem. 2012. V. 705. P. 23.
- 100. Kannan R., Kumar S., Andrews A.P. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9391.
- 101. Li Y., Zhu H., Tan G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 5265.
- Simon P., Jambor R., Ruzicka A., Dostal L. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 239.
- 103. Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al. // Dalton Trans. 2009. V. 7. P. 77.
- 104. Simon P., Proft F., Jambor R. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2010. V. 49. P. 5468.

- 105. Peveling K., Schurmann M., Herres-Pawlis S. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 5181.
- 106. Vrana J., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1041.
- 107. Zhang X.-W., Xia J., Yan H.-W. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3019.
- 108. *Toma A., Rat C.I., Silvestru A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 806. P. 5.
- 109. Toma A.M., Pop A., Silvestru A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3953.
- 110. *Tan N., Chen Y., Yin S.-F. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9476.
- 111. Tan N., Yin S., Li Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 1579.
- 112. *Qiu R., Meng Z., Yin S. et al.* // ChemPlusChem. 2012. V. 77. P. 404.
- 113. *Qiu R., Yin S., Song X. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 9482.
- 114. Sindlinger C.P., Stasch A., Wesemann L. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 322.
- 115. Strimb G., Pollnitz A., Rat C.I., Silvestru C. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9927.
- 116. *Mairychova B., Svoboda T., Stepnicka P. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1424.
- 117. Korenkova M., Mairychova B., Ruzicka A. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 7096.
- 118. Fridrichova A., Mairychova B., Padelkova Z. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16403.
- Fanfrlik J., Sedlak R., Pecina A. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 462.
- 120. Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6010.
- 121. Fridrichova A., Svoboda T., Jambor R. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 5522.
- 122. Svoboda T., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1663.
- 123. Svoboda T., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 1725.
- 124. Mairychova B., Svoboda T., Erben M. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 157.
- Chovancova M., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1934.
- Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 4486.
- 127. Dostal L., Jambor R., Erben M., Ruzicka A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Bd. 638. S. 614.
- 128. *Tan N., Zhang X.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m252.
- 129. Zhang X., Qiu R., Tan N. et al. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 153.
- Qiu R., Qiu Y., Yin S. et al. // Adv. Synth. Catal. 2010.
   V. 352. P. 153.
- 131. *Qiu R., Yin S., Zhang X. et al.* // Chem. Commun. 2009. P. 4759.
- 132. *Liu Y.-P., Lei J., Tang L.-W. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 139. P. 826.
- 133. *Toma A.M., Rat C.I., Pavel O.D. et al.* // Cat. Sci. Tech. 2017. V. 7. P. 5343.
- 134. Zhang X., Yin S., Qiu R. et al. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3559.

- *Zhang X.-W., Fan T.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m875.
- 136. Murafuji T., Kitagawa K., Yoshimatsu D. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 63. P. 531.
- 137. Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 11277.
- 138. *Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 8922.
- 139. *Tan N., Wu S., Huiqiong Y. et al.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2019. V. 234. P. 509.
- 140. Vranova I., Erben M., Jambor R. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. P. 1212.
- 141. *Tan N., Dang L., Lan D. et al.* // Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct. 2018. V. 233. P. 875.
- 142. Soran A.P., Nema M.G., Breunig H.J., Silvestru C. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m153.
- 143. Simon P., Jambor R., Ruzicka A., Dostal L. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 740. P. 98.
- 144. *Casely I.J., Ziller J.W., Fang M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 5244.
- 145. *Kindra D.R., Casely I.J., Fieser M.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7777.
- 146. *Kindra D.R., Casely I.J., Ziller J.W., Evans W.J. //* Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 15242.
- 147. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Резванова А.А. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 7. С. 1179.
- 148. Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3999.
- 149. Verkhovykh V.A., Kalistratova O.S., Grishina A.I. et al. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Химия. 2015. Т. 7. № 3. С. 61.
- 150. Gushchin F.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I. et al. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Химия. 2016. Т. 8. № 1. С. 51.
- 151. *Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К. и др. //* Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 3. С. 397.
- 152. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1644.
- 153. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 42.
- 154. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 734.
- 155. *Гусаковская А.А., Калистратова О.С., Андреев П.В. и др. //* Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 203.
- 156. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 159.
- 157. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971.
- Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151.
- 159. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904.
- 160. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215.
- Kumar I., Bhattacharya P., Whitmire K.H. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 2906.
- 162. *Cui L., Bi C., Fan Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 437. P. 41.

- 163. *Kiran A.B., Mocanu T., Pollnitz A. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 2531.
- 164. Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129.
- 165. Feham K., Benkadari A., Chouaih A. et al. // Cryst. Struct. Theor. Appl. 2013. V. 2. P. 28.
- 166. *Андреев П.В., Сомов Н.В., Калистратова О.С. и др. //* Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 571.
- 167. Шарутин В.В., Егорова И.В., Казаков М.А., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1156.
- 168. Andreev P.V., Somov N.V., Kalistratova O.S. et al. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. P. m333.
- 169. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 10. С. 1630.
- 170. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. С. 51.
- 171. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 811.
- 172. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 334.
- 173. *Goswami M., Ellern A., Pohl N.L.B.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8441.
- 174. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 1023.
- 175. Robertson A.P.M., Burford N., McDonald R., Ferguson M.J. // Angew. Chem., Int. Ed. 2014. V. 53. P. 3480.
- 176. *Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П. и др. //* Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 816.
- Wittig G., Clauβ K. // Lieb. Ann. 1952. Bd. 578. № 1. S. 136.
- 178. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1516.
- 179. *Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. //* Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 320.
- 180. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 776.
- 181. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 2. С. 89.
- 182. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2350.
- 183. *Егорова И.В.* Дис. ... докт. хим. наук. Н. Новгород, 2008. 298 с.
- 184. Glowka M.L., Martynowski D., Kozlowska K. // J. Mol. Struct. 1999. V. 474. P. 81.
- 185. *Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 1. P. 104.
- 186. Сенчурин В.С. // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 3. С. 50.
- 187. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 1. С. 53.
- 188. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1847.
- 189. Ooi T., Goto R., Maruoka K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10494.
- 190. Park G., Brock D.J., Pellois J.-P., Gabbai F.P. // Chem. Cell Press. 2019. V. 5. P. 2215.