

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

УДК 547.1'3+661.718.33

КИРІЙ  
НАТАЛІЯ ВЛАДЛЕНІВНА

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ТРИ- І ТЕТРАКООРДИНОВАНОГО  
БІСМУТУ З ФТОРВМІСНИМИ ГРУПАМИ

02.00.08. – Хімія елементоорганічних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

К : І в - 1994



Робота виконана в Інституті органічної хімії  
Національної Академії Наук України

Наукові керівники: доктор хімічних наук  
Ю. Л. Ягупольський

кандидат хімічних наук  
С. В. Пазенок

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
Ю. Г. Шермолович

кандидат хімічних наук  
О. Є. Сорочинський (м. Київ,  
ІВОНХ НАН України)

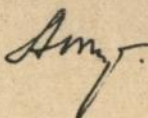
Провідна установа: Одеський політехнічний  
університет (м. Одеса)

Захист дисертації відбудеться "10" листопада 1994 р.  
о 13 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради  
Д-018.05.01 при Інституті органічної хімії НАН України  
(253660, вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Інституту органічної хімії НАН України

Автореферат розіслано "8" жовтня 1994 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

 А. Я. Ільченко

AB - 30.970  
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики. Інтенсивний розвиток хімії фтору в останні десятиріччя привів до синтезу нового типу елементоорганічних сполук, у яких атоми кисню, сірки, азоту, фосфору, металів зв'язані з перфторалкілними радикалами. Серед сполук V групи найменш вивченими залишались перфторалкільні похідні бісмуту. Раніше було синтезовано симетричні трис(перфторалкіл)бісмутини, але їх властивості не досліджувались. Перфторалкілбісмутини ароматичного ряду взагалі не були відомі. Розробка зручних методів одержання перфторалкілних похідних кадмію та цинку відкрила можливість синтезу за допомогою реакцій аніонного перфторалкілювання аналогічних бісмуторганічних сполук. Останні являють безперечний інтерес не тільки для вивчення хімії бісмуту, а і як нові реагенти для синтезу різноманітних фторорганічних сполук.

Метод роботи є розробка методів одержання раніше невідомих фторвісних похідних трикоординованого бісмуту (III) - арилтрифторметилбісмутинів, та тетракоординованого бісмуту (V) - бісмутіометанідів і бісмутімінів, стабілізованих поліфторалкілсульфонільними групами, вивчення властивостей бісмуторганічних сполук з фторованими угрупованнями.

Основні завдання наукового дослідження. Синтез арилтрифторметилбісмутинів і вивчення їх арилюючих та трифторметилуючих властивостей.

Дослідження фторалкілюючих реакцій трис(трифторметил)бісмутину по відношенню до амінів, фосфінів, арсинів, тіофенолів та ненасичених сполук.

Синтез бісмутімінів і бісмутіометанідів з електроноакцепторними фторвісними угрупованнями.

Теоретична і практична цінність дослідження та його наукова новизна. Розроблено метод синтезу раніше невідомих несиметричних арилбіс(трифторметил)бісмутинів і діарил(трифторметил)бісмутинів, вивчено вплив природи замісників в ароматичних ядрах на стійкість арилтрифторметилбісмутинів. Показано, що арилтрифторметилбісмутини реагують з органічними субстратами з утворенням переважно продуктів арилювання, продукти трифторметилування утворюються в невеликій кількості.

Визначена електронна природа біс(трифторметил)бісмутильного угруповання. Встановлено, що група  $-\text{Bi}(\text{CF}_3)_2$  є сильним електроноакцепторним замісником, що перевищує за своїм впливом нітрогрупу. Головне місце в її електронному впливі займає індукційний ефект ( $\sigma_I=0.80$ ), в той час як ефект спряження має мале значення ( $\sigma_R=0.03$ ).

Показано, що трис(трифторметил)бісмутин в присутності діацетату міді є трифторметилуючим агентом по відношенню до енамінів, заміщених анілінів та тіофенолів.

Знайдено, що в присутності хлориду алюмінію трис(трифторметил)бісмутин є селективним дифторметилуючим агентом по відношенню до третинних амінів, фосфінів, арсинів і утворює відповідні дифторвісні амонієві, фосфонієві та арсонієві солі з високими виходами.

Встановлено, що трис(трифторметил)бісмутин в присутності хлориду алюмінію в м'яких умовах реагує з олефінами та дієнами з утворенням продуктів дифторциклопропанування.

Розроблені зручні методи синтезу N-перфторалкілсульфонілтриарилбісмутімінів і бісмутіометанідів з поліфторалкілсульфонільними групами. Показано стабілізуючий вплив фторвісних електроноакцепторних замісників на стійкість синтезованих сполук.

Рівень реалізації. впровадження наукових розробок. Трис(трифторметил)бісмутин може бути використаний як реагент у препаративній органічній хімії для введення трифторметильної і дифторметильної груп у різні органічні субстрати.

Апробація роботи. Основні результати роботи були подані на I Українсько-російсько-німецькому симпозиумі (Одеса, 1992 р.), XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992 р.), XIV Міжнародній конференції з хімії фтору (Йокогама, 1994 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 2 статті та тези 2 доповідей.

Обсяг та структура роботи. Дисертація викладена на 129 сторінках і складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку цитованої літератури з 155 найменувань.

В першому розділі зроблено літературний огляд методів синтезу та властивостей похідних три- і тетракоординованого бісмуту (III, V). В інших розділах викладено результати власних досліджень.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку нау-

кових результатів. Вся робота по синтезу та вивченню властивостей бісмуторганічних сполук з фторвмісними угрупованнями виконана дисертантом самостійно. Встановлена будова нових одержаних речовин.

Досліджено закономірності проведення реакцій з різними класами органічних сполук. На підставі одержаних результатів теоретично обґрунтовано можливість використання синтезованих сполук як реагентів для введення фторалкільних груп в молекули органічних субстратів.

Методологія, методи дослідження. Синтез фторвмісних бісмуторганічних сполук здійснювався на основі методів одержання фторованих елементоорганічних сполук. Розроблено також нові методи синтезу фторвмісних похідних бісмуту.

Склад та будову синтезованих речовин встановлено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів: спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , мас-спектрометрії та криоскопії.

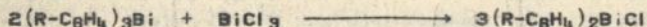
## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

### 1. РОЗРОБКА МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ ДІАРИЛ(ТРИФТОРМЕТИЛ)- І АРИЛБІС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БІСМУТИНІВ ТА ЇХ РЕАКЦІЇ

#### 1.1. Одержання діарил(трифторметил)- і арилбіс(трифторметил)бісмутинів

Нами розроблено метод синтезу раніше невідомих арил-трифторметилбісмутинів шляхом обміну атомів галогену в арилгалогенбісмутинах на трифторметильну групу, для біс(трифторметил)кадмію.

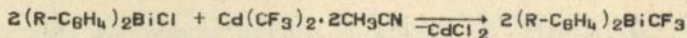
Вихідними сполуками для синтезу діарил(трифторметил)бісмутинів нами вибрані діарилхлорбісмутини (1-5), які одержували при взаємодії триарилбісмутинів і трихлориду бісмуту.



$\text{R}=\text{4}-\text{CH}_3$  (1),  $\text{H}$  (2),  $\text{4}-\text{F}$  (3),  $\text{3}-\text{F}$  (4),  $\text{4}-\text{CF}_3$  (5)

Діарилхлорбісмутини (1-5) - кристалічні, високоплавкі речовини, які гідролізуються вологим повітрям та розчиняються в полярних органічних розчинниках.

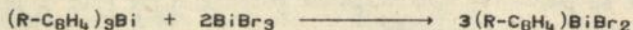
Нами знайдено, що при взаємодії діарилхлорбісмутинів (1-5) з біс(трифторметил)кадмієм (комплексом з ацетонітрилом) в безводних умовах при кімнатній температурі утворюються діарил(трифторметил)бісмутини (6-10) з виходами 70-94%.



R=4-CH<sub>3</sub> (6), H (7), 4-F (8), 3-F (9), 4-CF<sub>3</sub> (10)

Сполуки (8-10) становлять собою безбарвні, в'язкі рідини, чутливі до кисню та вологи повітря.

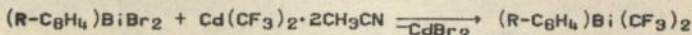
Із триарилбісмутинів і трибромбісмутину ми синтезували арилдибромбісмутини (11-15), які були використані як вихідні сполуки для одержання арилбіс(трифторметил)бісмутинів.



R=4-CH<sub>3</sub> (11), H (12), 4-F (13), 3-F (14), 4-CF<sub>3</sub> (15)

Арилдибромбісмутини (11-15) - жовті, кристалічні сполуки, які легко гідролізуються вологою повітря.

Бісмутини (11-15) реагують з біс(трифторметил)кадімієвим комплексом в безводному ацетонітрилі з утворенням арилбіс(трифторметил)бісмутинів (18-20) з виходами 78-82%.

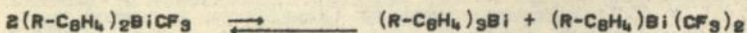
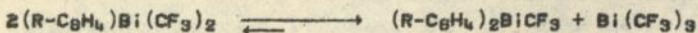


R=4-CH<sub>3</sub> (16), H (17), 4-F (18), 3-F (19), 4-CF<sub>3</sub> (20)

Синтезовані сполуки (18-20) - безбарвні, в'язкі рідини, чутливі до кисню та вологи повітря.

Склад та будова арилтрифторметилбісмутинів підтвержені методом ЯМР-спектроскопії та даними елементного аналізу. Будова сателітів вуглецю <sup>13</sup>C в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F дозволяє визначити кількість трифторметильних груп біля атому бісмуту. У випадку діарил(трифторметил)бісмутинів сателіти вуглецю <sup>13</sup>C становлять собою дублет, в той час як для арилбіс(трифторметил)бісмутинів спостерігається дублет кватетів. Слід відзначити, що для трис(трифторметил)бісмутину сателіти вуглецю <sup>13</sup>C являють собою дублет септетів з константами спінової взаємодії <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C)=390.4 Гц, <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F)=4.8 Гц.

Діарил(трифторметил)бісмутини (8-10) стійкі в індивідуальному стані або у розчині ацетонітрилу декілька днів. Арилбіс(трифторметил)бісмутини (18-20) у розчині ацетонітрилу легко симетризуються з утворенням діарил(трифторметил)бісмутинів, триарилбісмутинів і трис(трифторметил)бісмутину.



R=4-CH<sub>3</sub>, H, 4-F, 3-F, 4-CF<sub>3</sub>



домішок трифторацетофенону. Реакція дифенілбіс(трифторметил)бісмутину з бензоіліпїридиніхлоридом приводить до суміші бензофенону (22) і трифторацетофенону (21) у співвідношенні 5:1.

## 2. ТРИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БІСМУТИН ЯК ТРИФТОРМЕТИЛЮЮЧИЙ ТА ДИФТОРМЕТИЛЮЮЧИЙ АГЕНТ

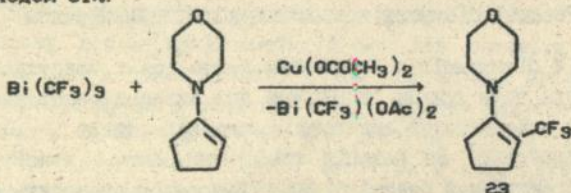
Значна кількість публікацій пов'язана з вивченням арилюючих властивостей п'ятивалентних бісмутоорганічних сполук. Похідні бісмуту (III) досліджені у меншій мірі.

Ми припустили, що трис(трифторметил)бісмутин може бути використаний як трифторметилюючий та дифторметилюючий агент по відношенню до різноманітних органічних сполук.

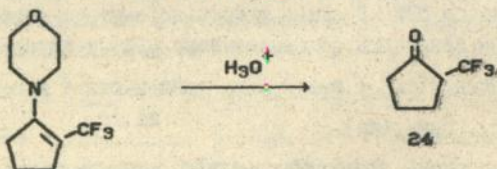
### 2.1. Трис(трифторметил)бісмутин в реакціях трифторметильвання

Нами встановлено, що трис(трифторметил)бісмутин реагує з ненасиченими сполуками у відсутності каталізаторів тільки в жорстких умовах. Застосування каталізатора діацетату міді дозволило пом'якшити умови реакції і отримати ряд сполук з трифторметильною групою.

Нами показано, що при змішуванні трис(трифторметил)бісмутину, діацетату міді і 1-морфоліноциклопентену у розчині  $\text{CH}_3\text{CN}$  утворюється 1-морфоліно-2-трифторметилциклопентен (23) з виходом 81%.

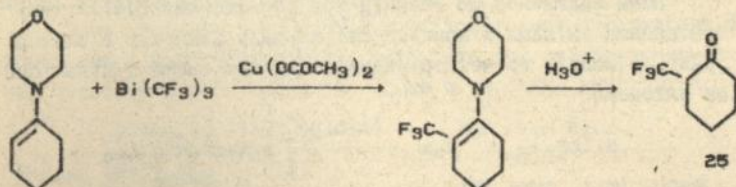


Сполука (23) – світло-жовта, в'язка рідина. При дії 20%-ної соляної кислоти циклопентен (23) перетворюється в 2-трифторметилциклопентанон (24) з виходом 78%.

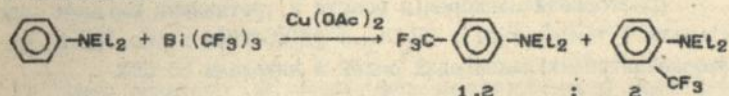


Реакція трис(трифторметил)бісмутину, діацетату міді і

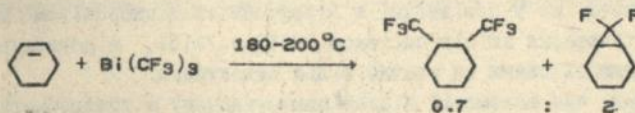
1-морфоліноциклогексену з подальшим гідролізом дозволила отримати 2-трифторметилциклогексанон (25) з виходом 41%.



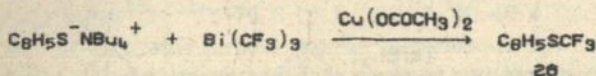
Трис(трифторметил)бісмутиє взаємодіє з *N,N*-діетиланліном в присутності діацетату міді повільніше, ніж з енамінами і дає суміш ізомерів 2- і 4-трифторметилдіетиланлінів у співвідношенні 2:1.2.



При нагріванні трис(трифторметил)бісмутиє реагує з циклогексеном у відсутності діацетату міді і дає суміш цис-1,2-біс(трифторметил)циклогексану та 2,2'-дифторноркарану з загальним виходом 40%.



Тетрабутиламонійтіофенолят також взаємодіє з трис(трифторметил)бісмутиєм в присутності діацетату міді і утворює феніл(трифторметил)сульфід (26) з виходом 80%.

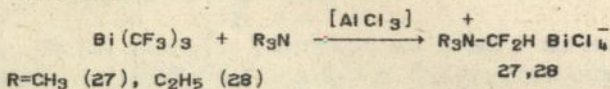


## 2.2. Трис(трифторметил)бісмутиє в реакціях дифторметилування

В останній час широко вивчається можливість застосування трифторметилвмісних металоорганічних сполук в реакціях карбонідного дифторметилування. Ми припустили, що трис(трифторметил)бісмутиє і трифторметилцинкбромід будуть дифторметилуючими агентами по відношенню до різних типів органічних сполук.

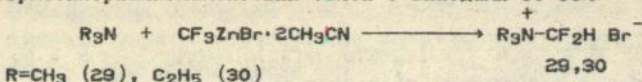
### 2.2.1. Реакції трис(трифторметил)бісмутину і трифторметилцинкброміду з амінами

Нами знайдено, що реакція трис(трифторметил)бісмутину з третинними амінами в присутності хлориду алюмінію в ацетонітрилі приводить до четвертинних амонієвих солей з кількісними виходами.



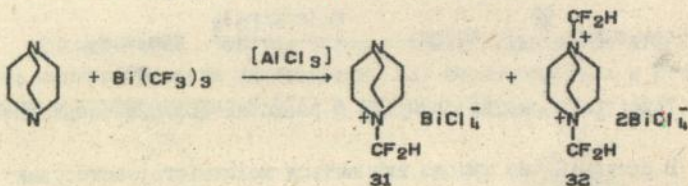
Солі (27,28) – високоплавкі, кристалічні речовини, нерозчинні у неполярних та більшості полярних органічних розчинників. Склад та будова сполук (27,28) підтверджені методом спектроскопії ЯМР <sup>19</sup>F і даними елементного аналізу.

Трифторметилцинкбромід реагує з третинними амінами при кімнатній температурі у CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> з утворенням відповідних дифторметилтриалкіламонієвих солей з виходами 50–55%.



Сполуки (29,30) – безбарвні, кристалічні речовини, які розчиняються у воді і полярних органічних розчинниках. Слід відзначити, що у порівнянні з трифторметилцинкбромідом дифторметилування амінів системою Bi(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> відбувається з кращими виходами та значно більш селективно.

Так, при взаємодії діазабіциклоундецену з трифторметилцинкбромідом дифторметилування атому азоту не спостерігається, тоді як вживання трис(трифторметил)бісмутину в присутності хлориду алюмінію приводить до утворення суміші продуктів моно- і дифторметилування – солей (31,32).

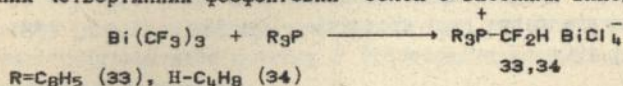


При проведенні реакції з надлишком діазабіциклоундецену вдається виділити сіль (31) в індивідуальному стані.

### 2.2.2. Реакції трис(трифторметил)бісмутину з фосфінами та арсинами

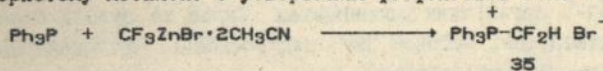
Досліджена можливість застосування трис(трифторметил)-бісмутину для синтезу фосфонієвих та арсонієвих солей, які мають у своєму складі дифторметильну групу.

Нами знайдено, що реакція трис(трифторметил)бісмутину з фосфінами в присутності  $AlCl_3$  приводить до дифторметилвісних четвертинних фосфонієвих солей з високими виходами.

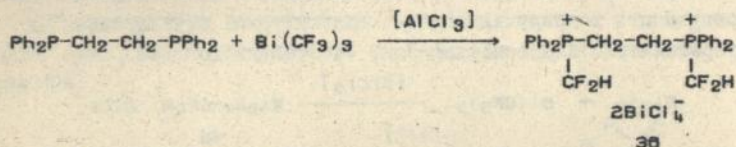


Сполуки (33,34) - безбарвні, високоплавкі, кристалічні речовини, які дуже легко гідролізуються у воді та слабо розчиняються в органічних розчинниках.

Трифторметилцинкбромід також реагує з трифенілфосфіном у хлористому метилені з утворенням фосфонієвої солі (35).



Нами показано, що трис(трифторметил)бісмутин може бути використаний для одержання дифосфонієвих солей. Так, реакція  $Bi(CF_3)_3$  з 1,2-біс-(дифенілфосфіно)етаном у вищевказаних умовах приводить до утворення дифосфонієвої солі (36).

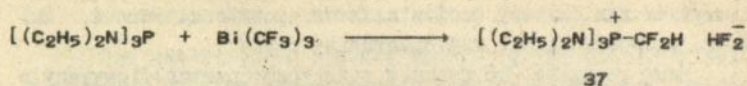


Сполука (36) - безбарвна, кристалічна речовина з температурою розкладу  $250^\circ C$ , яка слабо розчиняється в органічних розчинниках. У спектрі ЯМР  $^{19}F$  солі (36) знаходиться мультиплет в області  $-127.4$  м.д. з константами спин-спінової взаємодії  $^2J(^{19}F-^{31}P)=79.3$  Гц і  $^2J(^{19}F-^1H)=48.4$  Гц. У спектрі ЯМР  $^1H$  спостерігається триплет метиленових груп в області  $2.06$  м.д. і мультиплет протонів ароматичних кілець в області  $7.3-7.35$  м.д.

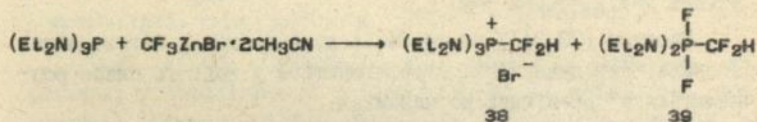
Реакція 1,2-біс(дифенілфосфіно)етану з трифторметилцинкбромідом проходить неоднозначно та приводить до суміші продуктів, одним з яких є дифосфонієва сіль. Проте, виділити її в індивідуальному стані не вдалося.

Незвичайною виявилась реакція трис(трифторметил)бісмутину та трифторметилцинкброміду з трис(діетиламіно)фосфіном. Трис(трифторметил)бісмутин реагує з останнім у відсутності

будь-яких каталізаторів з утворенням фосфонієвої солі (37).



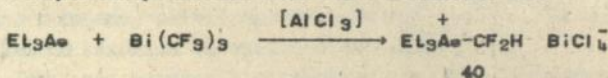
При взаємодії трис(діетиламіно)фосфіну з трифторметилцинкбромідом у хлористому метилені методом ЯМР  $^{19}F$  нами було зафіксовано утворення двох продуктів - фосфонієвої солі (38) і фосфорану (39).



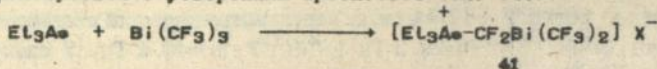
Фосфоран (39) являє собою в'язку рідину, яка добре розчиняється в органічних розчинниках. Склад та будова сполуки (39) підтверджені методом ЯМР-спектроскопією, мас-спектром та даними елементного аналізу.

Трис(трифторметил)бісмути та трифторметилцинкбромід також легко утворюють арсонієві солі, які мають у своєму складі дифторметильну групу.

Трис(трифторметил)бісмути реагує з триетиларсином в присутності хлориду алюмінію в ацетонітрилі з утворенням дифторметилтриетиларсонієвої солі (40) з виходом 78%.

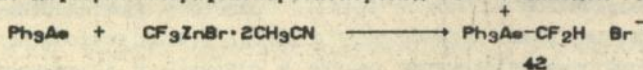


Слід відзначити, що при температурі  $-30^\circ C$  нам вдалося зафіксувати інтермедіат (41), який у розчині ацетонітрилу гідролізується з утворенням арсонієвої солі (40).



У спектрі ЯМР  $^{19}F$  при  $-30^\circ C$  спостерігається синглет в області  $-92.8$  м.д., який ми віднесли до  $CF_2$ -групи інтермедіату (41). Спектр ЯМР  $^{19}F$  арсонієвої солі (40) вище дублет з хімічним зсувом  $-119.5$  м.д. і константов спіно-спінової взаємодії  $^2J(^{19}F-^1H) = 58.7$  Гц.

Трифторметилцинкбромід реагує з трифеніларсином у  $CH_2Cl_2$  і дає дифторметилтрифеніларсонійбромід (42) з виходом 75%.

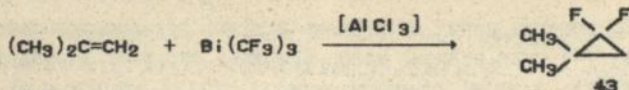


Сполука (42) – безбарвна, кристалічна речовина з температурою розкладу 200°C.

### 2.2.3. Реакції трис(трифторметил)бісмутину та трифторметилцинкброміду з ненасиченими сполуками

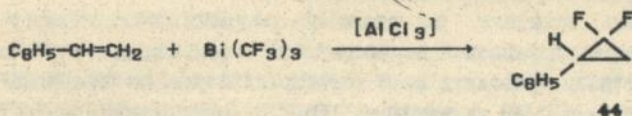
З метою одержання похідних циклопропану, що мають у своєму складі дифторметиленову групу, ми вивчили реакції трис(трифторметил)бісмутину і трифторметилцинкброміду з ненасиченими сполуками.

Ми знайшли, що трис(трифторметил)бісмутин легко взаємодіє з ізобутиленом в присутності хлориду алюмінію в ацетонітрилі при -20°C і приводить до 1,1-дифтор-2,2-диметилциклопропану (43) з виходом 75%.

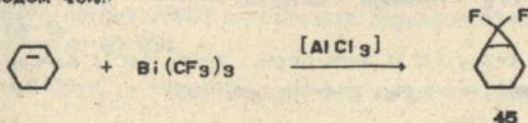


Утворення сполуки (43) легко контролюється методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектроскопією по появі триплету дифторметиленової групи в області -139 м.д., тоді як сигнали атомів фтору вихідної сполуки знаходяться в іншій області спектру.

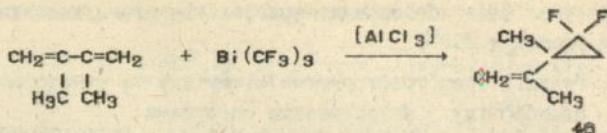
Стирол реагує з трис(трифторметил)бісмутиним в присутності  $\text{AlCl}_3$  і дає 1,1-дифтор-2-фенілциклопропан (44) з виходом 80%.



Реакція трис(трифторметил)бісмутину з циклогексеном дозволила одержати в аналогічних умовах 2,2'-дифторноркаран (45) з виходом 40%.



При змішуванні трис(трифторметил)бісмутину, 2,3-диметилбутадієну і хлориду алюмінію єдиним продуктом реакції є 1,1-дифтор-2-метил-2-ізопропенілциклопропан (46), виділений з виходом 75%.



Сполука (46) - безбарвна, стійка рідина з т. кип. 75°C. Склад та будова останньої доведені методами спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  і мас-спектрометрії.

Трифторметилцинкабромід також реагує з 2,3-диметилбутадієном у хлористому метилені з утворенням дифторциклопропану (46) з виходом 80%.

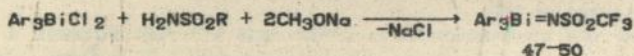
### 3. N-ПЕРФТОРАЛКІЛСУЛЬФОНІЛТРИАРИЛБІСМУТІМІНИ І БІСМУТІМЕТАНІДИ, ЯКІ ВМІШУЮТЬ ПЕРФТОРАЛКІЛСУЛЬФОНІЛЬНІ УГРУПУВАННЯ

До початку наших досліджень похідні тетракоординованого бісмуту (V) були вивчені мало. Одержані сполуки, як правило, малостійкі, а деякі охарактеризовані тільки спектрально і в індивідуальному стані не виділені.

Ми припустили, що введення електронаакцепторних замісників дозволить синтезувати стійкі похідні тетракоординованого бісмуту (V).

#### 3.1. Синтез і властивості N-перфторалкілсульфонілтриарилбісмутімінів

Нами знайдено, що реакція триарилбісмутидихлоридів з натрієвими похідними N-перфторалкілсульфоніламідів у розчині ацетонітрилу приводить до N-перфторалкілсульфонілтриарилбісмутімінів (47-49) з виходами 86-95%. Аналогічний результат одержано при використанні тозиламіду як вихідного субстрату. При цьому утворюється бісмутімін (50).



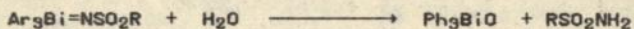
Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=CF<sub>3</sub> (47); Ar=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=CF<sub>3</sub> (48); Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (49); Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (50)

Сполуки (47-50) - безбарвні, кристалічні речовини, які розчиняються в полярних органічних розчинниках. В атмосфері аргону тверді бісмутіміни стійкі один тиждень, у розчині розкладаються за 24 год.

Для підтвердження мономерної будови синтезованих бісмутімінів на прикладі N-трифторметилсульфонілтрифенілбіс-

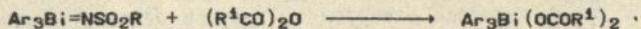
ліну (47) методом криоскопії визначена його молекулярна вага, яка дорівнює 528 г/моль (теоретичне значення 587 г/моль).

Будова імінів (47-50) також підтверджена хімічним шляхом. Гідроліз останніх приводить до утворення триарилбісмутоксиду та відповідного сульфоніламиду.



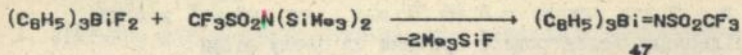
$\text{R}=\text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$

N-Перфторалкілсульфонілтриарилбісмутиміни взаємодіють з ангідридами оцтової та трифтороцтової кислот, утворюючи відповідні триарилбісмутиацетати.



$\text{R}=\text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ;  $\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{CF}_3$

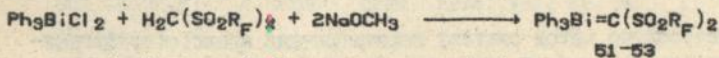
Нами знайдено, що реакція трифенілбісмутифториду та N,N-біс(триметилсиліл)трифторметилсульфоніламиду в бензолі при 40°C також приводить до бісмутиміну (47) з кількісним виходом, що є альтернативним методом одержання бісмутимінів.



### 3.2. Бісмутиометаніди з перфторалкілсульфонільними групами

Трифенілбісмутиобіс(поліфторорганосульфоніл)метаніди вдалося одержати методом, розробленим для синтезу N-перфторалкілсульфонілтриарилбісмутимінів.

Натрієві похідні біс(поліфторалкілсульфоніл)метанів одержували при змивуванні метилату натрію з біс(поліфторалкілсульфоніл)метанами. Контроль їх утворення здійснювали методом спектроскопії ЯМР <sup>19</sup>F. Нами знайдено, що натрієві похідні біс(поліфторалкілсульфоніл)метанів реагують з трифенілбісмутихлоридом у розчині ацетонітрилу, утворюючи відповідні трифенілбісмутиобіс(поліфторалкілсульфоніл)метаніди (51-53) з виходами 86-95%.



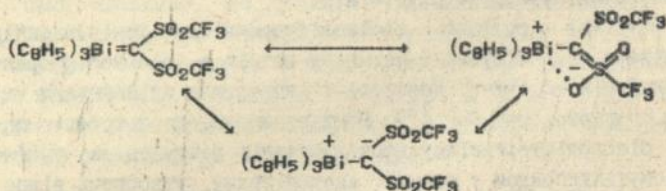
$\text{R}_F=\text{CF}_3$  (51),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (52),  $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (53).

Бісмутиометаніди (51-53) - безбарвні, кристалічні сполуки, які в індивідуальному стані в безводних умовах стійкі декілька днів. У полярних розчинниках, що містять вологу, бісмутиометаніди легко гідролізуються. Так, трифенілбісму-

тіобіс(трифторметилсульфоніл)метанід (51) повністю гідролізується за 15 хв у 5%-ному розчині води в ацетонітрилі з утворенням трифенілбісмутоксиду та біс(трифторметилсульфоніл)метану.

Склад та будова синтезованих сполук (51-53) доказані методом спектроскопії ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і даними елементного аналізу. У спектрі ЯМР  $^{19}\text{F}$  трифенілбісмутиобіс(трифторметилсульфоніл)метаніду (51) існує один синглетний сигнал трифторметильної групи  $\delta$ -81.78 м.д., який істотно зсунений в сильне поле у порівнянні з сигналом трифторметильної групи в біс(трифторметилсульфоніл)метані  $\delta$ -78.48 м.д., що може свідчити про підвищення електронної густини на атомах фтору. У спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  спостерігається протилежна тенденція, сигнал атому вуглецю трифторметильної групи зсунений в більш слабе поле у порівнянні з сигналом атому вуглецю  $\text{CF}_3$ -групи в біс(трифторметилсульфоніл)метані ( $\delta$  122.21 і 119.89 м.д., відповідно). Більш значиме є зсунення сигналу метанідного атому вуглецю, який для льоду має значення хімічного зсуву  $\delta$  54.89 м.д., а для метану -  $\delta$  85.31 м.д., що, певно, пов'язане із збільшенням електронної густини на цьому атомі.

На підставі одержаних спектральних даних можна припустити, що в бісмутиметанідах (51-53) не існує подвійного зв'язку між атомами бісмуту та вуглецю, а резонансний вклад структур з поділеними зарядами значний.



## ВИСНОВКИ

1. Розроблено метод синтезу несиметричних арилбіс(трифторметил)бісмутинів та діарил(трифторметил)бісмутинів, вивчені їх фізичні та хімічні властивості. Встановлено, що арилтрифторметилбісмутини реагують з бензоілпіридинілхлоридом з утворенням переважно продуктів арилування, продукти трифторметилування одержані в незначних кількостях.
2. Вивчена електронна природа біс(трифторметил)бісмутильного

- угруповання. Методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектроскопії визначені  $\sigma$ -константи замісника  $-\text{Bi}(\text{CF}_3)_2$  і встановлено, що це угруповання має високий електроноакцепторний індукційний вплив, який перевищує вплив нітрогрупи.
- Показано, що трис(трифторметил)бісмутин в присутності діацетату міді є трифторметиліючим агентом по відношенню до енамінів, анлінів і тіофенолів.
  - Знайдено, що при додаванні хлориду алюмінію трис(трифторметил)бісмутин реагує з третинними амінами, фосфінами та арсинами і утворює дифторметилвісні амонієві, фосфонієві та арсонієві солі.
  - Встановлено, що трис(трифторметил)бісмутин і трифторметилцинкабромід взаємодіють з олефінами та діенами з утворенням продуктів дифторциклопропанування.
  - Розроблені зручні методи синтезу  $N$ -перфторалкілсульфонілтриарилбісмутімінів із триарилбісмутдихлоридів і  $N$ -перфторалкілсульфоніламідів. Показано стабілізуючий вплив  $N$ -перфторалкілсульфонільного угруповання на стійкість синтезованих імінів.
  - Отримано ряд бісмутометанідів при взаємодії трифенілбісмутдихлориду і натрієвих похідних біс(поліфторалкілсульфоніл)метанів. На підставі спектральних даних зроблено припущення про йонний характер зв'язку  $\text{Bi}-\text{O}$  в ілідах бісмуту (V).

#### ПУБЛІКАЦІЇ

- Pasenok S.V., Kirij N.V., Yagupolskii Yu.L., Naumann D., Tyrra W. Synthesis and properties of  $N$ -perfluoroalkylsulfonyltriarylbismuth imines,  $\text{Ar}_3\text{Bi}=\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}$ // J. Fluor. Chem. 1993. Vol. 63. No. 2. P. 179-183.
- Kirij N.V., Pasenok S.V., Yagupolskii Yu.L., Naumann D., Tyrra W. Synthesis of bismuthio methanides containing the  $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2$  group,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}=\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})_2$  [ $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{C}_4\text{F}_9, \text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ]// J. Fluor. Chem. 1994. Vol. 66. No. 1. P. 75-78.
- Kirij N.V., Pasenok S.V., Yagupolskii Yu.L., Naumann D., Tyrra W. Synthesis of  $N$ -perfluoroalkylsulfonyltriarylbismuth imines and bismuthio methanides containing the  $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2$  groups. XIV International Symposium on Fluorine Chemistry. Yokohama (Japan). 1994. P. 2P59.
- Кири́й Н.В., Пазенок С.В., Ягупольский Ю.Л. Диарил(три-

фторметил)- и арилбис(трифторметил)висмутинь - новые соединения трехвалентного висмута. XVI Украинская конференция по органической химии. Тернополь. 1992. С. 52.

#### АНОТАЦІЇ

Кирий Н.В. Синтез и свойства производных трех- и тетракоординированного висмута с фторсодержащими группами.

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений, Институт органической химии НАН Украины, Киев, 1994.

Защищается 2 научные работы и тезисы двух докладов, которые содержат методы синтеза неизвестных ранее производных трех- и тетракоординированного висмута с фторсодержащими группировками. Установлено, что трис(трифторметил)висмутинь является трифторметилирующим агентом по отношению к аминам, анилинам, тиофенолам и селективным дифторметилирующим агентом, позволяющим получить широкий круг дифторметилсодержащих аммониевых, фосфониевых и арсониевых солей.

Kirij N.V. Synthesis and properties of three- and tetraordinated Bismuth derivatives bearing fluorocontaining groups.

Dissertation's manuscript on submit of Ph.Degree in chemical sciences in 02.00.08 field - the chemistry of hetero-organic compounds, the Institute of organic chemistry National Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, 1994.

The content of the manuscript is stated in 2 papers and 2 thesis of the Conferences. The manuscript contains synthesis and properties of three- and tetraordinated Bismuth compounds with fluorocontaining groups, which were unknown before. We have founded, that tris(trifluoromethyl)-bismuth is a trifluoromethylating agents for amines, anilines and thiophenols. It is also a selective difluoromethylating agent, which allows to synthesize various difluoromethylcontaining ammonium, phosphonium and arsonium salts.

Ключові слова:

бісмут, фторвісні угруповання, синтез, властивості

---

Підписано до друку 04.10.94. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Офсетний друк  
Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 70 прим. Зам. 1141к.

---

ДВПП ДКНТ, 252171 Київ 171, вул. Горького 180.

AB 30.978