

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 547.1

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТРИФЕНИЛВИСМУТА

Четверикова Дарья Константиновна, студент, специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: dasha_chetver@mail.ru

Научный руководитель: **Строганова Елена Алексеевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

***Аннотация.** Металлоорганические соединения находят широкое применение в различных областях практической деятельности и науки. В частности, висмуторганические соединения исследуются в связи с возможностью их потенциального использования в качестве лекарственных, биологически активных препаратов, обладающих меньшей токсичностью в сравнении с комплексами тяжелых металлов [6]. Некоторые органические соединения висмута используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [1]. Синтез новых комплексов этого металла и изучение их физико-химических свойств являются важной и актуальной задачей. Разложением металлическим порошком висмута двойной соли хлорида фенилдиазония с хлоридом висмута получен трифенилвисмут. Идентификация производилась методом ИК-спектроскопии. Впервые результаты были представлены тезисно на VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции (г. Уфа, 25–26 мая 2023 г.)¹.*

***Ключевые слова:** трифенилвисмут, диазометод Несмеянова, металлоорганические соединения, синтез, ИК-спектроскопия.*

***Для цитирования:** Четверикова Д. К. Синтез и идентификация трифенилвисмута // Шаг в науку. – 2024. – № 1. – С. 16–21.*

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF TRIPHENYLBISMUTH

Chetverikova Daria Konstantinovna, student, specialty 04.05.01 Fundamental and Applied Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: dasha_chetver@mail.ru

Research advisor: **Stroganova Elena Alekseevna**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

***Abstract.** Organometallic compounds are widely used in various fields of practical activity and science. In particular, organobismuth compounds are being studied in connection with the possibility of their potential use as medicinal, biologically active preparations that are less toxic in comparison with heavy metal complexes [6]. Some organic bismuth compounds are used as catalysts and reagents in organic synthesis [1]. The synthesis of new complexes of this metal and the study of their physicochemical properties are an important and urgent task. By decomposing the double salt of phenyldiazonium chloride with bismuth chloride with bismuth metal powder, triphenylbismuth was*

¹ Четверикова Д. К., Строганова Е. А. Синтез и идентификация трифенилвисмута // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции (г. Уфа, 25–26 мая 2023 г.) / отв. ред. Р. М. Ахметханов. – Уфа: РИЦ УУНИТ, 2023. – С. 128–129.



obtained. Identification was made by IR spectroscopy. For the first time, the results were presented in abstract at the VIII All-Russian (correspondence) youth conference (Ufa, May 25–26, 2023).

Key words: triphenylbismuth, Nesmeyanov's diazomethode, organometallic compounds, synthesis, IR spectroscopy.

Cite as: Chetverikova, D. K. (2024) [Synthesis and identification of triphenylbismuth]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 1, pp. 16–21.

В настоящее время актуальной и быстроразвивающейся областью химии является химия элементоорганических соединений V группы. Например, висмуторганические соединения с карбоксилатными остатками имеют важное фундаментальное и прикладное значение. Они используются в качестве эффективных реагентов в тонком органическом синтезе для введения фенильных групп по гидроксигруппам спиртов, фенолов, енолов, по аминогруппам алифатических и ароматических аминов, по C–H связям непредельных соединений, кетонов, фенолов.

С помощью висмуторганических соединений уже синтезируют многие биологически активные вещества, например, аналоги природных алкалоидов, производные индола, 4-гидроксикумарина, хроман-4-она, метилгидрогоната, хининона, гинголоидов и макролидов.

Для некоторых висмутсодержащих комплексов обнаружены практически важные свойства, такие как сверхпроводимость или полупроводимость. В этой связи одной из фундаментальных проблем химии переходных металлов является синтез устойчивых арильных соединений висмута, что существенно раздвинет границы их использования

в различных областях химии. Висмуторганические соединения представляют не только практический интерес. Большой размер атома висмута и особенности его электронного строения обуславливают большие возможности его координационной сферы. Исследования структур комплексов высококоординированного висмута углубят представления о невалентных взаимодействиях и внесут свой вклад в развитие теории химической связи.

В настоящее время в органический синтез вовлечено крайне ограниченное число наиболее доступных производных висмута: трифенилвисмут, пентафенилвисмут, тозилат и трифторацетат тетрафенилвисмута, карбонат, дихлорид, диацетат трифенилвисмута. Это обусловлено, прежде всего, тем, что ряд известных устойчивых висмуторганических соединений, которые в своем большинстве являются арильными производными, действительно немногочислен.

Актуальность данной работы состоит в исследовании доступного высокоэффективного экспрессного способа получения одного из основных используемых субстратов висмуторганического синтеза – трифенилвисмута (рисунок 1), который также является высокоэффективным окисляющим реагентом.

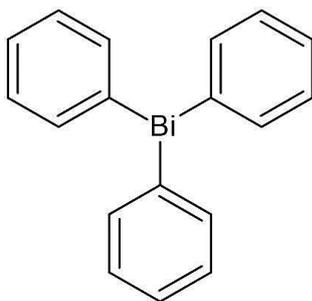


Рисунок 1. Структурная формула трифенилвисмута

Источник: разработано автором в редакторе Chems sketch

Соединения висмута общей формулы Ar_3Bi синтезируют, как правило, из галогенидов висмута (III) [7].

Одним из наиболее важных методов синтеза металлоорганических соединений, а именно через диазосоединения, является метод двойных диазониевых солей или диазометод Несмеянова, заключающийся в разложении двойных солей арилдиазонийгалогени-

дов и галогенидов тяжелых металлов металлическими порошками [3].

Метод открыт в 1929 г. на примере ртутноорганических соединений. В последующие годы он был распространен на синтез металлоорганических соединений олова, свинца, таллия, висмута, мышьяка и сурьмы [2; 4].

Дальнейшим видоизменением диазометода Несмеянова является прямое воздействие хлористого диазония на металлы, серу и теллур.

Механизм реакций диазосоединений, приводящих к синтезу металлоорганических веществ, и, в частности, механизм реакции Несмеянова до конца не выяснен, несмотря на наличие ряда исследований по этому вопросу. Широкая применимость диазометода дала возможность получать разнообразные металлоорганические соединения (ртути, олова, свинца, сурьмы, мышьяка, висмута), содержащие в ароматическом ядре различные функциональные группы. Механизм реакции неясен; поскольку, однако, реакции образования металлоорганических соединений олова, мышьяка,

сурьмы протекают лишь в растворителях с малой диэлектрической постоянной (в ацетоне, этилацетате, но не в спирте и не в воде), предполагается, что процесс происходит с гомолитическим разрывом связей. Однако, впоследствии, данная теория была поставлена под сомнение – после проведения исследований зависимости скорости реакции от вида заместителей было доказано, что скорость реакции возрастает прямо пропорционально увеличению электронодонорных свойств самих заместителей, что говорит о гетеролитическом характере протекания реакции² [5] и, следовательно, возможности её осуществления в спиртовой среде, что было осуществлено автором. Схема реакции представлена на рисунках 2 и 3.

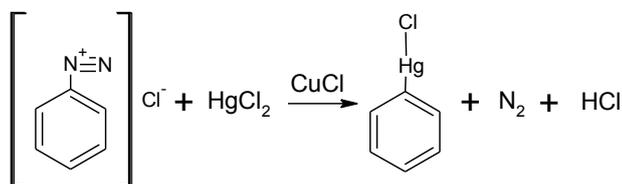


Рисунок 2. Исторический способ осуществления синтеза
Источник: разработано автором в редакторе Chemsketch



Рисунок 3. Стехиометрическая схема протекания реакции
Источник: разработано автором в редакторе Chemsketch

Как видно из рисунка 3, возможно использование различных металлов для осуществления реакции, исходя из наличия реагентов и необходимого продукта. Согласно схеме, изображенной на рисунке 3, в качестве катализатора использовался хлорид меди, однако, впоследствии, экспериментальным путём была доказана большая эффективность применения в качестве восстановителя мелкодисперсного образца того же металла, который должен включиться в структуру органического продукта реакции. Автором этот факт подтверждён, синтез в присутствии хлорида меди в идентичных описанных ниже условиях осуществить не удалось.

Мелкодисперсный порошок металлического висмута для использования в качестве катализатора был получен путём взаимодействия оксида висмута с гидразингидратом [6]. На рисунке 4 изображён процесс

образования продукта, на рисунке 5 – схема протекания реакции.

Таким образом, по методу двойных диазониновых солей Несмеянова был синтезирован в лабораторных условиях трифенилвисмут. В качестве восстановителя использовалась пыль висмута.

Схема установки для синтеза представлена на рисунке 6. Эксперимент проводился в спиртовой среде путём взаимодействия солянокислого фенилгидразина с хлоридом висмута (III) в установке, состоящей из трёхгорлой круглодонной колбы (4), прямого холодильника для выхода азота (2), нагревательного элемента (5), установленного термометра для контроля температуры системы (1) и компрессора (3), обеспечивающего постоянный приток воздуха для протекания и ускорения реакции.

² Серрей А. Справочник по органическим реакциям: Именные реакции в органич. химии: Пер. с англ. / Под ред. и с доп. д-ра хим. наук Н. С. Вульфсона. – М.: Госхимиздат, 1962. – 299 с.



Рисунок 4. Процесс образования металлического висмута

Источник: разработано автором

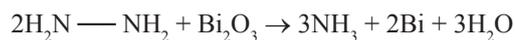


Рисунок 5. Схема реакции получения металлического висмута

Источник: разработано автором в редакторе Chemsketch

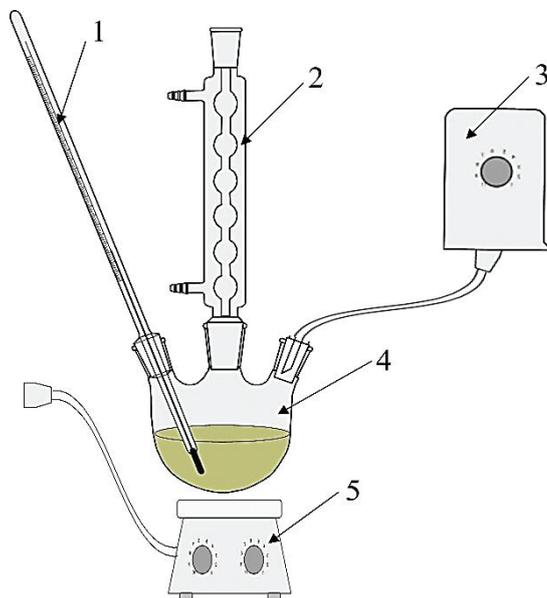


Рисунок 6. Схема установки для синтеза

Источник: разработано автором в редакторе Chemsketch

После завершения процесса осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера, дважды промыт бензо-

лом, как хорошим растворителем. Бензол был отогнан методом простой перегонки, осадок проанализирован

методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре «ИНФРАЛИОМ ФТ-02». Результаты представлены на рисунке 7.

Согласно результатам спектрального анализа, отчетливо прослеживается поглощение ароматического кольца: 3200 см^{-1} $\nu(\text{C-H})$; дублет $1600, 1525, 1550, 1450\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=C})$; $900, 860, 760, 725\text{ см}^{-1}$ $\delta(\text{C-H})$ монозамещенное кольцо. Связь ароматического коль-

ца с металлом характеризуется смещением полосы валентных колебаний (C-H) в длинноволновую область: полоса поглощения (C-H) должна наблюдаться в области от 3105 до 3000 см^{-1} , однако на данном спектре – 3200 . Таким образом, следует констатировать наличие в веществе монозамещенных ароматических ядер, ассоциированных или ковалентно связанных с металлом.

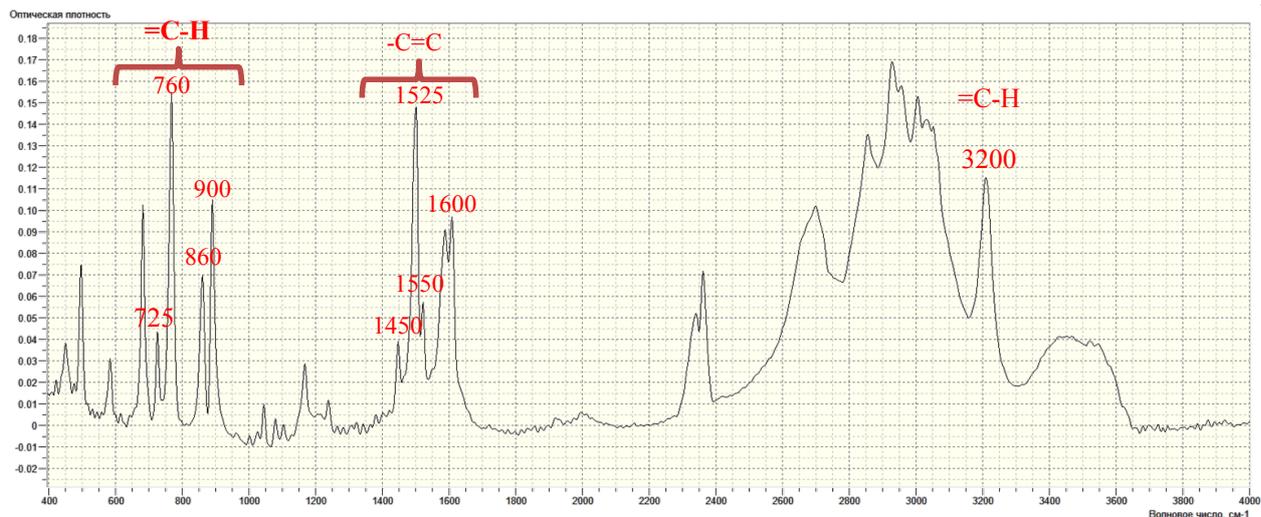


Рисунок 7. ИК-спектр продукта синтеза
Источник: разработано автором

В качестве дополнительного подтверждения осуществлено наложение теоретически разработанного спектра трифенилвисмута (рис. 7).

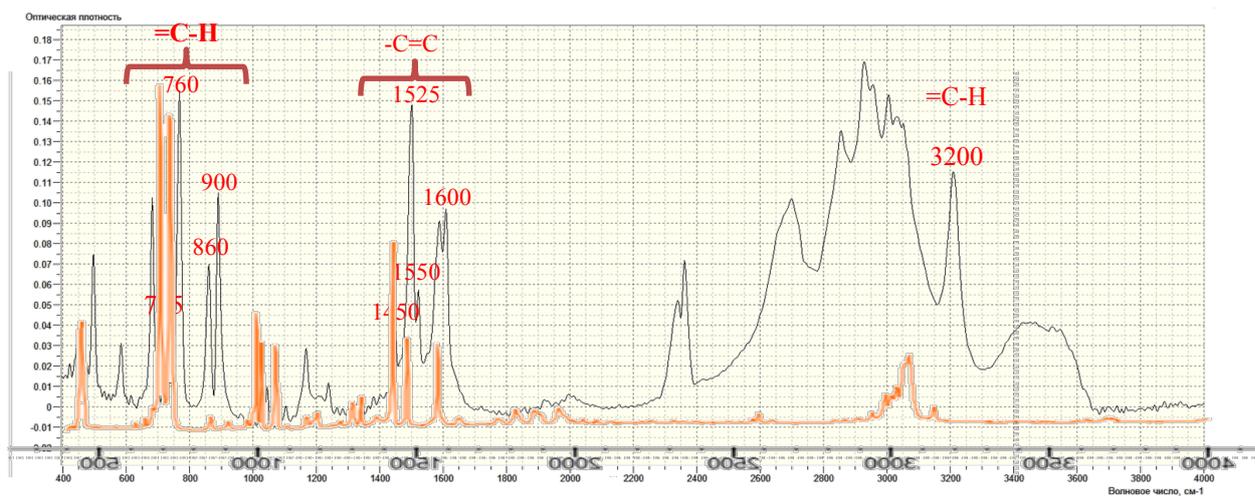


Рисунок 8. Наложение спектров
Источник: разработано автором

Очистка осуществлялась методом перекристаллизации. Выход вещества составил 60%.

Литература

1. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства / В. М. Денисов [и др.]. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2000. – 528 с.
2. Кузнецов В. И. Развитие химии металлоорганических соединений в СССР / Акад. наук СССР. Ин-т истории естествознания и техники. – М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1956. – 222 с.
3. Малеева А. И. Получение фенильных производных сурьмы(V) и висмута(V) с некоторыми непредельными карбоновыми кислотами: дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2020. – 153 с.
4. Малышева Ю. Б. Органические производные висмута(v) Ag_3BiX_2 в катализируемой палладием реакции С-арилирования непредельных соединений: дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2008. – 150 с.
5. Термодинамические свойства дибензоата трифенилвисмута $Ph_3Bi(OC(O)Ph)_2$: экспериментальные исследования и сравнительный анализ с сурьмасодержащим аналогом // А. В. Маркин [и др.] / Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 11. – С. 1651–1657.
6. Четверикова Д. К., Юдин А. А. Получение металлического висмута и его структурный анализ // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности: сборник материалов X Международной школы, посвященной 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» и LXIII Международной конференции, Тольятти, 13–17 сен. 2021 г. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2021. – С. 49–51.
7. Шарутин В. В., Мосунова Т. В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 7–66.

Статья поступила в редакцию: 30.06.2023; принята в печать: 06.03.2024.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.