

Химия элементоорганических соединений

УДК 546 + 546.185 + 546.86/.87 + 546.57 + 546.59 + 546.9 + 547

DOI: 10.14529/chem200401

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

А.Р. Зыкова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На основе анализа литературы, опубликованной за период с конца XX века до начала XXI века, систематизированы и описаны методы синтеза некоторых комплексных солей тетраарилфосфония, наряду с особенностями химических превращений пентафенилфосфора, который был впервые получен в 1953 году. Соли тетраарилфосфония были известны намного раньше, однако особенности синтеза комплексов переходных металлов, получаемых, как правило, из галогенидов тетраарилфосфора и галогенидов металлов, недостаточно изучены. Обсуждению указанных тем и посвящен настоящий обзор, поскольку именно с арильными соединениями фосфора связана знаменитая реакция Г. Виттига, позволяющая синтезировать алкены заданного строения, а производные переходных металлов по праву занимают особое место в ряду катализаторов различных химических процессов. Эти классические исследования в области химии элементоорганических соединений продолжаются в лаборатории химии элементоорганических соединений на химическом факультете одного из ведущих университетов России – Южно-Уральского государственного университета. Данная статья написана с целью ознакомления читателя с достижениями профессора В.В. Шарутина и его учеников в области фосфорорганических соединений. Основное внимание уделено реакциям пентафенилфосфора и его производных, а также методам синтеза ионных комплексов серебра, золота, меди, титана, циркония, гафния, рутения, осмия, кобальта, родия, иридия, палладия и платины с катионами тетраарилфосфония. Представлены особенности строения описанных соединений и возможности использования комплексов переходных металлов в некоторых каталитических реакциях.

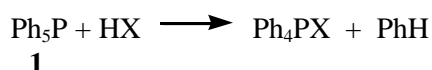
Ключевые слова: пентафенилфосфор, комплексы переходных металлов, тетраарилфосфоний, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Известно, что широкое использование фосфорорганических соединений в тонком органическом синтезе ведет свое начало с «илидов» Г. Виттига, который успешно их использовал для направленного синтеза алкенов заданного строения. Расширение числа комплексов переходных металлов с тетраарилфосфониевыми катионами позволит найти для некоторых из них полезные свойства, а исследования структур ионных комплексов металлов внесут свой вклад в развитие теории химической связи.

1. Реакции пентафенилфосфора и его производных

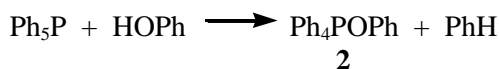
Пентаарилфосфор (**1**), который Г. Виттиг получил в 1953 году, являлся базовым реагентом для синтеза новых производных фосфора общей формулы Ph_4PX по реакции деариллирования Ph_5P неорганическими кислотами HX [1].



Показано, что разложение **1** без растворителя протекает по схеме восстановительного элиминирования с образованием трифенилфосфина и дифенила. Эти же продукты были получены при термоллизе **1** в бензоле (80 °С), однако при замене растворителя на более полярный, пиридин, имело место преимущественное образование фенилбифениленфосфина [2].

Химия элементоорганических соединений

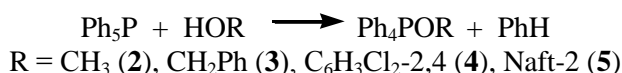
Несколько позже было показано, что пентафенилфосфор охотно отщепляет в мягких условиях один фенильный лиганд при действии фенола, при этом с высоким выходом образуется феноксид тетрафенилфосфора (2) [3].



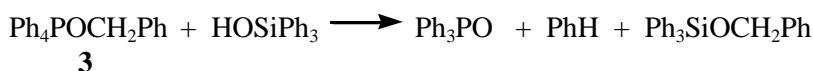
Реакция **1** с трифенилсиланолом при мольных соотношениях 1:1 или 1:2, проведенная в растворе тетрагидрофурана при 60 °С в течение 15 минут приводила к неожиданным результатам [4]. В случае соотношения исходных реагентов 1:2 реакционная смесь содержала трифенилфосфиноксид (99 %), гексафенилдисилоксан (98 %) и бензол (94 %). При соотношении 1:1 в продуктах реакции были найдены те же вещества с выходом 49, 50 и 52 % соответственно, а также непрореагировавший **1**, поэтому предполагалось промежуточное образование нестабильного бис(трифенилсилокси)трифенилфосфорана, который уже при комнатной температуре разлагался до трифенилфосфиноксида и гексафенилдисилоксана.



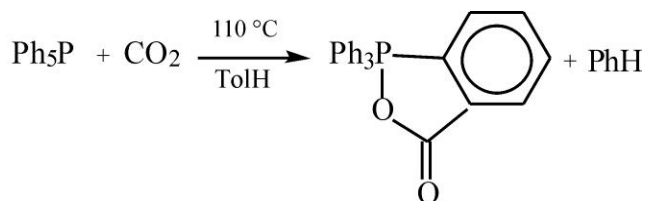
По аналогичной схеме **1** реагировал с трифенилплюмбанолом [5], однако взаимодействие спиртов и фенолов с **1** приводило к образованию алкоксидов и ароксидов тетрафенилфосфора с выходом до 99 % [4].



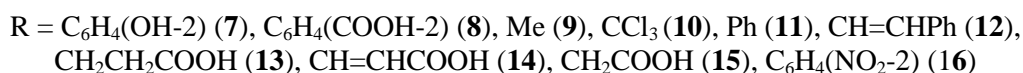
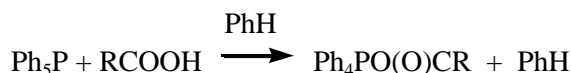
Именно в работе [4] была отмечена возможность использования алкоксидов тетрафенилвисмута в органическом синтезе для синтеза простых эфиров, когда из бензилокситетрафенилфосфора и трифенилсиланола с практически количественным выходом был получен бензиловый эфир трифенилсиланола.



Весьма интересна реакция пентафенилфосфора с углекислым газом, когда из реакционной смеси было выделено гетероциклическое соединение – 5-оксо-2,2,2-трифенилбенз-[с]-1,2-оксафосфан (**6**) [5–8].



Известно, что пентафенилфосфор кристаллизуется из растворов органических растворителей в виде сольватов, например, таких как Ph₅P · ½ cyclo-C₆H₁₂ [1], Ph₅P·THF [9] или Ph₅P · ½ PhH [10], а при действии карбоновых кислот превращается в карбоксилаты тетрафенилфосфора [10, 11].



Карбоксилаты тетрафенилфосфония представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, тетрагидрофуране, диоксане.

По данным РСА, салицилат тетрафенилфосфония (**7**) и кислый фталат тетрафенилфосфония (**8**) являются соединениями ионного типа, в которых катионы тетрафенилфосфония имеют малоискаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 1, 2):

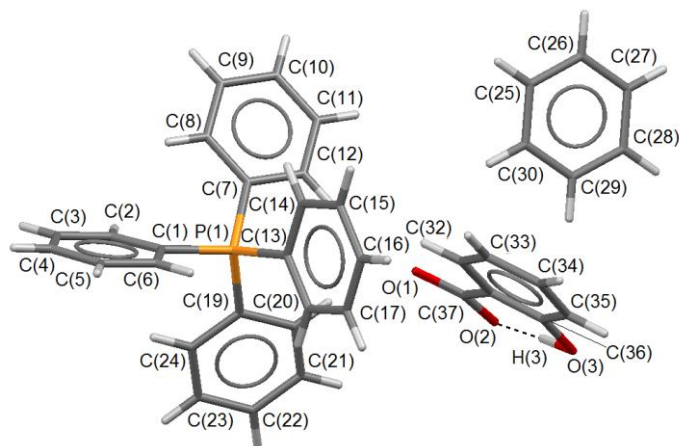


Рис. 1. Строение соединения 7

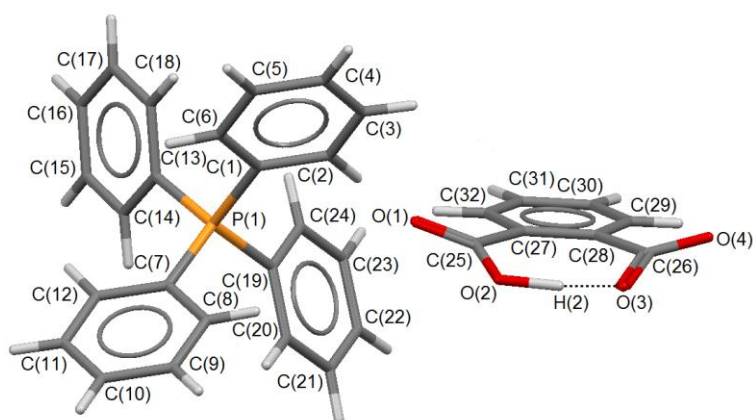


Рис. 2. Строение соединения 8

В салицилат-анионе расположение гидроксильной и карбоксилатной групп в *орто*-положении по отношению друг к другу обуславливает наличие внутримолекулярной водородной связи с параметрами: расстояние $O(3)-H(3)$ 1,11 Å, $H(3)\cdots O(2)$ – 1,34 Å, угол $O(3)H(3)O(2)$ – 161°. Плоскость ароматического кольца и плоскость образуемого посредством водородной связи шестичленного цикла практически копланарны. В гидрофталат-анионе образуется внутримолекулярная водородная связь с участием атома водорода гидроксильной группы $O(2)-H(2)\cdots O(3)$ (расстояния $O(2)-H(2)$ и $H(2)\cdots O(3)$ равны соответственно 1,16 и 1,23 Å). Угол $O(2)H(2)O(3)$ равен 174°. Семичленный цикл, образованный посредством внутримолекулярной водородной связи, не является плоским. Угол перегиба между фрагментами $C(26)C(28)C(27)C(25)$ и $C(25)O(2)\cdots O(3)C(26)$ равен 159°. В кристалле гидрофталат-анионы образуют бесконечные зигзагообразные цепи посредством слабых межмолекулярных водородных связей $O(2)\cdots H(31)-C(31)$ (2,69 Å) и $O(3)\cdots H(30)-C(30)$ (2,66 Å) (рис. 3).

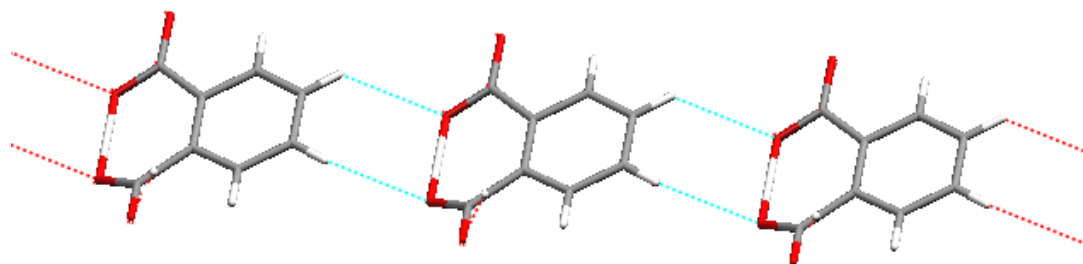


Рис. 3. Вид полимерной цепочки гидрофталат-анионов в кристалле 8

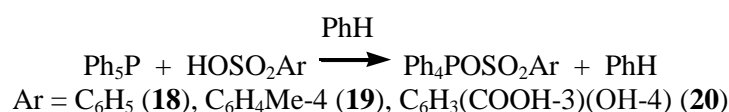
Химия элементоорганических соединений

Взаимодействие избытка пентафенилфосфора с тетрафторфталевой кислотой протекает с участием двух карбоксильных групп с образованием тетрафторфталаата бис(тетрафенилфосфония) (**17**) [11].

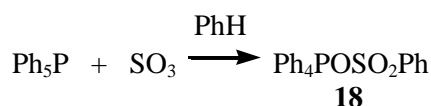


По данным РСА, кристаллы карбоксилата тетрафенилфосфония **17** сформированы из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония и двухзарядных карбоксилатных анионов. Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями C–H···O, образованными с участием карбоксилатных групп и множества взаимодействий C–H···F между катионами и анионами.

Взаимодействие пентафенилфосфора с аренсульфовыми кислотами (мольное соотношение 1:1) в бензоле приводит к образованию аренсульфонатов тетрафенилфосфония, представляющих собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде [10]:



Бензолсульфонат тетрафенилфосфония был также получен внедрением оксида серы(VI) по связи P–C в пентафенилфосфор [10]:



После пропускания оксида серы SO₃ через раствор пентафенилфосфора в бензоле с последующим удалением растворителя и перекристаллизации остатка из воды с высоким выходом был получен гидрат бензолсульфоната тетрафенилфосфония.

По данным РСА, кристалл **20** состоит из тетраэдрических катионов тетрафенилфосфония (интервалы изменения углов CPC и длин связей P–C составляют 107,54(6)–112,79(6)° и 1,789(1)–1,801(1) Å, среднее значение длины связи равно 1,796 Å) и сульфосалицилатных анионов (рис. 4). В анионах наблюдается внутримолекулярная водородная связь (1,83 Å), образованная атомом водорода гидроксильной группы и карбонильным атомом кислорода O(4)–H(4)···O(6)=C(7). Угол между плоскостями образовавшегося шестичленного (включая атом водорода) цикла и бензольного кольца составляет всего 2,5°.

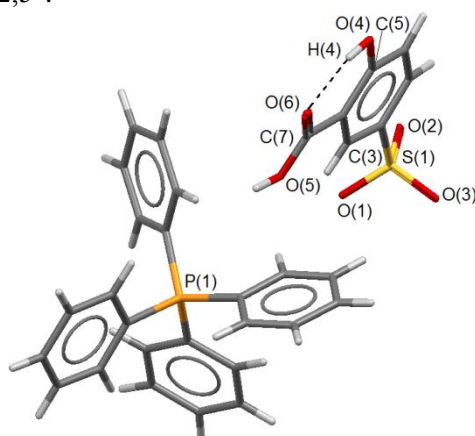


Рис. 4. Строение соединения **20**

Расстояния C(7)–O(5) и C(7)–O(6) в карбоксильной группе равны 1,314(2) и 1,231(2) Å соответственно, что практически попадает в интервалы изменения одинарной C–O (1,293–1,308 Å) и двойной связи C=O (1,214–1,229 Å) в карбоновых кислотах [12]. В сульфатной группе атом

серы тетракоординирован (валентные углы OSO изменяются в интервале 105,51(6)–113,30(6)°. Две связи S(1)=O(1) (1,450(1) Å) и S(1)=O(3) (1,451(1) Å) равны, удлинение связи S(1)=O(2) (1,468(1) Å) объясняется участием атома O(2) в образовании водородной связи. Сульфосалицилат-анионы связаны друг с другом посредством водородных связей, в которых принимает участие атом водорода карбоксигруппы одного аниона и один из атомов кислорода сульфонатной группы другого O(5)–H(5)···O(2)=S(1) 1,67 Å, при этом анионы связываются в бесконечную цепочку (рис. 5).

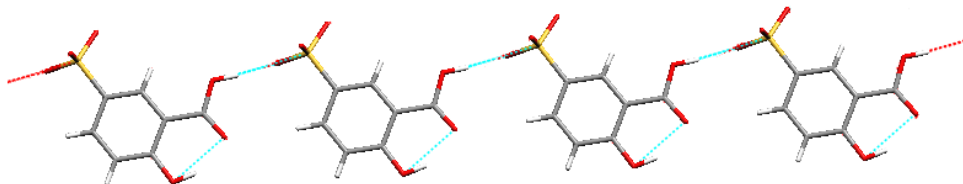
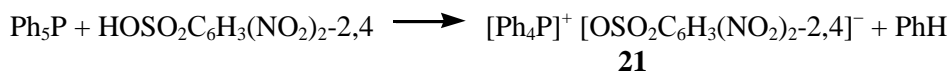


Рис. 5. Вид полимерной цепочки сульфосалицилат-анионов в кристалле **20**

Цепочки анионов расположены параллельно, а поскольку плоскости бензольных колец при этом смещены относительно друг друга, то π - π -взаимодействие за счет *стекинг*-эффекта исключено.

Установлено, что дефенилирование пентафенилфосфора 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой (мольное соотношение 1:1, бензол) приводит к количественному образованию 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония (**21**), который представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, ацетоне, спирте, диоксане, тетрагидрофуране, бензоле, толуоле, ксилоле и нерастворимое в алифатических углеводородах [13].



По данным рентгеноструктурного анализа, 2,4-динитробензолсульфонат тетрафенилфосфония (**21**) является ионным соединением. Катионы тетрафенилфосфония имеют мало искаженную тетраэдрическую конфигурацию (рис. 6).

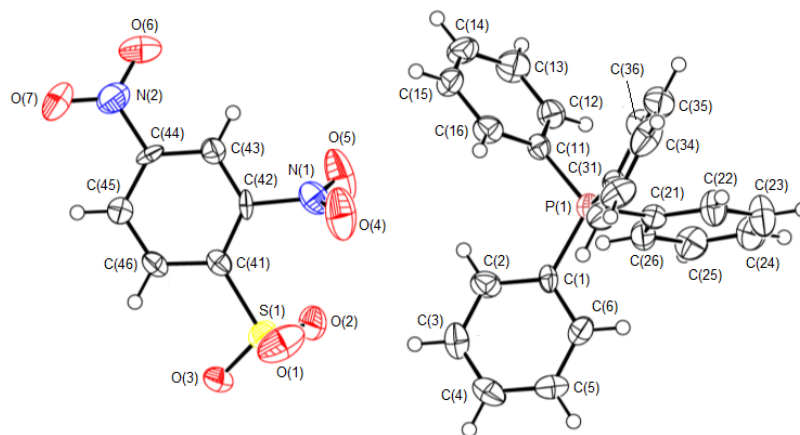


Рис. 6. Строение соединения **21**

Валентные углы CPC в катионах комплекса **21** изменяются в интервалах 106,31(19)–110,54(19)°, расстояния P–C равны 1,783(4)–1,801(4) Å. Известно, что ИК-спектры сульфоновых кислот содержат характерные полосы поглощения: 1260–1150 см⁻¹ (сильная полоса) и 1080–1010 см⁻¹ (полоса средней интенсивности), которые относят к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфонатной группы SO₃ [14]. Отмечено, что первая из этих полос обычно расщепляется, а положение полосы в интервале 1080–1010 см⁻¹ практически не зависит от строения кислоты. ИК-спектр комплекса **21** также содержит характерные для сульфогрупп полосы поглощения: 1250 см⁻¹, 1109 см⁻¹ и 1026 см⁻¹. Очевидно, что смещение последней

Химия элементоорганических соединений

полосы в сторону меньших частот предполагает удлинение связей S=O и выравнивание трех связей в группе SO₃, что и наблюдается в аренсульфонатном анионе [длины связей S–O составляют 1,443(3), 1,444(3), 1,451(3) Å]. Отметим, что подобное распределение электронной плотности наблюдается и в анионе 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы, длины связей S–O в котором равны 1,383(14), 1,440(11), 1,450(2) Å [15]. На ионный характер связи в аренсульфонате тетрафенилфосфония **21** указывает его реакция с иодистым калием в водном растворе, приводящая к немедленному образованию иодида тетрафенилфосфония, осаждаемого в виде рыхлого бесцветного осадка.



Аналогично синтезирован гидрат 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилфосфора (**22**) [16], геометрические параметры которого (тетраэдрические катионы (связи P–C 1,785(8)–1,815(7) Å; углы CPC 107,1(4)–113,3(4)°) и аренсульфонатные анионы (связи S–O 1,431(6)–1,457(7) Å; углы OSO 112,3(4)–114,2(4)°) весьма близки к наблюдаемым в **18–21**. Молекулы воды в кристаллогидрате **22** посредством межмолекулярных водородных связей O···H связывают катионы и анионы в пространственную сетку.

2. Синтез и строение ионных комплексов металлов с катионами тетраорганилфосфония

Вопросы синтеза и особенностей строения комплексов металлов с катионами тетраорганилфосфония наряду с работами отечественных и иностранных авторов, подробно изучены В.С. Сенчуриным в докторской диссертации [17] и другими учениками В.В. Шарутина.

Так, комплекс висмута с анионом $[\text{BiI}_5]^{2-}$ получен взаимодействием раствора иодида метилтрифенилфосфония с BiI_3 (2:1 мольн.) в ацетоне (**23**) [18]. Анионы $[\text{BiI}_5]^{2-}$ комплекса **23** имеют практически неискаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию (Bi–I_{акс} 3,048 Å, Bi–I_{экв} 3,003 Å, IBiI – 180, 120 и 90°) (рис. 7).

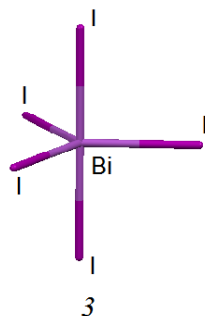
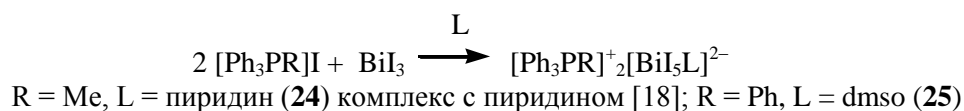


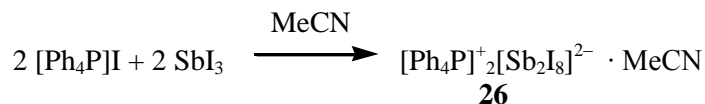
Рис. 7. Строение аниона комплекса **23**

Два комплекса с анионом $[\text{BiI}_5\text{L}]^{2-}$ получены по сходной методике, отличие заключалось в используемом растворителе:



Атомы висмута в анионе дополнительно координируются атомом азота молекулы пиридина (Bi–N 2,628 Å) в **24** или кислорода диметилсульфоксида (ДМСО) (Bi–O 2,533 Å) в **25**. Геометрия анионов в **24** и **25** искаженно-октаэдрическая: *транс*-углы 169,03–173,87° и 166,36–178,72°; *цис*-углы 84,32–97,41° и 82,35–99,78° соответственно.

Комплекс $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-} \cdot \text{MeCN}$ (**26**) выделен с количественным выходом в реакции иодида тетрафенилфосфония с SbI_3 в ацетонитриле [20]:



По данным РСА, анионы $[\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-}$ состоят из двух фрагментов SbI_3 , связанных двумя мостиковыми атомами иода (рис. 8). Атомы сурьмы находятся в квадратно-пирамидальной координации. Длины связей $\text{Sb}-\text{I}_\tau$ 2,770–2,883 Å короче мостиковых $\text{Sb}-\text{I}-\mu_2$ 3,187–3,353 Å; *транс*- и *цис*-углы ISbI изменяются в интервалах 164,43–168,23° и 82,56–95,52° соответственно. Расстояния $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ph}}$ (3,431–3,583 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и углерода (3,76 Å), на основании чего авторами сделан вывод о том, что не связанная электронная пара атома сурьмы стереохимически неактивна, а координационный полиэдр атома сурьмы дополнен координацией фенильного кольца.

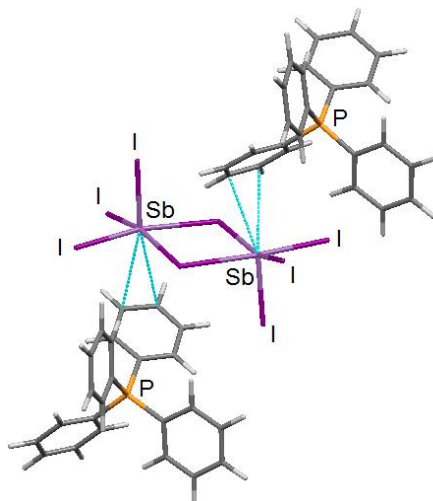
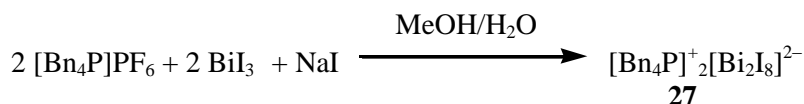


Рис. 8. Строение комплекса 26

Комплекс висмута подобного строения, в анионе которого наблюдается координация тетрабензилфосфониевых катионов на атомы висмута, получен с выходом 70 % путем последовательного добавления эквимольных количеств NaI и $[\text{Bn}_4\text{P}]\text{PF}_6$ (Bn – бензил) к BiI_3 в метаноле [21]:



В centrosymmetric анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$ ($\text{Bi}-\text{I}_\tau$ 2,835–2,968 Å; $\text{Bi}-\text{I}-\mu_2$ 3,162, 3,322 Å; *транс*- IBiI 167,96, 171,37°, *цис*- IBiI 85,93–97,31°) расстояния $\text{Bi}-\text{C}_{\text{Bn}}$ между атомом висмута и фенильными кольцами бензильных лигандов 3,609–3,722 Å также меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и углерода (3,77 Å).

Комплексы с координированными молекулами тетрагидрофурана (ТГФ) и ДМСО получены при проведении реакций в соответствующем растворителе. Так, замена в реакции метанола на ТГФ приводит к образованию кристаллов оранжевого цвета комплекса $[\text{Bn}_4\text{P}]_2^+ \text{trans}-[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF}-\text{O})_2]^{2-}$ (**28**) [21], а взаимодействием иодидов алкилтрифенилфосфония (алкил = *n*-пропил, *изо*-бутил, *n*-бутил, *n*-амил) с BiI_3 в ДМСО (1:1 мольн.) получено четыре комплекса с алкилтрифенилфосфониевыми катионами и анионами *транс*- $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO}-\text{O})_2]^{2-}$ – $[\text{Ph}_3\text{PAlk}]_2^+ \text{trans}-[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO}-\text{O})_2]^{2-}$ Alk = *n*-Pr (**29**), *i*-Bu (**30**), *n*-Bu (**31**), *n*-Am (**32**) [22]. В centrosymmetric анионах $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$ атомы висмута связаны двумя мостиковыми атомами иода $\text{Bi}-\text{I}-\mu_2$ 3,231–3,244 Å **28**, 3,156–3,316 Å **29–32**; терминальные связи короче $\text{Bi}-\text{I}_\tau$ 2,924–2,965 Å **28**, 2,921–3,005 Å **29–32**). Связь $\text{Bi}-\text{O}$ в **28** (2,638 Å) менее прочная, чем в **29–32** (2,430–2,544 Å), что объясняется большей донорной способностью ДМСО по сравнению с ТГФ.

Комплексы $[\text{Ph}_4\text{P}]_3^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**33**) и $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (**34**) получены взаимодействием соответствующего фосфониевого иодида с BiI_3 в дихлорметане [23] и ацетоне [24] соответственно. В биядерных анионах $[\text{E}_2\text{I}_9]^{3-}$ координация атомов сурьмы и висмута октаэдрическая, фрагменты EI_3 связаны друг с другом тремя мостиковыми атомами иода (рис. 9). Диапазон длин связей $\text{E}-\text{I}_\tau$ 2,871–2,963 Å (Sb); 2,89–3,05 Å (Bi); мостиковые связи $\text{E}-\text{I}-\mu_2$ 3,150–3,271 Å (Sb); 3,15–3,39 Å (Bi) короче терминальных.

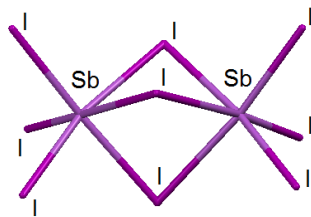


Рис. 9. Строение аниона комплекса 33

В реакциях иодидов алкилтрифенилфосфония с BiI_3 , проведенных в одинаковых условиях (2:1 мольн., ацетон), после испарения растворителей образовывались кристаллы темно-красного цвета комплексов с анионами $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ (Alk = *i*-Pr (**36**), Me (**37**)) [25]. Анионы в комплексах **35** и **36**, по данным РСА, имели линейное строение (рис. 10), атомы Sb и Bi имеют искаженную октаэдрическую координацию, каждый концевой фрагмент EI_3 (Sb-I_T 2,784–2,879 Å; Bi-I_T 2,838–2,899 Å) связан с центральным атомом тремя мостиковыми атомами иода (Sb-I_{μ_2} 3,171–3,433 Å; Bi-I_{μ_2} 3,341–3,481 Å), при этом связи центральных атомов сурьмы и висмута с мостиковыми атомами иода короче (Sb-I_{μ_2} 2,950–3,104 Å; Bi-I_{μ_2} 3,054–3,084 Å).

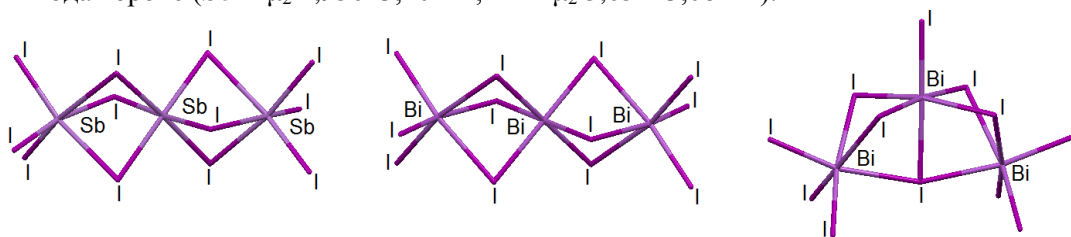
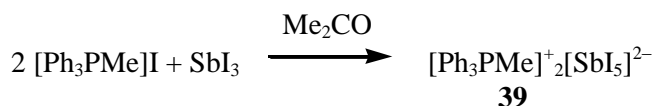


Рис. 10. Строение анионов комплексов 35, 36, 37

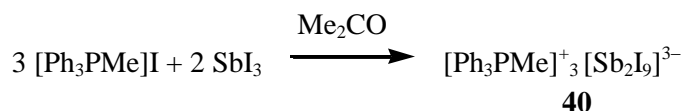
Комплекс $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ **37** содержит анион иного структурного типа (рис. 10), в котором атом иода является μ_3 -дентатным для атомов висмута. Расстояния Bi-I_T , Bi-I_{μ_2} и Bi-I_{μ_3} составляют 2,883–2,915, 3,011–3,426 и 3,309–3,360 Å соответственно. По мнению авторов, строение анионов в комплексах **35–37** зависит от длины алкильного заместителя в алкилтрифенилфосфониевом катионе. Следует отметить, что к настоящему времени установлена структура лишь одного комплекса с трехъядерным анионом, в составе которого есть μ_3 -атом I – $[\text{n-Bu}_3\text{NMe}]^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ (**38**) [26]. Его получали более сложным способом – нагреванием при температуре 473 К в течение 48 ч смеси BiI_3 , KI, I_2 и $[\text{n-Bu}_3\text{NMe}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ в вакуумированной ампуле.

Влияние мольного соотношения реагентов на строение сурьмасодержащих анионов изучено в реакциях иодида метилтрифенилфосфония с трииодидом сурьмы в ацетоне. Проведение реакции между иодидом метилтрифенилфосфония и трииодидом сурьмы (2:1 мольн., 20 °С) привело к образованию комплекса (**39**) с моноядерным анионом $[\text{SbI}_5]^{2-}$ [27]:

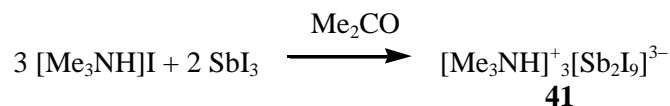


При перемешивании реакционной смеси красно-коричневые кристаллы иодида сурьмы растворялись, при этом окраска раствора изменялась на красно-оранжевую, после испарения растворителя наблюдалось образование продукта присоединения **39**. Ранее по аналогичной методике был получен комплекс висмута $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+_2[\text{BiI}_5]^{2-}$ [18], в котором анион $[\text{BiI}_5]^{2-}$ имел идеальную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, а в ДМСО реакция между иодидом тетрафенилфосфония и трииодидом висмута (2:1 мольн.) сопровождалась образованием комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{BiI}_5(\text{dmsO-S})]^{2-}$ (**25**), в анионе которого атом висмута гексакоординирован и одно из мест в координационной сфере занято молекулой растворителя [28].

Изменение мольного соотношения в реакции иодида метилтрифенилфосфония с трииодидом сурьмы на 3:2 приводит к образованию комплекса с биядерным анионом $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$:



Аммониевый комплекс с анионом аналогичного строения образуется в реакции иодида три-метиламмония с иодидом сурьмы (3:2 мольн.) [29]:



В биядерных анионах $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ **40** (рис. 11) и **41** атомы сурьмы имеют октаэдрическую координацию, фрагменты SbI_3 ($\text{Sb}-\text{I}_T$ 2,8485(4)–2,9369(4) Å (**40**); 2,8292(5)–2,8893(5) Å (**41**) имеют различную конформацию относительно друг друга: в **40** она заслоненная, а в **41** – заторможенная; пары расстояний между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода ($\text{Sb}-\text{I}_M$ 3,1023(4)–3,2771(4) Å **40**; 3,1904(5), 3,3745(5) Å **41** неэквивалентны.

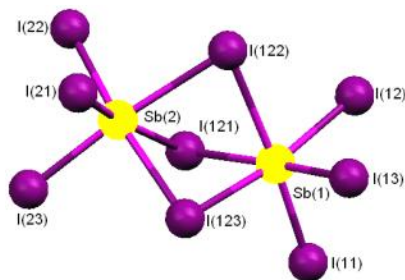
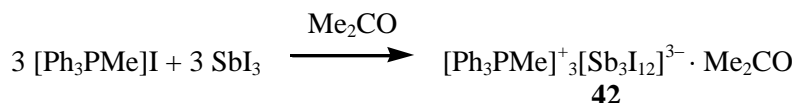


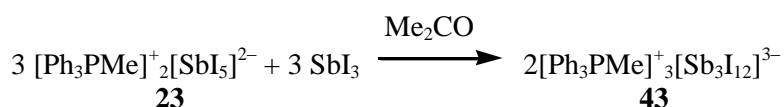
Рис. 11. Строение аниона комплекса **40**

Взаимодействие эквимольных количеств иодида метилтрифенилфосфония с иодидом сурьмы в ацетоне приводит к образованию сольватного комплекса (**42**) с анионом $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$:



Установлено, что дальнейшее увеличение концентрации трииодида сурьмы в реакционной смеси ($[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{I} : \text{SbI}_3$ 1:1, 1:1,5, 1:2 и 1:3) не сопровождается изменением строения аниона, во всех случаях образуются комплексы с анионами $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$.

Комплекс с анионом аналогичного строения, но не содержащий сольватной молекулы растворителя, можно получить путем растворения комплекса **23** в ацетоне с последующим добавлением эквивалентного количества трииодида сурьмы:



Геометрические параметры анионов комплексов **42** и **43** близки между собой, присутствие сольватных молекул ацетона в кристалле комплекса **42** не оказывает существенного влияния на значения длин связей и валентных углов в катионах и анионах. Атомы сурьмы в анионе $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ имеют искажённую октаэдрическую координацию (рис. 12).

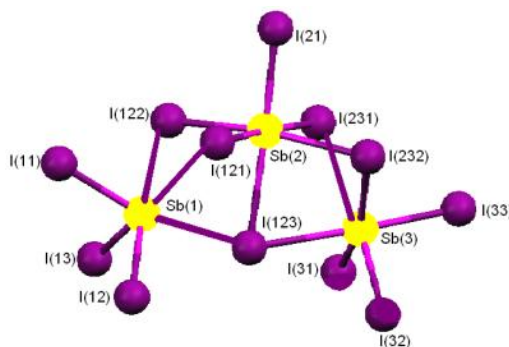


Рис. 12. Строение аниона комплекса **42**

Химия элементоорганических соединений

Расстояния Sb–I для терминальных атомов иода равны 2,7953(9)–2,8495(12) Å, для μ_2 – 2,9385(9)–3,4118(8) Å и 3,2136(9)–3,3180(9) Å – для μ_3 -I(123); углы *цис*-ISbI лежат в интервале 75,15(2)–102,28(3)°, *транс*-ISbI – 161,25(3)–178,031(15)°. Средние длины связей Sb–I меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и иода (4,04 Å), при этом увеличение координационного числа атома иода сопровождается увеличением среднего значения длины связи, что согласуется с теорией. Среди межионных контактов примечательно взаимодействие I...I 3,9192(9) Å (удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома иода составляет 3,96 Å), связывающие анионы в цепочки ориентированные вдоль оси *c* (рис. 13). Тесных контактов с участием потенциальных координирующих центров молекул ацетона в кристалле **42** не наблюдается. Следует отметить, что в литературе ранее не были описаны анионы $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, содержащие μ_3 -мостиковые атомы иода.

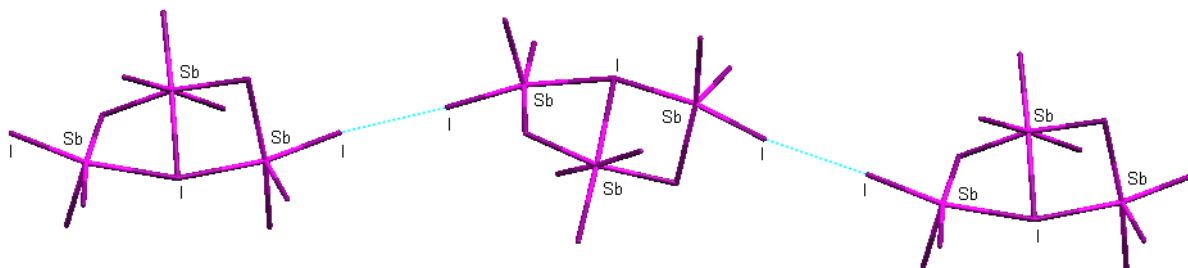
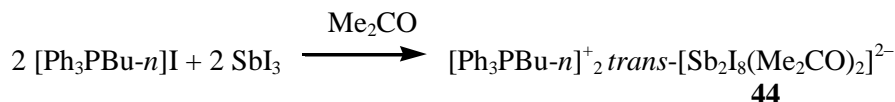


Рис. 13. Цепочка ионов $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ в кристалле **42**

Таким образом, увеличение концентрации трииодида сурьмы в реакционной смеси приводит к усложнению аниона и уменьшению содержания иода в нём.

Взаимодействие иодида *n*-бутилтрифенилфосфония с иодидом сурьмы приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_3\text{PBu-}n]^+_2 \text{trans-}[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$ (**44**), содержащего, в отличие от трехъядерного аниона комплекса с метилтрифенилфосфониевым катионом, в своем составе биядерные анионы, в которых две молекулы ацетона координируются на атомы сурьмы посредством атомов кислорода [17]:



В centrosymmetric анионе комплекса **44** октаэдрические атомы сурьмы попарно связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода (Sb–I μ_2 3,0901(7) и 3,3005(8) Å), почти копланарными с четырьмя терминальными атомами иода (Sb–I $_T$ 2,8504(7) и 2,9683(6) Å) (рис. 14).

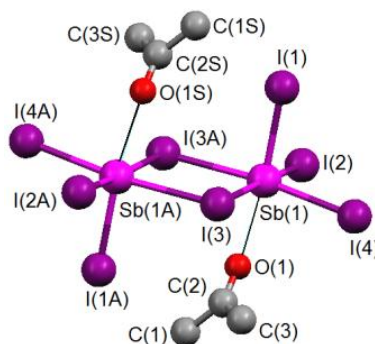
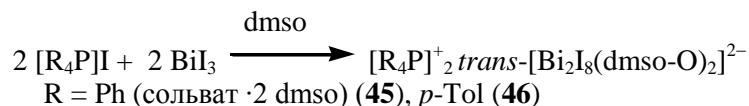


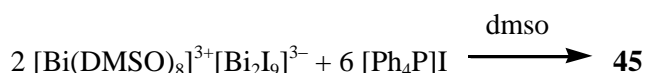
Рис. 14. Строение аниона комплекса **44**

Атом Sb(1) отклоняется на 0,110 Å от экваториальной плоскости атомов I(3), I(3A), I(2), I(4) к атому I(1). Расстояние Sb–O в **44** равно 2,790(6) Å. Центральный четырехчленный цикл Sb $_2$ I $_2$ имеет конфигурацию искаженного квадрата (углы SbI $_m$ Sb и I $_m$ SbI $_m$ составляют 93,23(2) и 86,77(2)° соответственно), углы ISbI равны 94,95(2)°. Диагональные углы O(1)Sb(1)I(1), I(3A)Sb(1)I(4), I(2)Sb(1)I(3) соответственно равны 170,48(1), 171,65(2) и 176,43(2)°.

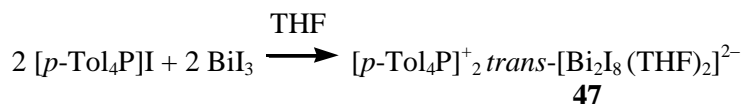
Установлено, что продуктами реакций иодидов тетрафенил- и тетра-*n*-толилфосфония с трииодидом висмута в ДМСО, независимо от мольного соотношения реагентов (2:1, 1:1, 1:2), образуются ионные комплексы с анионом $trans-[Bi_2I_8(dmsO-O)_2]^{2-}$, при этом тетрафенилфосфониевый комплекс представляет собой сольват, содержащий в кристаллической ячейке две молекулы растворителя [30, 31]:



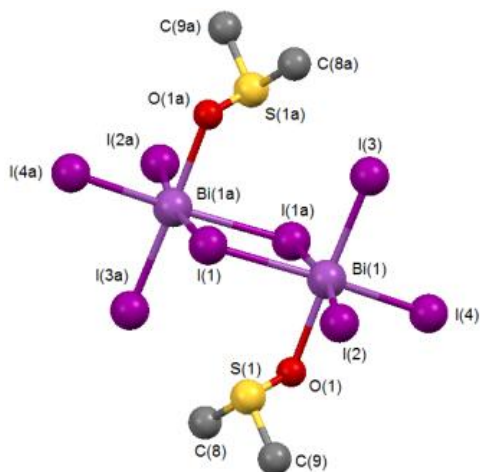
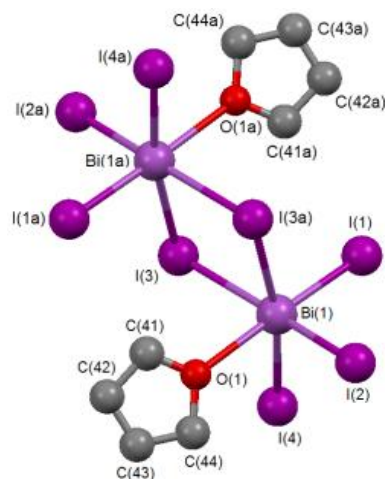
Известно, что растворение трииодида висмута в ДМСО приводит к образованию комплекса $[Bi(dmsO)_8]^{3+}[Bi_2I_9]^{3-}$ [32]. Установлено, что данный комплекс реагирует с иодидом тетрафенилфосфония (1:3 мольн.) в ДМСО с образованием оранжевых кристаллов комплекса **45**:



Замена ДМСО на тетрагидрофуран в реакциях иодидов тетра-*n*-толилфосфония и -стибония с BiI_3 (1:1 мольн.) не влияет на направление реакции. Продуктами в этом случае являются соединения с анионами $trans-[Bi_2I_8(THF-O)_2]^{2-}$, в которых *транс*-ориентированные молекулы растворителя координируются на атомы висмута посредством атомов кислорода [33]:



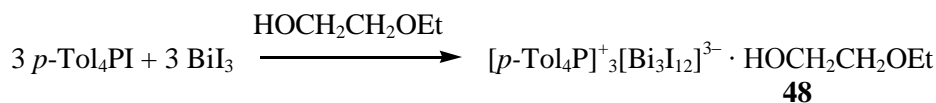
Строение комплексов **45–47** доказано методом РСА. В тетраэдрических катионах углы СРС близки к теоретическому значению (рис. 15, 16). Атомы висмута в centrosymmetric анионах **45–47** имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы BiI лежат в интервале $79,448(6)–96,013(7)^\circ$ **45**, $81,59(2)–98,39(3)^\circ$ **46**, $89,49(2)–95,34(1)^\circ$ **47**, *транс*-углы BiI и $OViI$ составляют $174,684(6)$, $166,280(6)$, $173,23(5)^\circ$ **45**, $169,05(2)$, $170,24(2)$, $177,98(14)^\circ$ **46**, $169,62(2)$, $170,88(2)$, $176,70(13)^\circ$ **47**.

Рис. 15. Строение аниона комплекса **46**Рис. 16. Строение аниона комплекса **47**

Атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода ($Bi-I_{\mu 2}$ $3,2209(2)$, $3,3402(2)$ Å **45**; $3,1372(6)$, $3,1964(6)$ Å **46**; $3,1888(4)$, $3,2446(5)$ Å **47**, которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода ($Bi-I_{\tau}$ $2,9211(2)$, $2,9515(2)$ Å **45**; $2,9347(7)$, $2,9808(7)$ Å **46** $2,9260(5)$, $2,9269(6)$ Å **47**). Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода ($Bi-I_{\tau}$ $2,9511(2)$ Å **45**; $2,9347(7)$ Å **46**; $2,8967(5)$ Å **47**) и молекула *n*-донорного лиганда ($Bi-O$ $2,5578(19)$ Å **45**; $2,577(5)$ Å **46**; $2,752(5)$ Å **47**). Связи $Bi-O$ в анионах **47** менее прочные, чем аналогичные в комплексах **45**, **46**, что обусловлено большей *n*-донорной способностью ДМСО.

Химия элементоорганических соединений

Проведение реакции в 2-этоксипропанол, независимо от мольного соотношения (2:1, 1:1, 1:2), приводит к образованию сольватного комплекса **48** с линейными анионами $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ [34]:



По данным РСА, атомы фосфора катионов имеют слабоискаженную тетраэдрическую координацию. Углы СРС изменяются в интервалах $107,3(3)$ – $113,4(4)^\circ$, длины связей Р–С ($1,761(9)$ – $1,815(7)$ Å) близки к суммам ковалентных радиусов фосфора, углерода (1,88 Å). В трехъядерных centrosymmetric анионах $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ (рис. 17) концевые фрагменты BiI_3 (Bi-I $2,8714(5)$ – $2,9181(5)$ Å (**48**) связаны с центральным атомом висмута посредством шести μ_2 -мостиковых атомов иода ($\text{Bi-I-}\mu_2$ $3,0454(6)$ – $3,3891(6)$ Å).

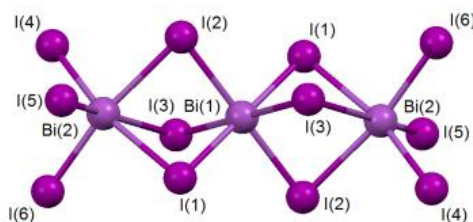
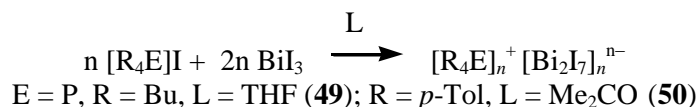


Рис. 17. Строение аниона комплекса **48**

Структурная организация в кристалле **48** обусловлена взаимодействиями типа $\text{H}\cdots\text{I}$. Мостиковые μ_2 -атомы иода связаны с атомами водорода фосфониевых катионов (2,86 Å), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и иода – 3,08 Å.

Наиболее интересные результаты были получены при проведении реакций иодидов тетраорганилфосфония с BiI_3 в тетрагидрофуране и ацетоне, при мольном соотношении 1:2. В этом случае наблюдалось образование комплексов с анионами полимерного строения [31]:



Полиядерный анион комплекса **49** имеет строение типа «I», а анионы комплекса **50** относятся к новому типу, в котором субъединицы связываются только посредством μ_2 -мостиковых атомов иода, μ_3 -атомы иода отсутствуют. В анионах комплексов **49**, **50** координационное число атомов висмута равно 6, значения *цис*- и *транс*-углов IBiI изменяются в интервалах $82,482(11)$ – $97,978(14)^\circ$; $169,535(12)$ – $171,288(14)^\circ$ **49**, $78,139(12)$ – $98,678(19)^\circ$; $167,600(16)$ – $173,488(19)^\circ$ **50**. Структурной единицей во всех анионах является фрагмент $[\text{Bi}_2\text{I}_7]^-$. Однако тип связывания этих фрагментов друг с другом отличается. Так, для аниона **49** наблюдается более плотная упаковка, что можно объяснить меньшим объемом тетрабутилфосфониевого катиона по сравнению с тетра-*n*-толилфосфониевым в **50**. Субъединицы $[\text{Bi}_2\text{I}_7]^-$ в **49** связываются друг с другом посредством двух μ_2 -атомов I(2) (Bi-I $3,0174(5)$, $3,2318(5)$ Å). Образующиеся димеры $[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ наслаиваются друг на друга, соединяясь как с помощью $\text{Bi-I}(6)\text{-}\mu_2$, так и посредством $\text{Bi-I}(3)\text{-}\mu_3$ связей (Bi-I $3,3663(5)$ и $3,4047(5)$ Å соответственно) (рис. 18):

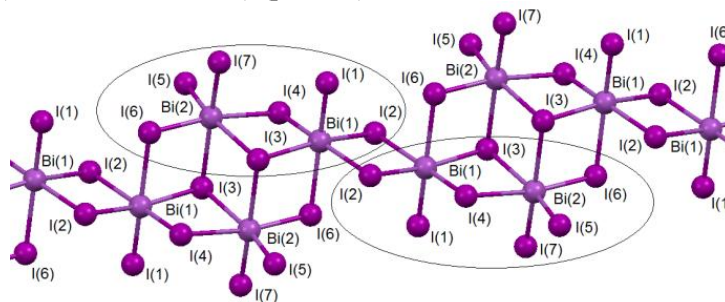


Рис. 18. Фрагмент полиядерного аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n^{n-}$ комплекса **49**

В анионах комплекса **50** субъединицы $[\text{Bi}_2\text{I}_7]^-$ связываются в димеры посредством μ_2 -мостиковых атомов иода I(6) аналогично анионам комплекса **49**, однако для димеров $[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ наблюдается менее плотная упаковка (рис. 19), при которой они связываются друг с другом посредством только μ_2 -мостиковых атомов I(1) (Bi–I(1) 3,0038(5), 3,2546(5) **50**). Необходимо отметить, что полиядерные анионы комплекса **50** относятся к новому, неизвестному ранее, структурному типу (рис. 19).

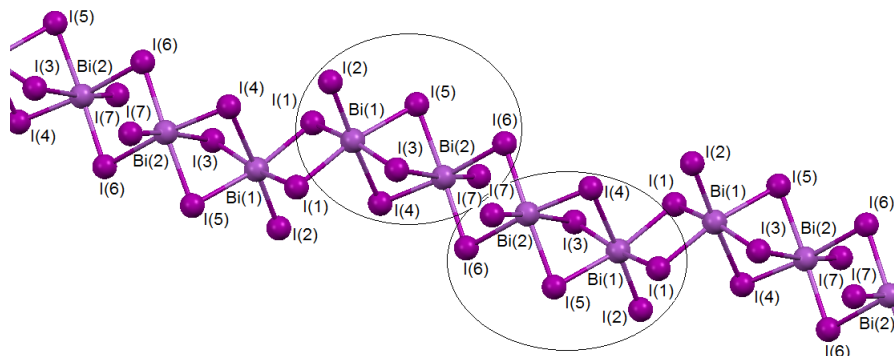


Рис. 19. Фрагмент полиядерного аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n^-$ комплекса **50**

Галогенсодержащие комплексы серебра имеют разнообразное строение и могут содержать в своем составе моно-, би-, три-, олиго- и полиядерные анионы. Установлено, что продуктом взаимодействия бромида *цикло*-пропилтрифенилфосфония с бромидом серебра (2:1 мольн.) являются неокрашенные, устойчивые на воздухе кристаллы комплекса с моноядерным анионом $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ (рис. 20) [34]:

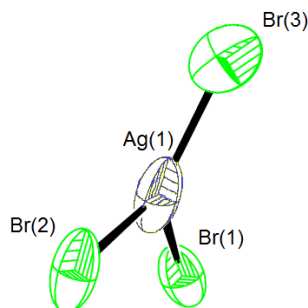
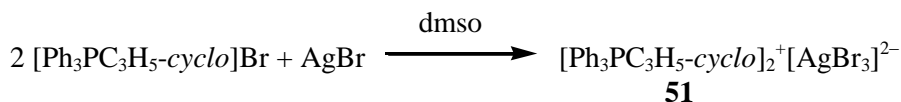
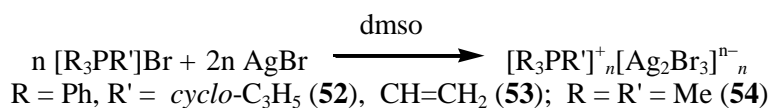


Рис. 20. Строение аниона комплекса **51**

Анион $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ является практически плоским, атом серебра выходит из плоскости, проходящей через атомы брома на 0,076 Å. Углы BrAgBr отличаются друг от друга – 114,31(3), 119,66(3), 125,77(4)°, длина связей Ag–Br варьируется в интервале 2,5542(13)–2,6064(9) Å.

Аналогичная реакция бромида *цикло*-пропилтрифенилфосфония с бромидом серебра в мольном соотношении 1:2, также как и реакции с участием бромидов тетраметил- и винилтрифенилфосфония с AgBr (1:2 мольн.) приводит к образованию комплексов с полиядерными анионами $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{n-}$ [34, 35]:



В полимерных анионах структурные фрагменты Ag_2Br_3 «сшиваются» друг с другом посредством одного μ_4 -Br(2) и двух μ_2 -Br(1) и Br(3) мостиковых атомов (рис. 21).

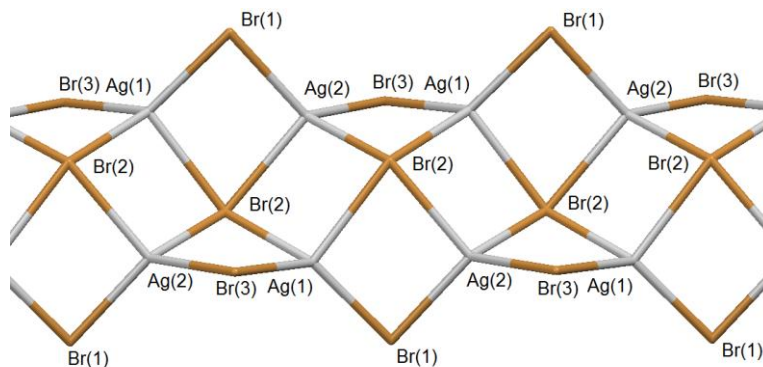
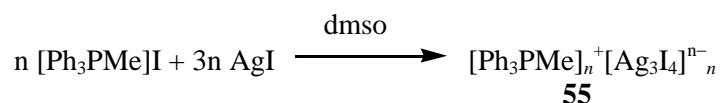


Рис. 21. Фрагмент полиядерного аниона $[Ag_2Br_3]^{n-}$ 52

Атомы серебра четырехкоординированы, углы $BrAgBr$ изменяются в интервалах $94,43(2)–130,17(3)^\circ$ 52, $96,844(18)–130,56(2)^\circ$ 53 и $98,57(2)–123,10(4)^\circ$ 54, что свидетельствует о сильном искажении тетраэдрической координации. Длины связей $Ag–Br-\mu_2$ $2,6292(7)–2,6800(7)$ 52, $2,6245(6)–2,7064(6)$ 53, $2,6243(8)–2,6416(8)$ Å 54 значительно короче $Ag–Br-\mu_4$ $2,7855(7)–2,8964(7)$ 52, $2,7676(6)–2,8785(6)$ 53, $2,8081(7)–2,8207(7)$ 54 Å.

Таким образом, дизайн аниона комплекса, образующегося в реакциях бромида циклопропилтрифенилфосфония с бромидом серебра (2:1 и 1:2 мольн.) в ДМСО, определяется мольным соотношением реагентов. Однако взаимодействие иодида метилтрифенилфосфония с иодидом серебра, независимо от мольного соотношения реагентов (1:1, 1:2, 1:3), протекает с образованием комплекса с анионом полимерного строения $[Ph_3PMe]^+_n[Ag_3I_4]^{n-}$ [36]:



По данным PCA (рис. 22), в полимерном анионе атомы серебра лежат в одной плоскости (выход атомов из средней плоскости составляет $0,087–0,089$ Å).

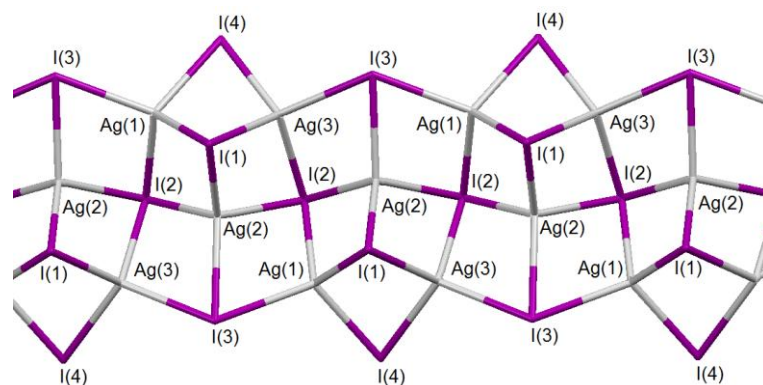


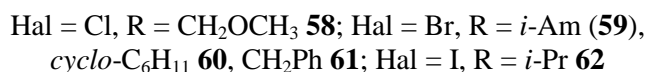
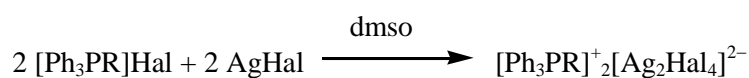
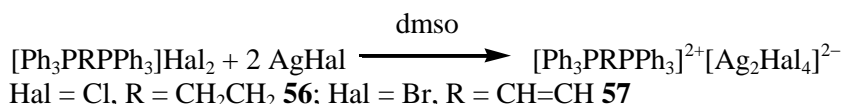
Рис. 22. Фрагмент полиядерного аниона $[Ag_3I_4]^{n-}$ 55

Углы $IaGI$ при атомах $Ag(1)$, $Ag(2)$, $Ag(3)$ изменяются в интервалах $100,74(2)–114,13(2)$, $91,16(2)–118,43(2)$, $100,68(2)–112,92(2)^\circ$ соответственно, что свидетельствует о большем искажении тетраэдрической координации атома $Ag(2)$. Увеличение координационного числа приводит к увеличению длин связей $Ag–I$, атомы иода выполняют различные структурные функции: $I(4)$ является μ_2 -мостиковым, длины связей $Ag–I(4)$ составляют $2,8007(7)$, $2,8229(6)$ Å; $I(1)$ и $I(3)$ μ_3 -мостиковыми: $Ag–I(1)$ $2,8135(7)–2,9434(7)$ Å, $Ag–I(3)$ $2,8337(6)–2,8816(6)$ Å; $I(2)$ – μ_4 -мостиковым $2,9197(7)–2,9501(7)$ Å.

Известно, что реакция иодида метилтрифенилфосфония с иодистым серебром в ацетонитриле при мольном соотношении 2:1 приводит к образованию комплекса $[Ph_3MeP]^{+}_2[AgI_3]^{2-}$ [37]. В работе [38] авторы объяснили формирование полиядерного аниона в реакции иодида серебра с

йодидом тетрафенилфосфония при смене растворителя с ацетонитрила на ДМФА лучшей растворимостью реагентов в последнем, что приводит к повышению концентрации иодид-ионов в растворе и соответственно в кристаллической фазе. Вероятно, образование полиядерного аниона **55** можно объяснить как мольным соотношением реагентов, так и ролью растворителя. В случае ДМСО, обладающего более высокой по сравнению с ацетонитрилом растворяющей способностью, концентрация иодид-ионов в растворе увеличивается, что и благоприятствует формированию полимерного аниона.

Ряд ионных комплексов серебра (**56–62**) с биядерными галогенсодержащими анионами $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I) получен в результате взаимодействия галогенидов серебра с двузарядными (2:1 мольн.) или однозарядными (1:1 мольн.) фосфониевыми солями в растворе ДМСО [35, 36, 39]:



Строение всех соединений установлено методом РСА. Атомы фосфора в катионах имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию. В анионах $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$ трехкоординированные атомы серебра связаны друг с другом посредством двух мостиковых атомов брома, образуя ромб Ag_2Hal_2 (рис. 23):

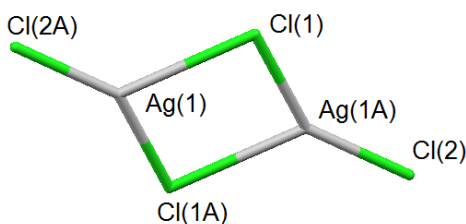
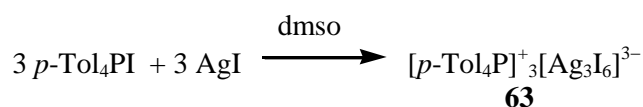


Рис. 23. Строение аниона комплекса **58**

Во всех анионах тригональная координация атомов серебра искажена, что объясняется ассоциацией фрагментов AgHal_3 Hal = Cl, Br, I в димер. Мостиковые связи Ag–Hal неравнозначны, наибольшее различие (0,3705 Å) наблюдается для **58**, что приводит к сильному искажению координации атомов серебра в анионе (отклонение от теоретического значения достигает 28°). Терминальные связи Ag–Hal для всех анионов короче мостиковых.

Помимо моно-, би-, и полиядерных анионов в растворе ДМСО возможно формирование анионов иного структурного типа. Так, продуктом реакции эквимольных количеств иодида тетра-*p*-толилфосфония и иодида серебра является комплекс (**63**) с трехъядерным анионом $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ [40]:



По данным РСА, терминальные атомы серебра в анионе $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ трехкоординированы (Ag–I 2,653(2)–2,8032(12) Å), центральный атом Ag(2) связан с концевыми Ag(1) и Ag(3) посредством четырех μ_2 -мостиковых атомов иода и имеет координационное число 4 (Ag_{центр}–I- μ_2 2,9014(14)–2,9049(15) Å) (рис. 24).

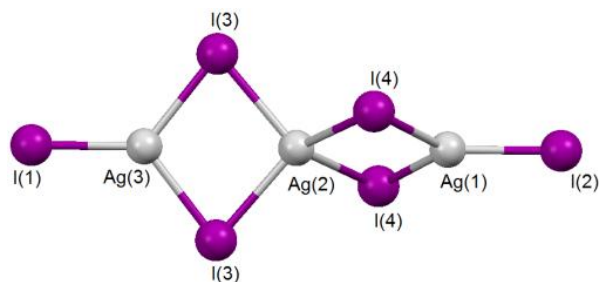
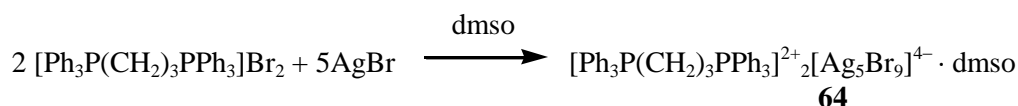


Рис. 24. Строение аниона комплекса 63

Угол между плоскостями двух ромбических фрагментов Ag_2I_2 ($\text{AgIAg } 77,60(4)^\circ$), связанных друг с другом через центральный атом серебра, составляет $59,53^\circ$.

В реакции дибромиды триметиленбис(трифенилфосфония) с бромидом серебра в ДМСО, независимо от мольного соотношения реагентов, образуется сольват $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]_2^{2+}[\text{Ag}_5\text{Br}_9]^{4-} \cdot \text{dmsO}$ (**64**) [39]:



По данным РСА, в пентаядерном анионе четырехкоординированные атомы серебра связаны друг с другом посредством терминальных, а также μ_2 - и μ_4 -мостиковых атомов брома (рис. 25).

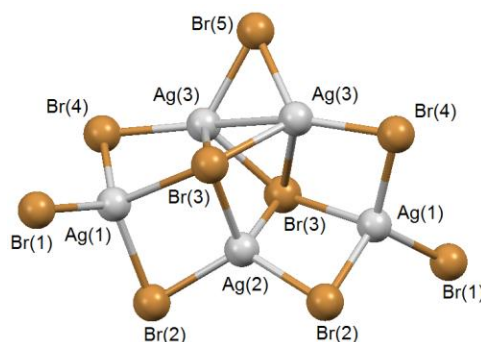
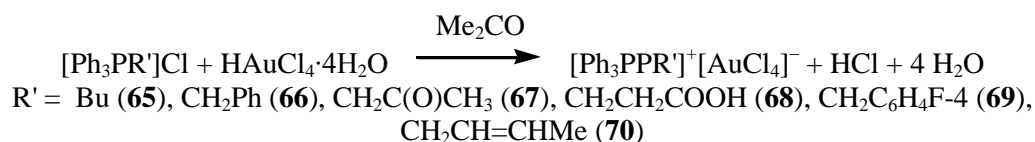


Рис. 25. Строение аниона комплекса 64

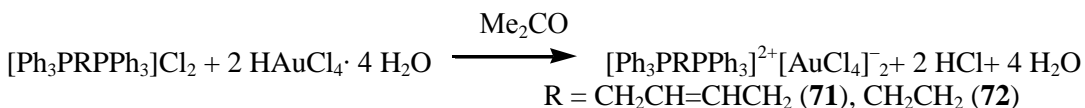
Центральной частью аниона является группа атомов Ag_3Br_3 , слева и справа от которой расположены фрагменты AgBr_3 , в которых присутствуют как мостиковые атомы Br(2,4) (расстояния $\text{Ag}-\text{Br}-\mu_2$ 2,5462(13)–2,7474(13) Å), так и терминальные Br(1) ($\text{Ag}-\text{Br}$ 2,5894(14) Å) атомы. Длины связей $\text{Ag}-\text{Br}$ с четырехкоординированным μ_4 -Br(3) атомом брома имеют максимальные значения и варьируются в интервале 2,6980(13)–2,9355(13) Å.

Таким образом, на примере взаимодействия галогенидов фосфония с галогенидами серебра показано, что дизайн Ag_nHal_m -содержащего аниона определяется как природой исходной фосфониевой соли и растворителя, так и мольным соотношением реагентов, при этом в ДМСО чаще всего наблюдается образование комплексных соединений с анионами $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$.

Структурно охарактеризованные комплексы золота содержат в основном анионы $[\text{AuCl}_4]^-$ и реже $[\text{AuBr}_4]^-$. Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств хлоридов тетраорганилфосфония с тетрагидратом тетрахлорозолотоводородной кислоты в ацетоне сопровождается образованием, после испарения растворителя, устойчивых на воздухе кристаллов желтого цвета [41–44]:



Сходным образом с тетрахлорозолотоводородной кислотой реагируют фосфониевые соли с двувалентными катионами (2:1 мольн.) [44, 45]:



Структура всех продуктов установлена методом РСА. Атомы золота в плоскоквадратных моноядерных анионах четырехкоординированы, валентные углы *цис*-ClAuCl близки к 90° *транс*-ClAuCl к 180.0°, длины связей Au–Cl меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и хлора (2,35 Å) и изменяются в интервалах 2,2598(14)–2,293(2) Å (рис. 26):

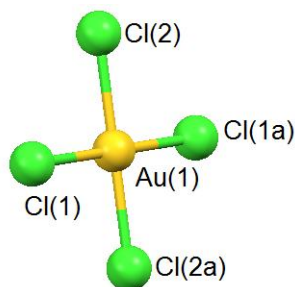
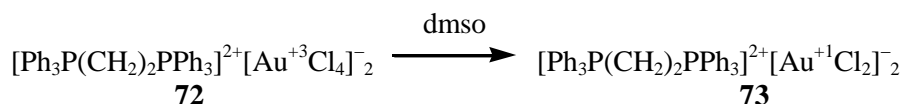


Рис. 26. Строение аниона комплекса **70**

Известно, что катион Au³⁺ является сильным окислителем (стандартный потенциал восстановительного процесса E⁰ Au³⁺/Au⁺ = 1.401 В [46]) и в окислительно-восстановительных реакциях восстанавливается до Au⁺ или Au⁰. В свою очередь ДМСО легко окисляется до диметилсульфона, поэтому растворение тетрахлороауратного комплекса в ДМСО может сопровождаться окислительно-восстановительной реакцией. Действительно, растворение **72** в ДМСО приводит после удаления растворителя к образованию устойчивых неокрашенных кристаллов комплекса **73** [45]:



По данным РСА, два кристаллографически независимых аниона комплекса **73** (рис. 27) имеют линейное строение (углы ClAuCl 177,46(4) и 178,96(4)°). Длины связей Au–Cl 2,238(1)–2,256(1) Å, короче таковых в сравнении с анионами [AuCl₄][–].

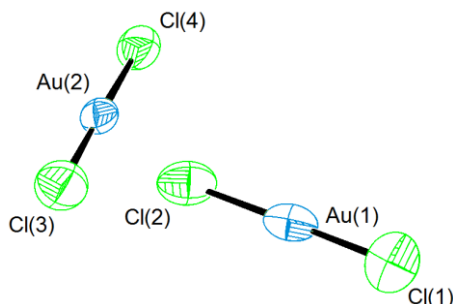
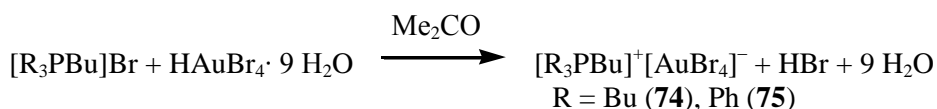


Рис. 27. Строение анионов комплекса **73**

Комплексы с анионами [AuBr₄][–] и фосфониевыми катионами описаны на единичных примерах [47–49]. Установлено, что наногидрат золотобромистоводородной кислоты с бромидными фосфониями в ацетоне реагирует с образованием тетрабромоауратных комплексов [50, 51]:



Химия элементоорганических соединений

По данным РСА, анионы $[\text{AuBr}_4]^-$ имеют плоскоквадратное строение (рис. 28), *цис*- и *транс*-углы BrAuBr $88,91(4)$ – $91,09(4)^\circ$ и $177,64(5)$ – 180° , длины связей Au–Br $2,3909(18)$ – $2,4246(11)$ Å меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и брома ($2,50$ Å).

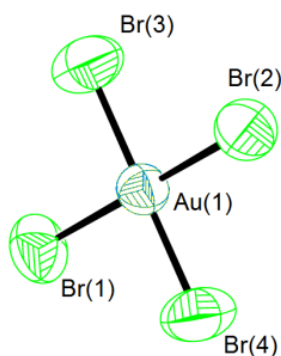
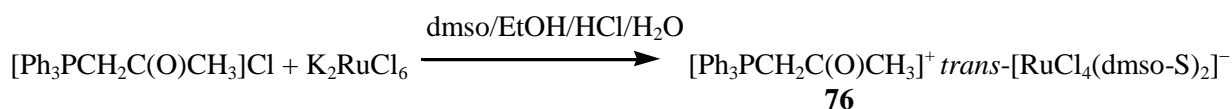


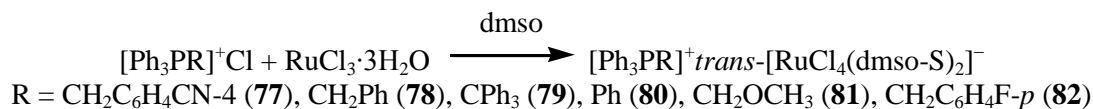
Рис. 28. Строение аниона комплекса 74

Золотосодержащие анионы, в отличие от анионов серебра, не склонны к ассоциации, при этом наиболее энергетически выгодными являются структуры с плоскоквадратными моноядерными анионами $[\text{AuHal}_4]^-$. Анион $[\text{AuCl}_4]^-$ способен восстанавливаться в ДМСО до аниона $[\text{AuHal}_2]^-$. В ацетон-толуольном растворе реакция хлорида тетра-*n*-толилстибония с HAuCl_4 сопровождается аурированием арена.

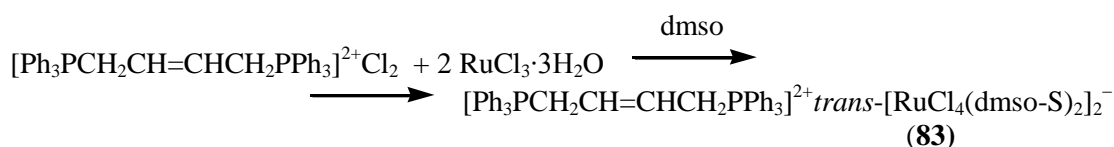
В продолжение изучения влияния природы растворителя на дизайн галогенсодержащих анионов получен ряд фосфониевых комплексов рутения с анионом *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ двумя способами. Установлено, что взаимодействие гексахлорорутената(IV) калия с хлоридом ацетонилтрифенилфосфония в смеси ДМСО/этанол в присутствии соляной кислоты сопровождается восстановлением рутения и образованием *транс*-*бис*(диметилсульфоксид)тетрахлорорутенат(III) ацетонилтрифенилфосфония (76) [52].



Показано, что альтернативным способом синтеза комплексов рутения с анионом *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ является реакция между ониевой солью и хлоридом рутения в ДМСО. В этом случае взаимодействие протекает без изменения степени окисления рутения. Таким способом, исходя из хлоридов органилтрифенилфосфония и гидрата хлорида рутения(III) (1:1 мольн.) удалось получить ряд фосфониевых комплексов [53, 54]:



По аналогичной схеме протекает реакция между дихлоридом 2-бутен-1,4-*бис*-трифенилфосфония и гидратом хлорида рутения (1:2 мольн.):



Строение соединений установлено методом РСА. В октаэдрических анионах *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ молекулы ДМСО занимают *транс*-положения и координируются на рутений посредством атомов серы (рис. 29).

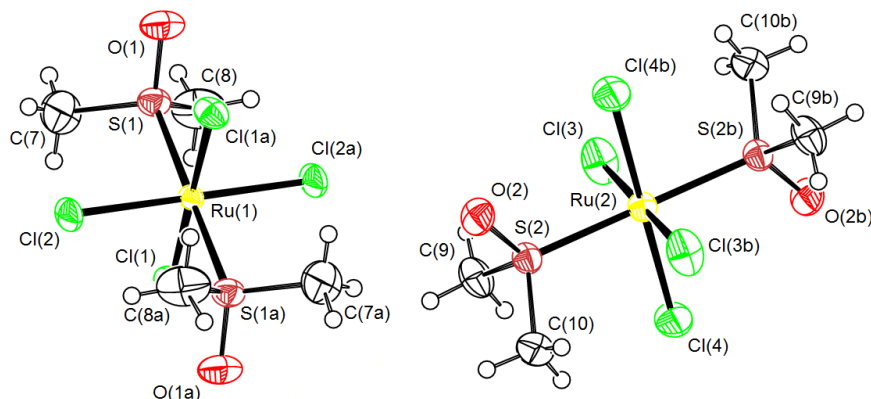
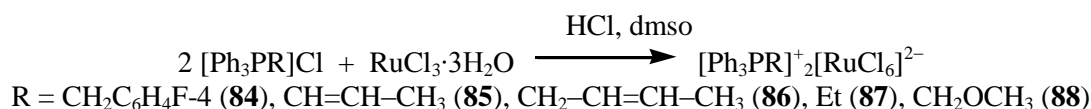


Рис. 29. Строение двух кристаллографически независимых анионов комплекса 78

Анионы имеют сходные геометрические параметры. В **77**, **78**, **82** присутствуют два типа кристаллографически независимых анионов. Анионы **76**, **83** более искажены по сравнению с **77**, **78**, **82**. Наиболее короткие расстояния Ru–Cl и Ru–S наблюдаются в анионе **83**, однако для всех комплексов они близки к суммам ковалентных радиусов атомов рутения и хлора 2,29 Å и рутения и серы 2,33 Å.

В аналогичных реакциях в присутствии соляной кислоты наблюдается окисление атома рутения, а продуктами являются темно-коричневые кристаллы комплексов с анионами $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ [54]:



Вероятно, окислителем в этом случае выступает свободный хлор, образующийся в результате взаимодействия ДМСО с соляной кислотой [55]:



По данным РСА, анионы комплексов представлены малоискаженными октаэдрическими анионами $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ (рис. 30), *транс*-углы ClRuCl в которых изменяются в интервале 178,03(9)–179,26(9)°, длина связей Ru–Cl (2,293(2)–2,339(2) Å) несколько меньше в сравнении с таковыми для анионов *транс*- $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ комплексов **76–78**, **82**, **83**.

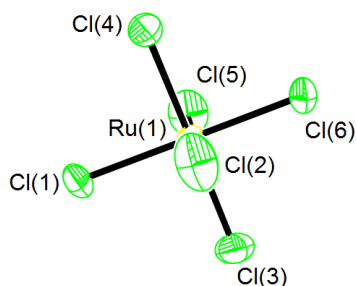
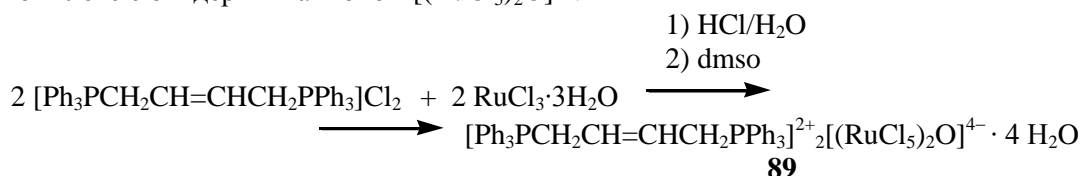


Рис. 30. Строение аниона комплекса 84

В аналогичной реакции между эквимольными количествами водного раствора дихлорида бутулен-2-бис(трифенилфосфония) и RuCl_3 , растворенного в соляной кислоте, продуктом является комплекс с биядерным анионом $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-}$:



Химия элементоорганических соединений

Первоначально образующиеся анионы $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ в этом случае подвергаются гидролизу:



По данным РСА, атомы рутения в анионе **89** имеют октаэдрическое окружение из пяти атомов хлора и одного мостикового атома кислорода (рис. 31).

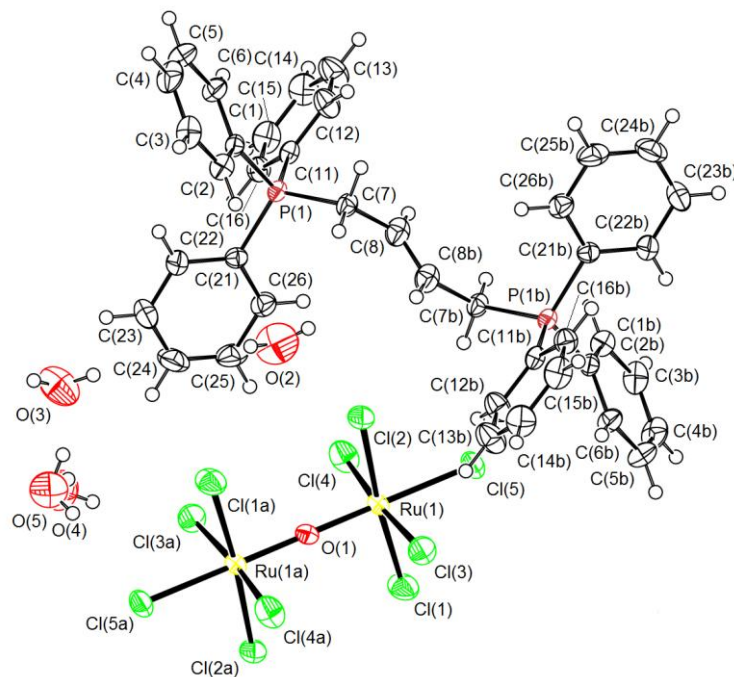


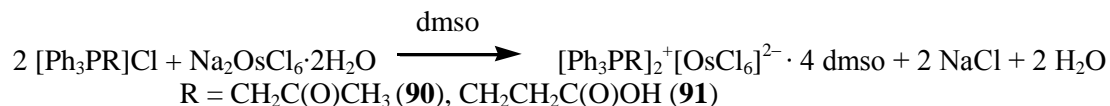
Рис. 31. Структура комплекса **89**

Фрагмент RuORu линейный (угол RuORu 180°), длины связей Ru–Cl изменяются в диапазоне 2,3375(8)–2,3957(8) Å и превышают аналогичные расстояния в сравнении с анионом $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ комплексов **84–88**. Длина связи Ru–O (1,7832(2) Å) значительно меньше суммы ковалентных радиусов атомов рутения и кислорода (2,03 Å), что свидетельствует о ее повышенной кратности.

Таким образом, хлорид рутения является удобным реагентом для одностадийного синтеза комплексов с анионами $\text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dmsol-S})_2]^-$. Проведение реакции в присутствии соляной кислоты сопровождается повышением степени окисления рутения с +3 до +4, продуктами реакций в этом случае являются комплексы с анионами $[\text{Ru}^{+4}\text{Cl}_6]^{2-}$, способными гидролизаться до анионов мостикового типа $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4-}$. Альтернативный способ синтеза комплексов с анионом $\text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dmsol-S})_2]^-$ – восстановление гексахлорорутената(IV) калия в смеси ДМСО/этанол в присутствии соляной кислоты.

Галогенсодержащие комплексы осмия не проявляют большого структурного разнообразия. Известные на сегодняшний день ионные соединения Os(IV) представлены в основном октаэдрическими анионами $[\text{OsHal}_6]^{2-}$, в том числе и смешаннолигандными, в меньшей степени $[\text{OsHal}_6]^-$ и $[\text{OsHal}_6]^{3-}$. С целью установления особенностей строения фосфониевых комплексов с галогеносматными анионами, а также влияния природы фосфониевых катионов на кинетическую стабильность таких анионов, были изучены реакции гексахлоро- и гексабромосматов натрия с галогенидами тетраорганилфосфония в ДМСО.

Установлено, что взаимодействие хлоридов органилтрифенилфосфония с дигидратом гексахлороосмата(IV) натрия (2:1 мольн.) в растворе ДМСО с последующим испарением растворителя при комнатной температуре приводит к образованию кристаллов сольватов с ДМСО [56]:



Структуры гексахлороосматных комплексов установлены методом РСА. В октаэдрических анионах $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ *транс*-углы ClOsCl изменяются в интервале $178,00(7)$ – 180° ; *цис*-углы – $87,75(7)$ – $91,42(13)^\circ$; расстояния Os-Cl $2,309(3)$ – $2,350(2)$ Å меньше суммы ковалентных радиусов атомов осмия и хлора $2,41$ Å (рис. 32):

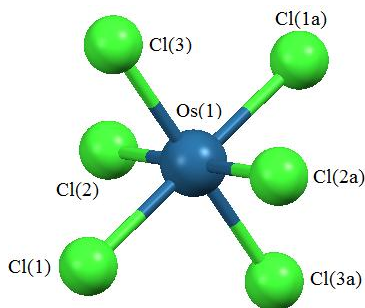
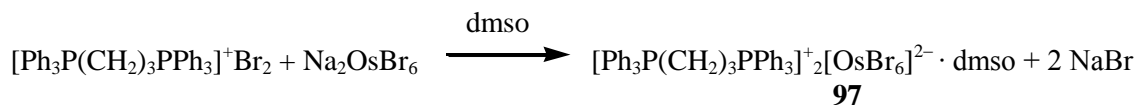
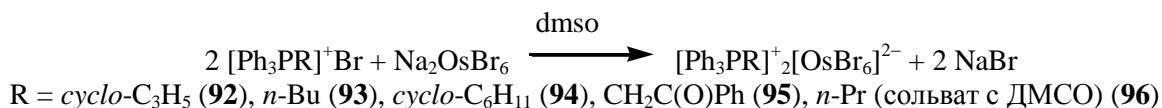


Рис. 32. Строение аниона комплекса 90

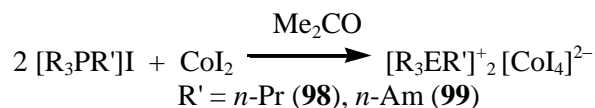
Бромиды тетраорганилфосфония реагируют с гексабромосматом натрия по аналогичной схеме, реакций внутрисферного лигандного обмена не наблюдается [57]:



Анионы $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ имеют обычную октаэдрическую координацию, анионы **93–96** и **97** центросимметричны, конфигурация анионов **92** и **97** несколько искажена. Длины связей Os-Br ($2,4734(8)$ – $2,5203(5)$ Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов осмия и брома ($2,55$ Å). Таким образом, анионы $[\text{OsHal}_6]^{2-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) в реакциях с галогенидами тетраорганилфосфония в растворе ДМСО кинетически инертны и не вступают в реакции внутрисферного лигандного обмена.

Катион Co^{2+} проявляет склонность к образованию моноядерных тетраэдрических анионов с такими неорганическими лигандами, как галогенид, псевдогалогенид и гидроксид-ионы. Из десяти структурно охарактеризованных комплексов с анионом $[\text{CoI}_4]^{2-}$ пять содержат замещенный пиридиниевый катион и только один представлен тетраметилфосфониевым катионом [58].

Изучение реакций иодидов алкилтрифенилфосфония с иодидом кобальта(II) (2:1 мольн.) в ацетоне при комнатной температуре показало, что при перемешивании реакционной смеси черные кристаллы иодида кобальта растворялись, при этом окраска раствора изменялась на темно-зеленую. После удаления растворителя наблюдалось образование кристаллов комплексов **98**, **99** [59, 60]:



Примечательно, что изменение мольного соотношения реагентов не оказывало влияния на состав образующихся комплексов и строение аниона.

По данным РСА, в тетраэдрических анионах $[\text{CoI}_4]^{2-}$ комплексов **98**, **99** расстояния Co-I $2,5914(8)$ – $2,6189(6)$ Å, углы ICoI изменяются в интервале $101,86(2)$ – $113,25(2)^\circ$. Анион комплекса **98** высокосимметричен – имеет зеркальные плоскости $\text{I}(1)\text{Co}(1)\text{I}(1\text{A})$ и $\text{I}(2)\text{Co}(1)\text{I}(2\text{A})$ (рис. 33).

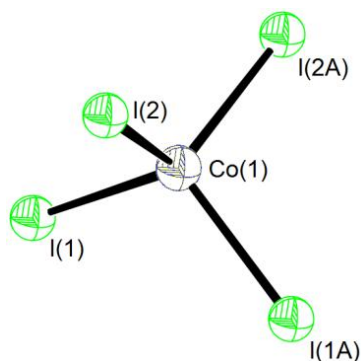
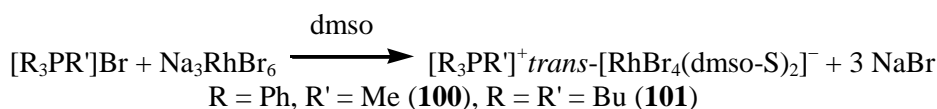


Рис. 33. Строение аниона комплекса **98**

Таким образом, взаимодействие иодидов алкилтрифенилфосфония с диiodидом кобальта в ацетоне, независимо от мольного соотношения реагентов, приводит к образованию соответствующих комплексов с моноядерными тетраэдрическими анионами $[\text{CoI}_4]^{2-}$.

Ряд галогенсодержащих комплексов родия с анионом $[\text{RhHal}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ получали из бромидов тетраорганилфосфония и гексабромородата(III) натрия в ДМСО. Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств бромидов тетраорганилфосфония с гексабромородатом(III) натрия в ДМСО приводит к замещению двух бромид-ионов молекулами растворителя. Продуктом реакции после испарения ДМСО в этом случае являются коричневые кристаллы комплексов с *транс-бис*(диметилсульфоксидо)тетрабромородат(III) анионом [61]:



По данным РСА, в анионах $\text{trans-}[\text{RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ молекулы ДМСО занимают *транс*-положения и координируются на атом родия посредством атомов серы (рис. 34).

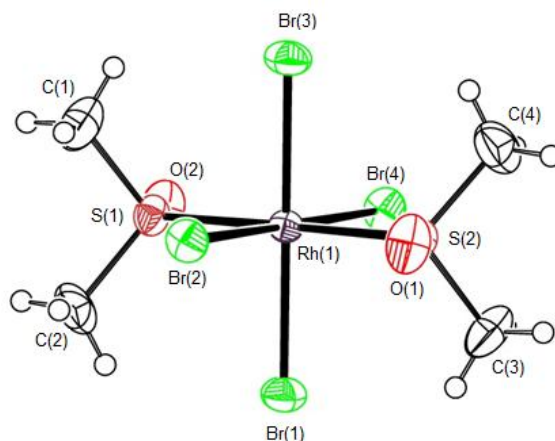
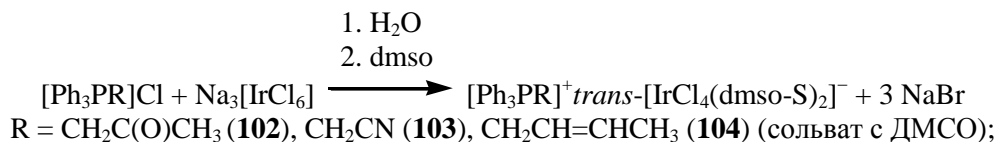


Рис. 34. Строение аниона комплекса **100**

Октаэдрическая конфигурация аниона в **100** (углы SRhS $179,56(7)^\circ$, *транс*-BrRhBr $179,30(3)^\circ$, $179,56(7)^\circ$) близка к идеальной, в **101** (SRhS ($178,80(9)^\circ$; *транс*-BrRhBr ($178,04(5)^\circ$, $179,45(5)^\circ$) более искаженная. Длины связей Rh–Br $2,4694(12)$ – $2,4922(12)$ Å меньше суммы ковалентных радиусов атомов родия и брома (2,59 Å). Расстояния Rh–S составляют $2,344(1)$; $2,336(1)$ Å **100** и $2,328(3)$; $2,330(3)$ Å **101**.

Таким образом, установлено, что анион $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ в растворе ДМСО кинетически лабилен и трансформируется в анион $[\text{RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$ *транс*- или *цис*-формы.

Смешение водных растворов хлоридов органилтрифенилфосфония и гексахлороиридата(III) натрия с последующим, после испарения воды, добавлением ДМСО приводит к образованию желтых кристаллов комплексов **102–104** [62]:

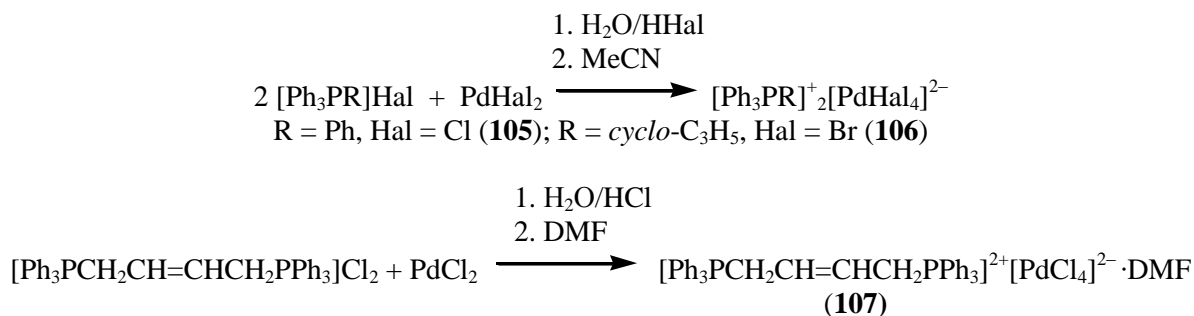


В кристаллах соединений **102–104**, по данным РСА, присутствуют малоискаженные тетраэдрические катионы органилтрифенилфосфония, а также октаэдрические анионы $\text{trans-[IrCl}_4\text{(dmsO-S)}_2\text{]}^-$, в которых ДМСО занимают *транс*-положения и координированы на иридий атомами серы, а расстояния Ir–Cl (2,3394(7)–2,3681(17) Å) и Ir–S (2,2958(16)–2,3241(7) Å) меньше суммы ковалентных радиусов атомов иридия и хлора (2,43 Å) и иридия и серы (2,45 Å) соответственно.

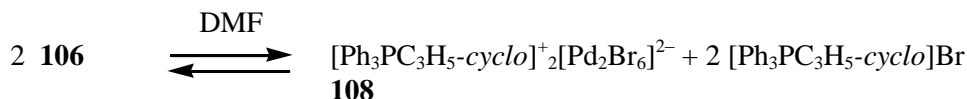
Таким образом, гексахлороиридат(III) натрия в реакциях с хлоридами органилтрифенилфосфония образует комплексы состава $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+\text{trans-[IrCl}_4\text{(dmsO-S)}_2\text{]}^-$. Анион $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, в отличие от $[\text{OsBr}_6]^{2-}$, в растворе ДМСО способен при медленном испарении растворителя восстанавливаться до аниона $\text{trans-[IrBr}_4\text{(dmsO-S)}_2\text{]}^-$, что связано с его более высоким, по сравнению с осмием, окислительным потенциалом.

Многочисленные структурно охарактеризованные ионные галогенсодержащие комплексы палладия в основном представлены моноядерными $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ и в меньшей степени биядерными $[\text{Pd}_2\text{Hal}_6]^{2-}$ анионами. Однако систематического изучения влияния растворителей на дизайн палладийсодержащих анионов, а также взаимных превращений анионов друг в друга в различных растворителях практически не осуществлялось. С этой целью было изучено влияние различных растворителей (ДМФА, ацетонитрила, ДМСО) на структуру аниона, а также равновесные процессы, происходящие в растворе ДМФА в случае Pd,Br-содержащих анионов. Для синтеза ионных комплексов палладия использовались две методики, одна из которых заключалась во взаимодействии водных растворов галогенидов тетраорганилфосфония или тетраарилстибония с раствором соответствующего галогенида палладия(II) в галогенводородной кислоте. В этом случае для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований, выпавший осадок растворяли в ацетонитриле, ДМФА или ДМСО. По другой методике целевые кристаллические продукты получали из ониевых солей и дигалогенидов палладия непосредственно в ДМСО.

Так, смешение водных растворов ониевых солей с раствором галогенида палладия(II) в галогенводородной кислоте приводило к выпадению осадка коричневого цвета, который растворяли в ацетонитриле или ДМФА. После испарения растворителя был получен ряд фосфониевых комплексов с анионами $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ [63]:

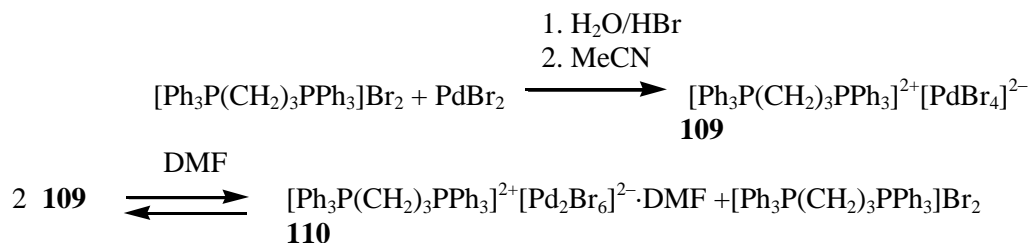


После растворения осадка комплекса **106** в ДМФА и испарения растворителя наблюдалось образование кристаллов двух типов – красно-коричневых исходного соединения с моноядерным анионом и красных, представляющих собой, по данным РСА, комплекс с биядерным анионом $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}]_2^+[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ (**108**) [64]. Таким образом, для комплекса **106** в ацетонитриле равновесие смещено в сторону формы с моноядерным анионом, а в растворе ДМФА устанавливается динамическое равновесие:



Химия элементоорганических соединений

По аналогичной схеме взаимодействует и водный раствор дибромида триметилен-бис(трифенилфосфония) с раствором бромида палладия в НВг. После испарения растворителя был получен осадок в виде порошка коричневого цвета комплекса (**109**), растворение которого в ДМФА привело к образованию кристаллов двух типов: светло-коричневых с моноядерным анионом **109** и коричневых с биядерным анионом (**110**) [65].



Структура всех соединений установлена методом РСА. В центросимметричных плоскоквадратных анионах $[\text{PdHal}_4]^{2-}$ Hal=Cl, Br **105**, **106** и **109** (рис. 35) атомы палладия располагаются в центре инверсии, *цис*-углы HalPdHal составляют 89,82(4) и 90,18(4)° **105**, 89,54(2)–90,46(2)° **106**, 87,910(12)–92,090(12)° **109**; *транс*-углы HalPdHal не отличаются от теоретического значения 180°.

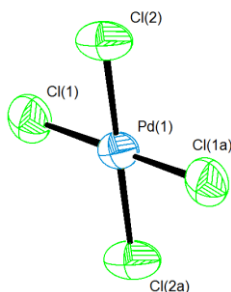


Рис. 35. Структура аниона комплекса **105**

Длины связей Pd–Cl и Pd–Br изменяются в интервалах 2,2987(8)–2,3243(9) Å и 2,4333(5)–2,4459(5) Å соответственно.

Анионы в биядерных анионах $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ являются центросимметричными, расстояния Pd–Br_{мост} 2,4559(7), 2,4600(7) Å в **108** и 2,4607(8) Å в **110** превышают Pd–Br_{терм} 2,3952(7), 2,4045(8) Å в **108** и 2,3924(9), 2,4087(8) Å в **110**, углы PdBrPd составляют 92,57(2)° и 93,57(3); Br_{терм}PdBr_{терм} 91,31(3)° и 91,98(3)° соответственно для **108** и **110** (рис. 36).

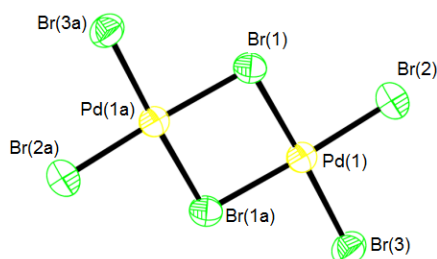
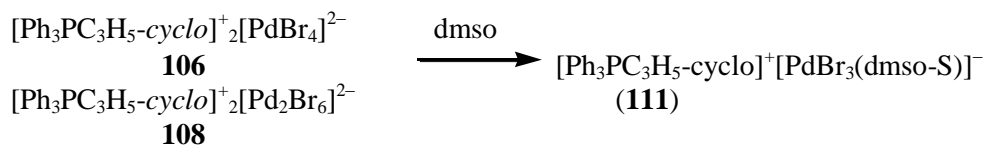
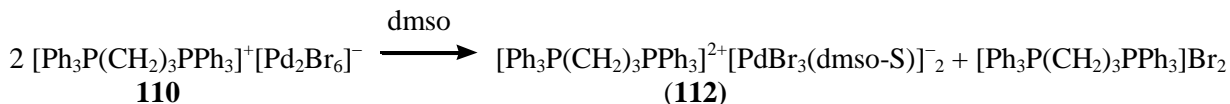


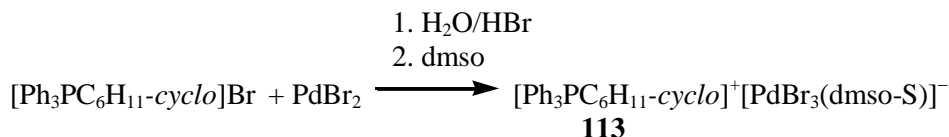
Рис. 36. Структура аниона комплекса **108**

Среди диметилсульфоксидных комплексов палладия с моноядерным анионом известны только хлоросодержащие с анионом $[\text{PdCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ [65, 66]. Комплексы с анионом $[\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$ ранее не получали. Установлено, что растворение соединений **106** с моноядерным, а также **108** и **110** с биядерными анионами в ДМСО приводит после испарения растворителей к одному результату – комплексам с моноядерными анионами $[\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$:

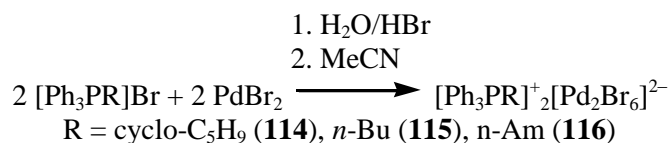




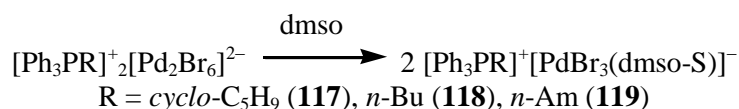
Аналогично получен комплекс **(113)**:



Как было отмечено ранее, из ацетонитрила кристаллизуются комплексы **105**, **106** и **109** с моноядерными анионами. Однако в некоторых случаях нами были выделены из ацетонитрила комплексные соединения палладия с биядерными анионами $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ [68]:

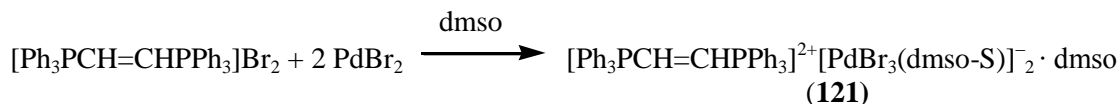
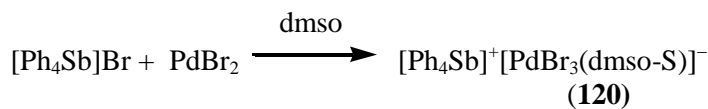


Растворение комплексов в ДМСО приводит к трансформации биядерных анионов $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ в моноядерные $[\text{PdBr}_3(\text{dmsso-S})]^-$:



Структура пяти соединений (**115–119**) доказана методом РСА.

Альтернативным способом синтеза комплексов с анионом $[\text{PdBr}_3(\text{dmsso-S})]^-$ является «прямое» взаимодействие ониевых солей с бромидом палладия в ДМСО [69, 70]:



По данным РСА, анионы $[\text{PdBr}_3(\text{dmsso-S})]^-$ восьми комплексов **111–113**, **117–121** имеют искаженную плоско-квадратную конфигурацию, молекула ДМСО координирована на атом палладия посредством атома серы (рис. 37).

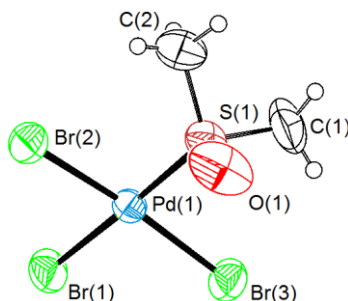
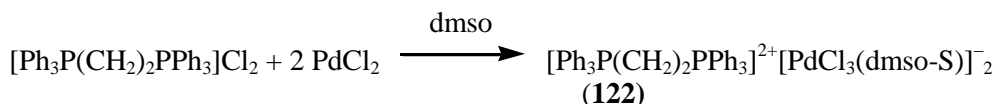
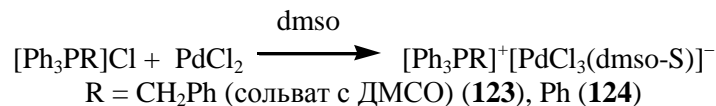


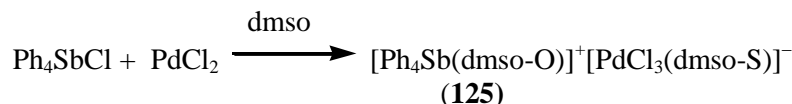
Рис. 37. Строение аниона комплекса **116**

Аналогичным образом реагируют в ДМСО хлориды фосфония с хлоридом палладия(II):





В комплексе, полученном из хлорида тетрафенилстибония и хлорида палладия(II), наблюдается как *O*-координация растворителя на атом сурьмы в катионе, так и *S*-координация другой молекулы ДМСО на атом палладия в анионе [71]:



По данным РСА, координационный полиэдр атома Pd в анионах [PdCl₃(dmsO-S)]⁻ представляет собой искаженный квадрат (рис. 38), валентные углы незначительно отличаются от теоретических значений, длины связей Pd–Cl и Pd–S варьируются в узком интервале значений.

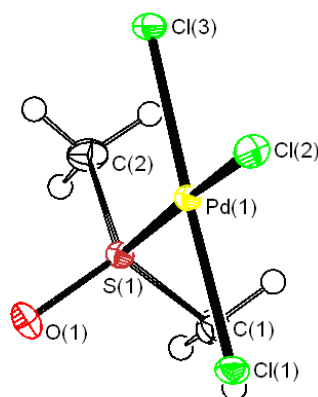
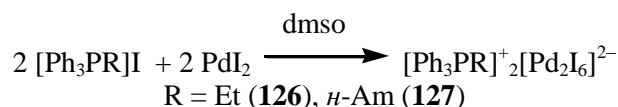


Рис. 38. Строение аниона комплекса **122**

В работе [72] обсуждался эффект статического *транс*-влияния *S*-координированной молекулы ДМСО на примере комплексов K₂[Pd(NO₃)₄] и *цис*-[Pd(dmsO)₂(NO₃)₂] [73]. Удлинение связи Pd–O в замещенном комплексе (2,066 Å) по сравнению с однородным (2,000 Å) авторы объяснили высоким статическим *транс*-влиянием диметилсульфоксидного лиганда.

В анионах комплексов **111–113**, **117–125** эффект *транс*-влияния ДМСО не обнаруживается. Для анионов [PdBr₃(dmsO-S)]⁻ наиболее длинная связь Pd–Br_{*транс*} – 2,4486 Å в **121** на 0,02 Å больше, чем средняя длина связей Pd–Br_{*цис*} (2,4286 Å), в **117** разница между *транс*-связью и средним значением *цис*-связей еще меньше (0,0149 Å). В комплексе **113** *транс*-связь Pd–Br (2,4278 Å) короче средней длины *цис*-связей (2,4301 Å). В **122** *транс*-связь Pd–Cl на 0,0136(5) Å больше, чем среднее значение (2,3081(5) Å) двух *цис*-расстояний, в комплексе **123** напротив, *транс*-расстояние Pd–Cl меньше, чем среднее значение (2,3052(5) Å) двух *цис*-расстояний, в остальных комплексах связи Pd–Br и Pd–Cl имеют близкие значения. Возможно, что наблюдаемое незначительное удлинение *транс*-связи в некоторых комплексах может быть вызвано межмолекулярными контактами типа Br(Cl)⋯H–C.

В отличие от хлоридов и бромидов палладия, образующих в ДМСО с солями фосфония и стибония только комплексы с моноядерными анионами [PdHal₃(dmsO-S)]⁻ (Hal = Cl, Br), для иодида палладия(II) и иодидов алкилтрифенилфосфония в этих же условиях характерно образование соединений с анионами иного структурного типа [74]:



В случае комплекса **127** после испарения ДМСО не удалось выделить пригодные для рентгеноструктурных исследований кристаллы, структуру соединения удалось установить после перекристаллизации из ацетонитрила.

Катионы комплексов **126**, **127** имеют малоискаженную тетраэдрическую координацию, в биядерных анионах $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ атомы палладия связаны друг с другом посредством двух μ_2 -мостиковых атомов иода.

Необычным в строении анионов является то, что расстояния Pd–I– μ_2 практически совпадают, а в случае **126** даже меньше чем Pd–I_T. Например, для биядерных анионов $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ **108** и **110** среднее значение длин связей Pd–Br– μ_2 на 0,0058 Å в **108** и 0,0601 Å в **110** больше аналогичного значения для Pd–Br– μ_2 . В комплексе $[\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{dibenzo-24-crown-8}]^+ [\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, в анионе $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, расстояния Pd–I– μ_2 2,591–2,602 Å также имеют близкие значения с длинами связей Pd–I_T – 2,602–2,617 Å [75].

Взаимодействием тетрахлорида гафния с хлоридами тетраорганилфосфония в растворе ацетонитрила получены и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{HfCl}_6]^{2-}$, R = Et (**128**), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$ (**129**), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ (**130**) [76]. По данным РСА, атомы фосфора в катионах тетраорганилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы СРС 108,07(8)°–110,89(8)° (**128**), 105,0(3)°–113,8(3)° (**129**), 99,5(4)°–115,7(4)° (**130**), длины связей Р–С 1,7958(17)–1,8042(19) Å (**128**), 1,758(6)–1,834(6) Å (**129**), 1,714(8)–1,930(10) Å (**130**). В центросимметричных октаэдрических анионах $[\text{HfCl}_6]^{2-}$ комплекса **128** расстояния Hf–Cl составляют 2,4549(8)–2,4584(10) Å. В **129** и **130** октаэдрическая конфигурация анионов искажена: углы *транс*-СНfCl составляют 177,23(13)°–180,00° и 177,73(9)°, 178,07(10)°, 178,84(9)° соответственно, связи Hf–Cl равны 2,3949(18)–2,4976(17) Å (**129**) и 2,411(2)–2,527(5) Å (**130**) [76].

По аналогичной схеме синтезировали подобные производные циркония $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et (**131**) [77], CH_2Ph (**132**) [77], $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (**133**) [77], $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (**134**) [78], CH_2OCH_3 (**135**) [78], $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2\text{-4})$ (**134**) [79]. Геометрические характеристики трифенилалкилфосфониевых катионов обычны. Длины связей Zr–Cl в центросимметричном октаэдрическом анионе $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ комплекса **131** составляют 2,4625(11)–2,4634(11) Å и согласуются с аналогичными значениями ((2,4489(11)–2,4953(15) и 2,4510(8)–2,4864(9) Å) в комплексах **132** и **133**, октаэдрические анионы которых несколько искажены.

По реакции дицианоаргентата калия с бромидными органилтрифенилфосфония в водном растворе синтезированы комплексы $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- [\text{Br}]^-$ (**135**) [80], $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**136**) [80], $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ (**137**) [80], Et (**138**) [81], $\text{CH}=\text{CMe}_2$ (**139**) [81], строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Полосы поглощения в области поглощения 1450–1435 cm^{-1} , характерные для связей Р–Ph, присутствующие в спектрах соединений **135–139**, проявляют себя в области 1437–1439 cm^{-1} . По данным РСА, в кристаллах **135–139** присутствуют катионы органилтрифенилфосфония и мономерные дицианоаргентатные анионы. В кристалле **135** наблюдаются еще и бром-анионы, а кристалл комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}$ (**140**) содержит двухзарядный катион фосфония [81]. Особенность комплексов с анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ состоит в том, что они являются перспективными в плане создания новых нано- и жидкокристаллических систем. Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию, в анионах $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ углы САgС близки к линейным, связи Ag–С сопоставимы с суммой ковалентных радиусов серебра и углерода.

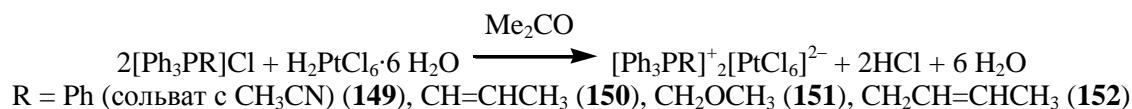
Взаимодействием дицианоаурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония в воде синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (**141**), CH_2CHMe (**142**), $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ (**143**) [82]. Атомы фосфора в катионах органилтрифенилфосфония имеют искаженную тетраэдрическую координацию: углы СРС 107,14(13)–112,29(17)° (**141**), 107,38(15)–110,84(16)° (**142**), 107,5(3)–112,1(3)° (**143**), связи Р–С 1,792(3)–1,828(3) Å (**141**), 1,768(4)–1,800(4) Å (**142**) и 1,787(5)–1,799(5) Å (**143**). В практически линейных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ углы САuС равны 179,38(13)° (**141**), 177,41(18)° (**142**), 178,2(3)° (**143**), расстояния Au–С составляют 1,967(6)–2,010(4) Å.

Из дицианодибромоеурата калия и хлоридов алкилтрифенилфосфония в воде синтезированы кристаллические комплексы желтого цвета $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, где Alk = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (**144**) [83], $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$ (**145**) [83], CH_2Ph (**146**) [83], $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$ (**147**) [83], Me (**148**) [84], строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллах **144–148** присутствуют тетраэдрические катионы алкилтрифенилфосфония (СРС 104,8(2)°–114,1(2)°),

Химия элементоорганических соединений

P–C 1,782(6)–1,825(5) Å). В квадратных анионах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ *транс*-углы SAuC и BrAuBr равны 178,8(2)°–180,0(5)° и 178,38(3)°–180,00(3)°, связи Au–C и Au–Br – 2,001(7)–2,205(9) Å и 2,4086(14)–2,4276(18) Å соответственно.

Установлено, что взаимодействие хлоридов органилтрифенилфосфония с гексахлороплатиноводородной кислотой в ацетонитриле или ацетоне приводит к синтезу комплексов $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$, где R = Ph (**149**), CH=CHCH₃ (**150**), CH₂OCH₃ (**151**), CH₂CH=CHCH₃ (**152**) с выходом более 80 % [85–87]:



По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы комплексов **149–152** состоят из тетраэдрических катионов органилтрифенилфосфония и октаэдрических анионов. В анионах всех исследованных комплексов атом платины располагается в частной позиции – его координаты совпадают с координатами центра инверсии, октаэдрический фрагмент симметричен. По данным РСА, атомы фосфора и азота в катионах имеют мало искаженное тетраэдрическое окружение. Значения валентных углов СРС приближаются к идеальному тетраэдрическому [107,9(3)–113,2(3)° (**149**), 107,34(11)–113,71(12)° (**150**), 107,2(4)–112,3(3)° (**151**), 107,7°–111,1° (**152**)]. Расстояния P–C [1,785(6)–1,805(6) Å (**149**), 1,787(2)–1,816(3) Å (**150**), 1,791(7)–1,842(8) Å (**151**), 1,786(2)–1,797(4) Å (**152**)] близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода (1,88 Å [88]). В октаэдрических анионах *транс*-углы ClPtCl в комплексах **149–152** практически равны теоретическому значению [180,0° (**149**), 179,999(2)–180,0° (**150**), 180,0° (**151**)]. Расстояния Pt–Cl [2,308(2)–2,327(3) Å (**149**), 2,324(2)–2,3497(16) Å (**150**), 2,332(3)–2,343(3) Å (**151**), 2,3167(7)–2,3198(8) Å (**152**)] близки к суммам ковалентных радиусов указанных атомов (2,35 Å [88]).

Алкильная группа в катионах алкилтрифенилфосфония **152** статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью ~0,43/0,57. Метоксиметильная группа в катионах алкилтрифенилфосфония **151** также статистически разупорядочена по двум положениям с вероятностью ~0,62/0,38.

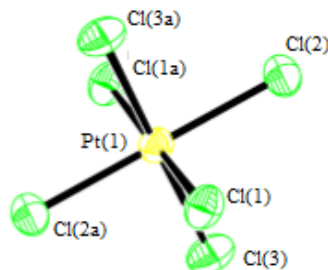
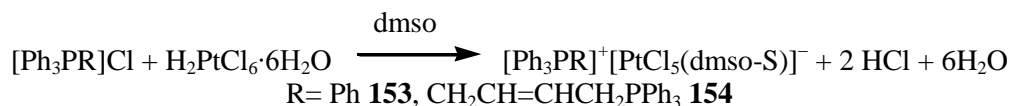


Рис. 39. Строение аниона комплекса **151**

В реакциях гексагидрата гексахлороплатиноводородной кислоты с хлоридами органилтрифенилфосфония в ДМСО происходит внутрисферный лигандный обмен атома хлора на молекулу ДМСО в анионе [89–91].



Полученные комплексы представляют собой оранжевые кристаллы. В несколько искаженных октаэдрических анионах $[\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]^-$ комплексов **153** и **154** углы *транс*-SPtCl приближаются к 180°, расстояния Pt–S и Pt–Cl близки к суммам ковалентных радиусов указанных атомов (2,35 и 2,31 Å [88]). Особый интерес представляет геометрия координированного диметилсульфоксидного лиганда. Так углы OSC 108,0(2), 110,3(2)° (**154**) отличаются от геометрии свободной молекулы диметилсульфоксида, в которой аналогичные углы равны 106,7(4), 106,8(4)° [92]. Углы CSC [102,3(2)° (**154**)] также отличаются от величины этого угла в несвязанной молекуле диметилсульфоксида (97,4°). Наиболее существенно различаются параметры длин связей S–O координированных и свободной молекул диметилсульфоксида.

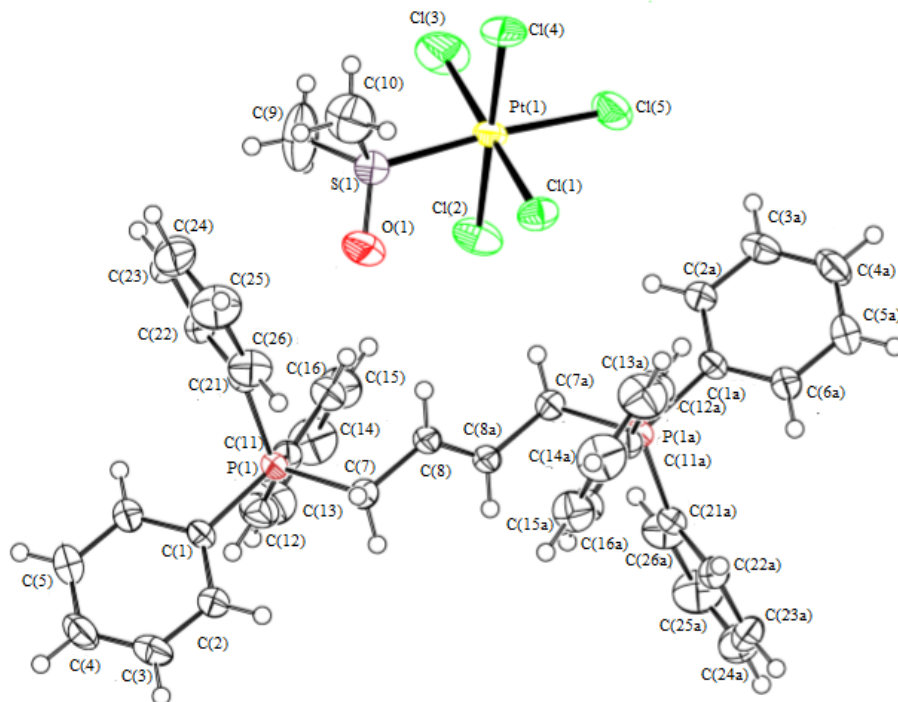
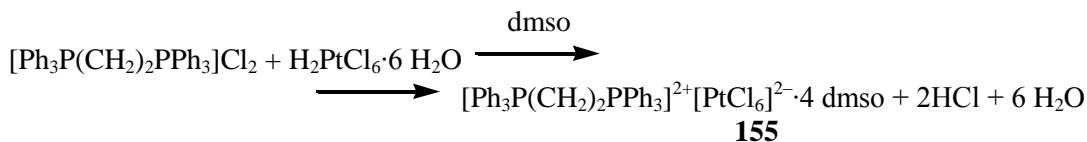


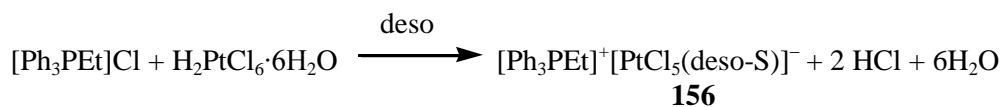
Рис. 40. Строение комплекса 154

В подобной реакции дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с гексагидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в ДМСО спустя 10 минут после начала реакции из раствора осадились неокрашенные призматические кристаллы, которые, по данным РСА, представляли собой сольватный комплекс [93]:



Реакций внутрисферного лигандного обмена или восстановления атома платины в этих условиях не наблюдалось, что вероятно связано с быстрым образованием кристаллов. Как было отмечено ранее, реакция дихлорида *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена с тетрахлорозолотоводородной кислотой в ацетоне с последующим растворением продукта реакции в ДМСО сопровождается понижением степени окисления золота $[\text{AuCl}_4]^- \rightarrow [\text{AuCl}_2]^-$.

Помимо диметилсульфоксида, в координационную сферу платины может встраиваться молекула диэтилсульфоксида. Так в работе [94] впервые синтезирован и структурно охарактеризован диэтилсульфоксидопентахлороплатинат этилтрифенилфосфония:



В октаэдрических анионах комплекса **156** $[\text{PtCl}_5(\text{deso-S})]^-$ *транс*-расположенные углы SPtCl и ClPtCl имеют значения аналогичные комплексам **153** и **154** [176,23(3) и 177,12(3); 178,45(3) $^\circ$ (2)]; расстояния Pt-Cl и Pt-S 2,3219(12)–2,3459(12) и 2,3424(12) Å (2) мало различаются и близки к суммам ковалентных радиусов. Геометрия координированного диэтилсульфоксидного лиганда отличается от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида [95–98]. Углы OSC составляют 108,8(3), 109,4(3) $^\circ$, а в свободной молекуле диэтилсульфоксида – 106,7(4), 106,8(4) $^\circ$. Угол CSC [102,5(3) $^\circ$] также отличается от аналогичного угла в несвязанной молекуле (97,4 $^\circ$). Длины связей S-C [1,765(6); 1,834(6) Å] сопоставимы с величинами в свободной молекуле диэтилсульфоксида [1,795(5); 1,795(5) Å]. Длина связи S-O в координированной молекуле диэтилсульфоксида [1,455(3) Å] меньше, чем в свободной молекуле диэтилсульфоксида [1,496(14) Å]. Расстояния

Химия элементоорганических соединений

C–S в анионах [1,505(9), 1,455(10) Å] близки по величине с аналогичными длинами связей в свободной молекуле диэтилсульфоксида и сульфоксидных комплексах платины(IV) [1,47(8) Å].

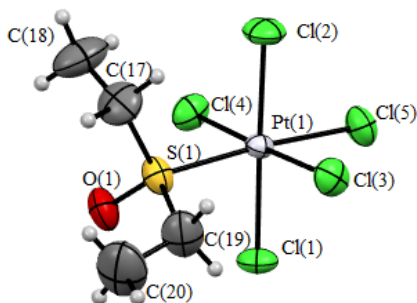
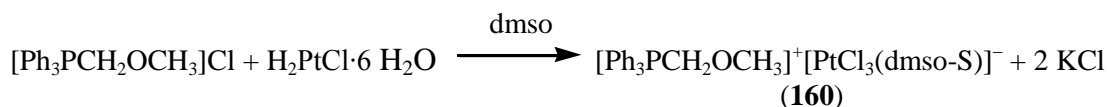
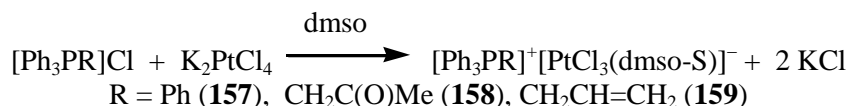


Рис. 41. Строение аниона комплекса 156

Комплексы с анионом $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$, в отличие от предыдущих, хорошо известны. Одним из методов их синтеза является окислительно-восстановительное превращение в растворах ацетона, нитрометана, ацетонитрила комплексов Pt(IV) с координированными молекулами ДМСО, например $[\text{PtCl}_5(\text{dmsO-S})]^-$, с образованием смеси комплексных соединений Pt(IV) и Pt(II). Таким способом был получен, например, комплекс $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ [99].

Установлено, что фосфониевые комплексы с анионом аналогичного строения могут быть получены прямым взаимодействием хлоридов органилтрифенилфосфония с тетрахлороплатинатом калия или гексахлороплатиноводородной кислотой в ДМСО с восстановлением платины до Pt(II) [100]:



По данным РСА, координация анионов **157**, **158**, **159**, **160** – искаженная плоскоквадратная, *транс*-углы SPtCl равны [177,38(4) **157**; 178,63(3), **158**; 178,94(4)° **159**; 178,88(6)° **160**], ClPtCl близки к 180° (рис. 42). Расстояние $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{trans}}$ 2,3024(10) **157**, 2,3091(8) **158**, 2,3098(16) Å **159**, 2,3141(3) Å **160** превышает среднее значение расстояний $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{cis}}$ на 0,0075, 0,0078 Å, 0,0149 Å, 0,0128 Å соответственно. В работе [99] обсуждалось статическое *транс*-влияние S-координированной молекулы ДМСО в анионе $[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ на связь $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{trans}}$, которая для аниона комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO-S})]^-$ длиннее на 0,036 Å по сравнению со средним значением двух связей $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{cis}}$. Однако в **157**, **158**, **159**, **160** эффект удлинения *транс*-связи Pt–Cl не столь очевиден и, следовательно, длина связи платины с *транс*-расположенным лигандом зависит не только от этого фактора. Молекула ДМСО координируется на атом платины атомом серы, длины связей Pt–S 2,1937(8) Å в **157**, 2,2083(8) Å в **158**, 2,2024(15) Å в **159** и 2,205(3) Å в **160** меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и серы (2,40 Å).

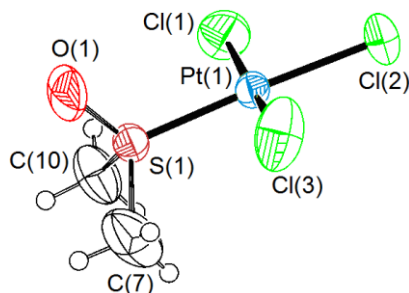


Рис. 42. Строение аниона комплекса 157

В комплексах **159** и **160** анионы связаны друг с другом четырьмя водородными связями O...H (рис. 43).

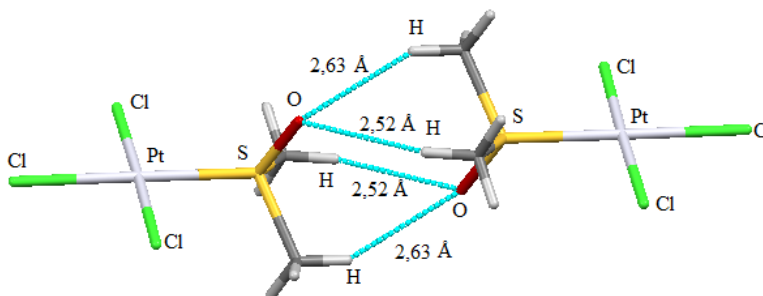
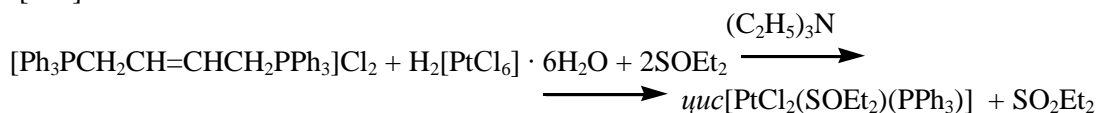


Рис. 43. Водородные связи O...H между диметилсульфидными лигандами в кристалле комплекса **160**

Нетипично проходит взаимодействие гексахлороплатиновой кислоты с хлоридом 2-бутенил-бис(трифенилфосфония) в присутствии диэтилсульфоксида в ацетонитриле при перекристаллизации из триэтиламина. В результате реакции образуется молекулярный комплекс платины(II) - *цис*-[дихлоро(трифенилфосфин)(диэтилсульфоксид)платина(II)] (**161**), выход которого составил 75 % [101]:



Методом хромасс-спектрометрии в реакционной смеси определен диэтилсульфон, который в окислительно-восстановительной реакции образуется из диэтилсульфоксида, реакция сопровождается восстановлением Pt(IV)→Pt(II) и P(V)→P(III). В ИК-спектре соединения **161** наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие валентные колебания фенильных групп (C-H при 2981 и 2935 см⁻¹, C=C при 1478 и 1437 см⁻¹) [14]. Наблюдается гипсохромный сдвиг сульфоксидной группы S=O (1141 вместо 1050 см⁻¹ в свободном лиганде). По данным РСА атом платины имеет квадратно-плоскостную координацию, характерную для производных комплексов платины(II). Атомы хлора занимают две *цис*-позиции, находясь в *транс*-положении по отношению к фосфиновому и сульфоксидному лигандам.

Геометрия координированного диэтилсульфоксидного лиганда (углы OSC 110,0(11)°, 104,5(11)°) также как и в комплексе **156** отлична от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида, в которой аналогичные углы составляют 106,5(2)°, 106,9(2)°. Угол C(9)S(1)C(7) (107,3(13)°) весьма отличается от значения аналогичного угла в несвязанной молекуле 97,3(3)°. Длины связей S-C (1,87(2), 1,82(2) Å) длиннее, чем в свободной молекуле диэтилсульфоксида (1,795(5), 1,795(5) Å).

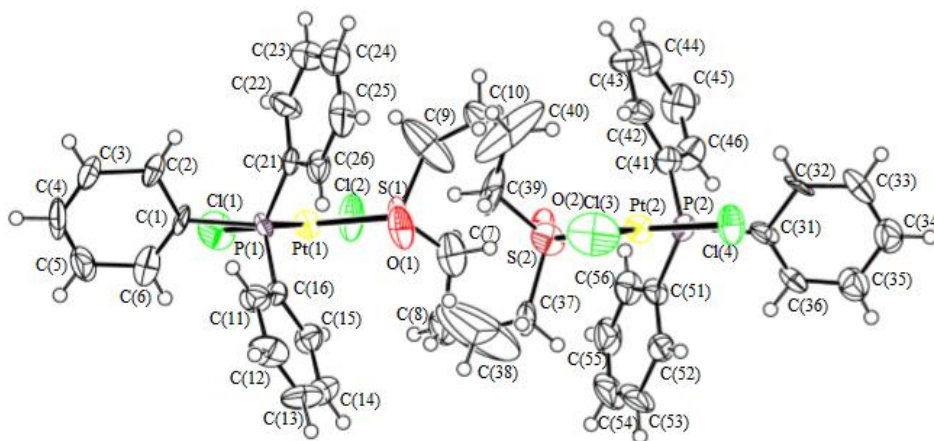
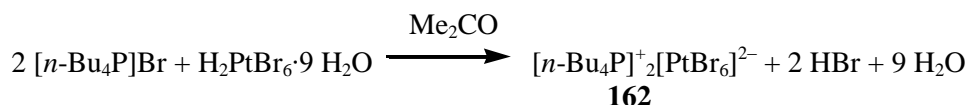


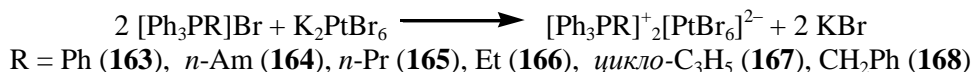
Рис. 44. Строение комплекса **161**

Химия элементоорганических соединений

В результате взаимодействия нонагидрата гексабромоплатиноводородной кислоты с бромидом тетрабутилфосфония было получено производное **162**:



Альтернативный способ получения комплексов с гексабромоплатинасодержащими анионами заключается во взаимодействии бромидов тетраорганилфосфония с K_2PtBr_6 в воде или ацетонитриле [102, 103]. После испарения растворителя наблюдалось образование красных кристаллов с высоким выходом:



Интерес к гексабромоплатинатам тетраорганилфосфония обусловлен их применением в качестве катализатора гидросилилирования фенилацетилена триэтилсианом. Строение комплексов **162-168** установлено методом РСА. Величины валентных углов СРС незначительно различаются между собой. В centrosymmetric октаэдрических анионах $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ комплексов атомы Pt(IV) координированы шестью атомами брома.

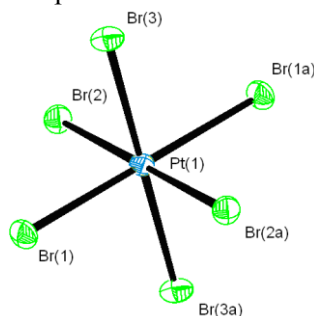
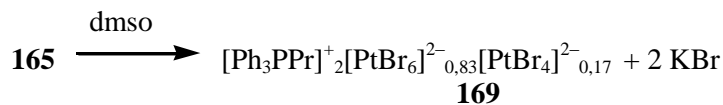


Рис. 45. Строение аниона комплекса **162**

Транс-углы и *цис*-углы BrPtBr в **162** изменяются в интервалах $178,13(3)\text{--}180^\circ$ и $88,099(19)\text{--}91,47(3)^\circ$ соответственно; расстояния Pt–Br $2,4447(9)\text{--}2,4801(6)$ Å меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и брома (2,5 Å).

Растворение комплексов с анионами $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в ДМСО или непосредственное взаимодействие реагентов в данном растворителе может сопровождаться частичным восстановлением платины или реакцией внутрисферного лигандного обмена. Так, комплекс **165** в ДМСО частично восстанавливается [104]:



По данным РСА, в кристалле **169** присутствуют два типа centrosymmetric анионов: $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ (83 %) и $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ (17 %), центры инверсии которых совпадают (рис. 46).

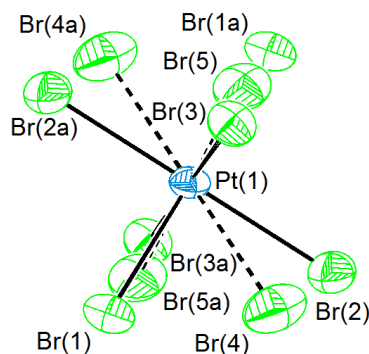
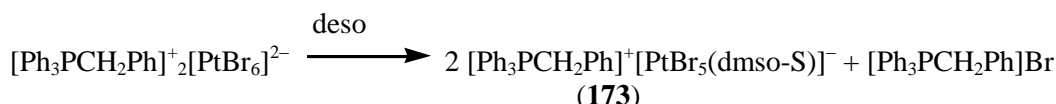
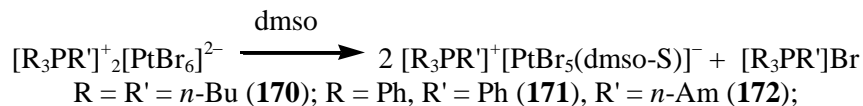


Рис. 46. Строение аниона комплекса **169**

Анион $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ представляет собой практически неискаженные октаэдр (*транс*- BrPtBr 180° , *цис*- BrPtBr $89,10(4)^\circ$ и $90,90(4)^\circ$), анион $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ квадрат (соответствующие углы BrPtBr составляют 180° , $87,6(2)^\circ$ и $92,4(2)^\circ$). Длины связей $\text{Pt}-\text{Br}$ изменяются в интервале $2,421(5)-2,4692(14)$ Å. Экваториальная плоскость октаэдрического аниона $\text{Pt}(1)\text{Br}(1)\text{Br}(2)\text{Br}(1a)\text{Br}(2a)$ наклонена к плоскости $\text{Pt}(1)\text{Br}(4)\text{Br}(5)\text{Br}(4a)\text{Br}(5a)$ квадратного аниона под углом 78° .

Реакции внутрисферного лигандного обмена атома брома на молекулу диметилсульфоксида или диэтилсульфоксида представлены ниже [105, 106, 102]:



Катионы комплексов **170–173** органилтрифенилфосфония обладают малоискаженной тетраэдрической конфигурацией. Расстояния $\text{P}-\text{C}$ равны в пределах погрешности эксперимента $1,79(3)-1,82(3)$ Å.

Кристаллы **173** содержат три типа кристаллографически независимых аниона $[\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]^-$. Связь $\text{Pt}-\text{S}$ в анионе $[\text{PtBr}_5(\text{dmsO-S})]^-$ комплекса **173** укорочена ($2,364(2)$ Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($2,41$ Å) и близка к наблюдаемым значениям в аналогичных анионах.

Геометрия координированных диэтилсульфоксидных лигандов анионах также отлична от геометрии свободной молекулы диэтилсульфоксида. Углы CSC в комплексе составляют $95,9(4)^\circ$ и $99,6(7)^\circ$ соответственно. Наиболее заметные различия наблюдаются для длин связи $\text{S}-\text{O}$: связь в анионе комплекса **173** $1,432(6)$ Å короче, чем длина связи в свободной молекуле диэтилсульфоксида.

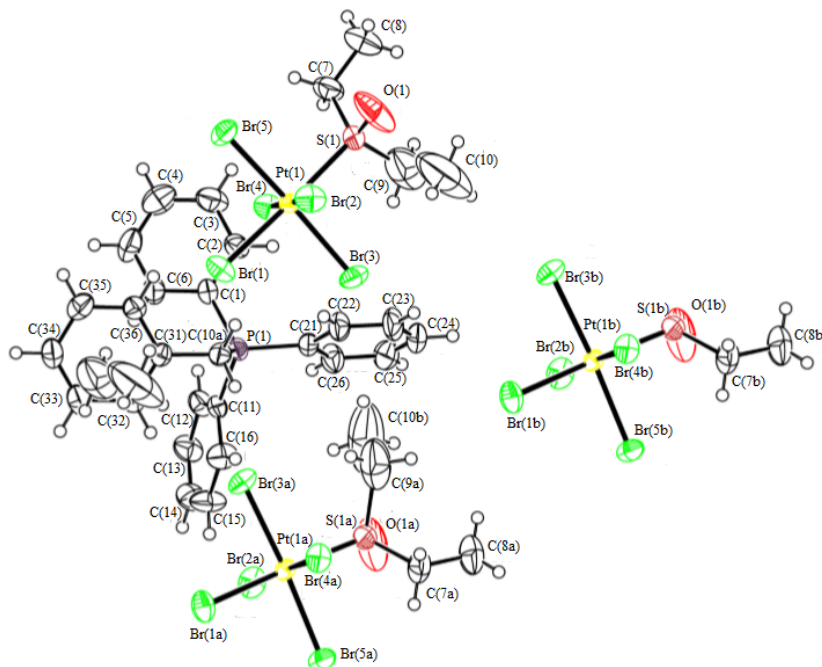


Рис. 47. Строение комплекса **173**

Заключение

Таким образом, в обзоре рассмотрены вопросы синтеза и строения фенильных производных пентавалентного фосфора, а также ионных комплексов с фосфониевыми катионами и галогенсодержащими анионами. Установлено, что тип образующегося аниона определяется природой ме-

талла-комплексообразователя и растворителя, а также мольным соотношением реагентов. Установлено, что на дизайн описанных соединений оказывают влияние также мольное соотношение реагентов и объем лигандов.

Представленные в статье методы синтеза арильных соединений фосфора и комплексов переходных металлов на их основе, особенности строения и реакционная способность имеют фундаментальный характер и, несомненно, важны для специалистов в области химии элементоорганических соединений.

Благодарности

Выражаю благодарность проф. В.В. Шарутину за помощь при подготовке рукописи.

Литература

1. Wittig, G. Zur Reaktions Weise des Pentaphenylphosphorus und Einiger Derivate / G. Wittig, G. Geissler // *Ann.* – 1953. – Bd. 580. – P. 44–57.
2. Разуваев, Г.А. Исследование свободно-радикальных реакций пентафенилфосфора / Г.А. Разуваев, Н.А. Осанова // *Докл. АН СССР.* – 1955. – Т. 104, № 4. – С. 552–554.
3. Разуваев, Г.А. Некоторые гетеролитические реакции пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы / Г.А. Разуваев, Н.А. Осанова, И.К. Григорьева // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1969. – № 10. – С. 2234–2237.
4. Alkyloxy- and Silyloxy-derivatives of P(V) and Sb(V) / G.A. Razuvaev, N.A. Osanova, T.G. Brilkina et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 99, № 1. – P. 93–106.
5. Шарутин, В.В. Пентафенильные соединения фосфора, сурьмы, висмута и их производные. Возможности применения в органическом синтезе: дис. ... д-ра хим. наук. – Иркутск, 1995. – 257 с.
6. Шарутин, В.В. Термическое разложение пентафенилфосфорана в присутствии диоксида углерода / В.В. Шарутин, В.Т. Бычков, В.А. Лебедев // *Журн. общ. химии.* – 1986. – Т. 56, № 2. – С. 325–328.
7. Шарутин, В.В. Роль стерических факторов в процессах термического разложения пентафенильных соединений фосфора, сурьмы и висмута. Арилирование элементоорганических и органических соединений арильными производными пятикоординированного висмута / В.В. Шарутин // *Журн. общ. химии.* – 1988. – Т. 58. – Вып. 10. – С. 2305–2311.
8. Взаимодействие пентафенилфосфорана с параформом / В.В. Жидков, В.В. Шарутин, В.К. Бельский, Н.С. Магомедова // *Журн. общ. химии.* – 1995. – Т. 65, № 2. – С. 251–256.
9. Muller, G. Crystal and Molecular Structure of $P(C_6H_5)_5 \cdot 0,5 THF$ / G. Muller, U.J. Bildmann // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2004. – V. 59, № 11–12. – P. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
10. Шарутин, В.В. Карбоксилаты и сульфонаты тетрафенилфосфора. Синтез и строение / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // *Журн. общ. химии.* – 2009. – Т. 79, № 1. – С. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
11. Синтез и строение карбоксилатов тетрафенилфосфора / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.В. Рыбакова и др. // *Журн. общ. химии.* – 2018. – Т. 88, № 8. – С. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
12. Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1987. – № 12. – P. 1–19.
13. Шарутин, В.В. / Синтез и строение 2,4-динитробензолсульфоната тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, Н. Мукушева, А.В. Уржумова // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 48–54. DOI: 10.14529/chem180206.
14. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. – М., 1963. – 590 с.
15. Сульфонаты тетра- и триарилсурьмы / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Л.П. Панова и др. // *Журн. общ. химии.* – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1531–1535.
16. Шарутин, В.В. Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Ю.О. Губанова // *изв. высш. уч. завед. серия: химия и хим. технология.* – 2019. – Т. 62, № 2. – С. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823
17. Сенчурин, В.С. Синтез и строение арильных соединений и ионных комплексов фосфора, сурьмы и висмута: дис. ... д-ра хим. наук / В.С. Сенчурин. – Владивосток, 2017. – 377 с.

18. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+\text{BiI}_5^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+[\text{BiI}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 469–472. DOI: 10.1134/S1070328408060122.
19. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.
20. Pohl, S. $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8]$: Weak Interactions Between Phenyl Groups of the Cation and Antimony Atoms of the Anion / S. Pohl, W. Saak, D. Haase // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1987. – V. 26, № 5. – P. 467–468.
21. Krautscheid, H. $(\text{BzI}_4\text{P})_2[\text{Bi}_2\text{I}_8]$ – Ein Iodobismutat Mit Fünffach Koordiniertem Bi^{3+} -ion / H. Krautscheid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – V. 625, № 2. – P. 192–194.
22. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_3(n\text{-Pr})\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(n\text{-Bu})\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3(n\text{-Am})\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 274–282. DOI: 10.1134/S0036023609020120.
23. Schulz, A. Binary Pnictogen Azides – an Experimental and Theoretical Study: $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4]^-$, and $[\text{Bi}(\text{N}_3)_5(\text{dmsO})]^{2-}$ / A. Schulz, A. Villingner // Chem.-Eur. J. – 2012. – V. 18, № 10. – P. 2902–2911. DOI: 10.1002/chem.201102656.
24. Синтез комплексных соединений висмута из иодида висмута и солей аммония, фосфония / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 7. – С. 1089–1090. DOI: 10.1134/S1070363208070049.
25. Синтез и строение комплексов висмута: $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+ [\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-} [\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3^+ [\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69. DOI: 10.1134/S0036023609010124.
26. Okrut, A. Ein Neues *cis*- $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion in Tri(*n*-butyl)methylammonium Dodecaiodotribismutat / A. Okrut, C. Feldmann // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – V. 632, № 3. – P. 409–412.
27. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов сурьмы $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2^+ [\text{SbI}_5]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 1782–1788. DOI: 10.1134/S1070363211110041.
28. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.
29. Синтез и строение комплексов сурьмы $[\text{Me}_3\text{NH}]_3^+ [\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ и $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{MeCN}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 14. – С. 25–30. ROi: jbc-01/11-27-13-25.
30. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_4\text{P}]_4^+ [\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$, $[(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_8\text{Bi}]^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 197–201. DOI: 10.1134/S1070363212020041.
31. Синтез и строение комплексов висмута $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.М. Хисамов и др. // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 782–793. DOI: 10.1134/S0036023617060201
32. Syntheses, Structures and Vibrational Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Solvates of Bismuth(III) Bromide and Iodide / G.A. Bowmaker, J.M. Harrowfield, P.C. Junk et al. // Austr. J. Chem. – 1998. – V. 51, № 4. – P. 285–292. DOI: 10.1071/c97035.
33. Синтез и строение комплексов висмута $[p\text{-Tol}_4\text{E}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ E=P, Sb / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.
34. Синтез и строение комплексов серебра: $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}]_2^+ [\text{AgBr}_3]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}]_n^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 110–115. DOI: 10.1134/S107032841602007X.

35. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Am})]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]^{2+}_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{2-}_n$, $[\text{Me}_4\text{P}]^{2+}_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]^{2-}_n$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 4. – С. 472–481. DOI: 10.1134/S0036023616040173

36. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]^{2+}[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]^{2+}_n[\text{Ag}_3\text{I}_4]^{2-}_n$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, № 7. – С. 1177–1182. DOI: 10.1134/S1070363216070203

37. Structural and Spectroscopic Characterization of Complexes Containing the Mononuclear Trihalogenometalates $[\text{CuI}_3]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, and $[\text{AgI}_3]^{2-}$. Crystal Structure of $[\text{PMePh}_3]_2[\text{CuI}_3]$ / G.A. Bowmaker, G.R. Clark, D. Alan Rogers et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1984. – P. 37–45.

38. Helgesson, G. Two Compounds Containing Dinuclear Three-co-ordinated Halogenoargentate(I) an Ions: Crystal Structures of *Bis*(tetraphenylphosphonium) Di- μ -chlorodichlorodiargentate(I) and *Bis*(tetraphenylphosphonium) Di- μ -bromodibromodiargentate(I) / G. Helgesson, S. Jagner // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1988. – P. 2117–2120.

39. Синтез и строение комплексов серебра $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}_5\text{Br}_9]^{4-}\cdot\text{dmsO}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 10. – С. 54–57.

40. Синтез и строение комплекса серебра $[p\text{-ToI}_4\text{P}]^{3+}[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.Н. Неудачина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39, № 8. – С. 97–99.

41. Синтез и строение комплексов золота и меди $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^{2+}[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, А.П. Пакушина, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1499–1505. DOI: 10.1134/S0036023610090135.

42. Синтез и кристаллическая структура тетрахлоороурата бутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27, № 16. – С. 68–71.

43. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрахлоороурата ацетонилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 151–154.

44. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}_2$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 8. – С. 1040–1045. DOI: 10.7868/S0044457X15080188.

45. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_3\text{dmsO}]_2$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-}\cdot 4\text{dmsO}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^{-}_2$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^{-}_2$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – № 33 (250). – С. 37–46.

46. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

47. Taouss, C. Phosphane Chalcogenides and their Metal Complexes. II. Gold(I) Halide Complexes of some Diphosphane Monochalcogenides / C. Taouss, P.G. Jones // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 2014. – V. 69, № 3. – P. 25–48. DOI: 10.5560/ZNB.2014-3273.

48. Taouss, C. Halogenation of (Phosphine Chalcogenide)gold(I) Halides; Some Unexpected Products / C. Taouss, P.G. Jones // Dalton Trans. – 2011. – № 40. – P. 11687–11689. DOI: 10.1039/c1dt11476j

49. Schneider, D. Bromination of (Phosphine)gold(I) Bromide Complexes: Stoichiometry and Structure of Product / D. Schneider, O. Schuster, H. Schmidbaur // Dalton Trans. – 2005. – № 11. – P. 1940–1947. DOI: 10.1039/b502861b.

50. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрабромоурата тетрабутилфосфония $[\text{Bu}_4\text{P}]^{4+}[\text{AuBr}_4]^{-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 5. – С. 155–157.

51. Шарутин, В.В. Синтез и кристаллическая структура тетрабромоурата бутилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^{2+}[\text{AuBr}_4]^{-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 2. – С. 52–54.

52. Шарутин, В.В. Синтез и строение бис(диметилсульфоксидо)тетра-хлорорутената(III) ацетонилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+ [\text{RuCl}_4(\text{DMCO})_2]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 842–845. DOI: 10.1134/S1070363215050229.
53. Синтез и строение комплексов рутения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^+ [\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})_2]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+ [\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -4, CH_2Ph , CPh_3 , Ph, CH_2OCH_3 / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин, С.А. Собалев // Журн. неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 1. – С. 54–59. DOI: 10.7868/S0044457X18010075.
54. Синтез и строение комплексов рутения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}]_2[\text{RuCl}_6]$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}] \text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Изв. АН., Сер. хим. – 2017. – № 6. – С. 946–950. DOI: 10.1007/s11172-017-1836-2.
55. Доброхотова, Е.В. Взаимодействие галогенокомплексов осмия (IV) с диметилсульфоксидом: дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Доброхотова. – М.: РУДН, 2014. – 145 с.
56. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов осмия $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 4\text{DMCO}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 12. – С. 2072–2076. DOI: 10.1134/S1070363215120233.
57. Синтез и строение комплексов осмия: $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+ [\text{OsBr}_6]^{2-}$ (R = C_3H_5 -*cyclo*, *n*- C_4H_9 , C_6H_{11} -*cyclo*, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$), $[\text{OsBr}_6]^{2-} \cdot \text{dmsO}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^+ [\text{OsBr}_6]^{2-} \cdot \text{dmsO}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 2. – С. 103–111. DOI: 10.7868/S0132344X17020074.
58. Pressprich, M.R. Structures of the $P2_1/c$ Phases of $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_2\text{CoI}_4$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_2\text{CoBr}_4$ / M.R. Pressprich, R.D. Willett // Acta Cryst. – 1991. – С47. – P. 1188–1191.
59. Синтез и строение комплексов кобальта $[\text{Me}_3\text{EtN}]_2^+ [\text{CoI}_4]^{2-}$ и $[\text{Me}_3\text{BuN}]_2^+ [\text{CoI}_4]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 9. – С. 1457–1462. DOI: 10.1134/S0036023611090245
60. Синтез и строение комплексов кобальта $[\text{Ph}_3(n\text{-Pr})\text{P}]_2^+ [\text{CoI}_4]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3(n\text{-Am})\text{P}]_2^+ [\text{CoI}_4]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1494–1498. DOI: 10.1134/S0036023610090123
61. Синтез и строение комплекса родия $[\text{Ph}_3\text{MeP}][\text{RhBr}_4(\text{dmsO})_2\text{-trans}]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 683–686. DOI: 10.1134/S1070328414110074.
62. Синтез и строение комплексов иридия $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{IrCl}_4(\text{DMCO})_2\text{-trans}]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 472–477. DOI: 10.1134/S1070363215030184
63. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса палладия $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{PdCl}_4]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 20. – С. 31–34.
64. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]_2^+ [\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]_2^+ [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_3\text{H}_5)\text{P}]^+ [\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Коорд. химия. – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 430–437. DOI: 10.1134/S1070328415070088.
65. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_4]$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot \text{DMF}$ и $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})_2]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин и др. // Журн. общ. химии. – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 128–133. DOI: 10.1134/S1070363217010194.
66. Hazell, A. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition Metal Complexes of a Bis(tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine Bridged Coordination Polymers / A. Hazell, C.J. McKenzie, L.P. Nielsen // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 1751–1756.
67. Palladium Complexes with Pyrimidine Functionalized N-heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity / D. Meyer, M.A. Taige, A. Zeller et al. // Organometallics. – 2009. – V. 28, № 7. – P. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
68. Особенности взаимодействия тетрабромопалладийводородной кислоты с бромидами тетраорганилфосфония в различных растворителях. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_5\text{H}_9)\text{P}]_2^+ [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2^+ [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]_2^+ [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{цикло-C}_5\text{H}_9)\text{P}]^+ [\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+ [\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+ [\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчуриин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 41–49.

69. Синтез и строение комплекса палладия $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+}[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^{-}_2 \cdot \text{dmsO}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 11–16.

70. Синтез и строение комплекса палладия $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{PdBr}_3(\text{dmsO})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Бултеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 26–30.

71. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^- \cdot \text{dmsO}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^-$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{PdCl}_3(\text{dmsO})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 616–620. DOI: 10.1134/S0036023613050203.

72. Elding, L.I. Synthesis and Crystal Structure of Potassium Tetranitrato Palladate(II) / L.I. Elding, B. Noren, A. Oskarsson // Inorg. chim. acta. – 1986. – V. 114, № 1. – P. 71–74.

73. Langs, D.A. The Structure of *cis*-Dinitrato-*bis*(dimethyl sulphoxide)palladium(II) / D.A. Langs, C.R. Hare, R.G. Little // Chem. Commun. – 1967. N. 21. – P. 1080–1081.

74. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия: $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчури // Бултеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 50–56.

75. Walbaum, C. Molecular Iodine Catenation in the Anionic Chains $[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]^{2-}$ / C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer // Cryst. Res. Technol. – 2008. – V. 43, № 11. – P. 1183–1186. DOI: 10.1002/crat.200800363.

76. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов гафния $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{HfCl}_6]^{2-}$, R = Et, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // Журн. неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 6. – С. 804–808. DOI: 10.31857/S0044457X20060203

77. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов циркония $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.В. Лобанова // Журн. Неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1549–1554. DOI: 10.1134/S0036023618120197

78. Синтез и строение гексахлорцирконатов трифенилбут-2-енил- и трифенилметоксиметилфосфония / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. высш. уч. завед. Серия: Химия и хим. техн. – 2019. – Т. 62, № 6. – С. 36–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5885.

79. Синтез и строение комплексов циркония $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Изв. Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 1. – С. 24–31.

80. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония: $[\text{RN}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-[\text{Br}]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова и др. // Изв. высш. уч. завед. Серия: Химия и хим. техн. – 2020. – Т. 63, № 4. – С. 17–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6132.

81. Синтез и строение дицианоаргентатов органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-_2$ и $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (R = Et, $\text{CH}=\text{CMe}_2$) / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова и др. // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 12. – С. 1304–1311. DOI: 10.1134/S0036023619120155.

82. Шарутин, В.В. Синтез и строение дицианоуратов органилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, CHCHMe , $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.А. Попкова // Журн. неорг. химии. – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 607–612. DOI: 10.1134/S0036023619060147.

83. Дицианодибромоураты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, Alk = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN-4}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Н.М. Тарасова и др. // Журн. Неорг. химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 171–178. DOI: 10.31857/S0044457X20020154

84. Синтез и строение дицианодибромоурата метилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$ / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Изв. высш. учеб. завед. Серия: Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63, № 3. – С. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.

85. Синтез и строение гексахлороплатинатных комплексов / А.Р. Ткачёва, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Журн. Общей химии. 2019. – Т. 89, № 9. – С. 1414–1419. DOI: 10.1134/S0044460X19090142.

86. Ткачёва, А.Р. Реакции хлоридов тетраорганилфосфония и тетраэтиламмония с гидратом гексахлороплатиноводородной кислоты в растворах ацетонитрила и диэтилсульфоксида / А.Р. Ткачёва // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 25–33. DOI: 10.14529/chem190103.
87. Синтез и строение комплексов платины: $[\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{MeOCH}_2\text{PPh}_3]_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, А.Р. Ткачёва и др. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, вып. 8. – С. 150–153.
88. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015.
89. Синтез и строение комплексов платины $[\text{Ph}_4\text{P}^+][\text{PtCl}_3(\text{dmsO})^-]$ и $[\text{Ph}_4\text{P}^+][\text{PtCl}_5(\text{dmsO})^-]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 36–40. DOI: 10.1134/S0036023613010191
90. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса платины $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})^+][\text{PtCl}_5(\text{dmsO})^-]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 20. – С. 35–39.
91. Синтез и строение комплексов платины с хлоридами органилтрифенилфосфония и ДМСО / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общей химии. – 2018. – Т. 88, вып. 7. – С. 1165–1170. DOI: 10.1134/S0044460X1807017X.
92. Thomas, R. The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$ / R. Thomas, С.В. Shoemaker, К. Eriks // Acta Crystallogr. – 1966. – Vol. 21, no. 1. – P. 12. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
93. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_3\text{dmsO}]^-_2$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-}\cdot 4 \text{ dmsO}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-_2$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^-_2$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – № 33 (250). – С. 37–46.
94. Ткачёва, А.Р. Синтез и строение диэтилсульфоксидных комплексов платины / А.Р. Ткачёва, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. общей химии. – 2019. – Т. 89, вып. 2. – С. 283–290. DOI: 10.1134/S107036321902018X
95. Кристаллическая и молекулярная структура диэтилсульфоксида / А.А. Карапетян, Ш.А. Маркарян, М.Ю. Антипин и др. // Арм. хим. ж. – 1989. – Т. 42, вып. 8. – С. 483.
96. Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes / M. Calligaris, M. Carugo // Coord. Chem. Rev. – 1996. – Vol. 153, N 5. – P. 83. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5
97. Calligaris, M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes / M. Calligaris // Croat. Chem. Acta. – 1999. – Vol. 72, no. 2–3. – P. 147.
98. Calligaris, M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an update / M. Calligaris // Coord. Chem. Rev. – 2004. – V. 248, № 4. – P. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.
99. Сотман, С.С. Окислительно-восстановительные превращения комплексов Pt(IV) с координированными молекулами диметилсульфоксида. Кристаллическая и молекулярная структуры трифенилбензилфосфоний трихлоро(диметилсульфоксид)-платината (II) / С.С. Сотман, В.С. Фундаменский, В.Ю. Кукушкин и др. // Журн. общей химии. – 1988. – Т. 58, № 10. – С. 2297–2304.
100. Ткачева, А.Р. Синтез и строение трихлоро(диметилсульфоксидо)платината (метоксиметил)трифенилфосфония / А.Р. Ткачева, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина // Журн. изв. высш. учеб. завед. Серия: Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63, № 5. – С. 33–37. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115.
101. Ткачёва, А.Р. Синтез и строение цис[дихлоро(трифенилфосфин)(диэтилсульфоксидо)платины(II)] / А.Р. Ткачёва, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. – 2018. – Т. 10, вып. 3. – С. 59–65. DOI: 10.14529/chem180307
102. Синтез и строение гексабромоплатинатов органилтрифенилфосфония и –стибония / А.Р. Зыкова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общей химии. – 2020. – Т. 90, № 7. – С. 1297–1303. DOI: 10.31857/S0044460X 20080168
103. Зыкова, А.Р. Синтез и строение гексабромоплатината циклопропилтрифенилфосфония / А.Р. Зыкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 42–48. DOI: 10.14529/chem200105

104. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплекса $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_2^+[\text{PtBr}_6]^{2-}_{0,83}[\text{PtBr}_4]^{2-}_{0,17}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 17. – С. 67–69.

105. Синтез и строение комплексов платины: $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2^+[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dms})]^+[\text{PtBr}_5(\text{dms})]^-$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dms})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, А.В. Гушин // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 55–63.

106. Шарутин, В.В. Синтез и строение комплексов платины $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dms})]^-$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dms})]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dms})]^-$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 857–863. DOI: 10.1134/S1070328411100113

Зыкова Алёна Романовна – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: alyonatkachyova@gmail.com

Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200401

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ARYL PHOSPHORUS COMPOUNDS

A.R. Zyкова, *zykovaar@susu.ru*

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Based on an analysis of the literature published from the late 20th century to the beginning of the 21st century, methods for the synthesis of some complex tetraorganylphosphonium salts are systematized and described, along with the features of the chemical transformations of pentaphenylphosphorus, which was first obtained in 1953. The tetraorganylphosphonium salts were known much earlier, however, the features of the synthesis of transition metal complexes, which are usually obtained from tetraorganylphosphorus halides and metal halides, have not been sufficiently studied. The present review is devoted to the discussion of these topics, since the famous Wittig Reaction is associated with aryl phosphorus compounds, which allows synthesizing alkenes of a given structure, and derivatives of transition metals rightfully occupy a special place among catalysts of various chemical processes. The continuation of these classical studies in the field of chemistry of organoelemental compounds takes place at one of the leading universities in Russia - South Ural State University in the laboratory of chemistry of organoelemental compounds at the Faculty of Chemistry. This article aims at familiarizing the reader with the achievements of Professor V.V. Sharutin and his students in the field of organophosphorus compounds. The main attention is paid to the reactions of pentaphenylphosphorus and its derivatives, as well as methods for the synthesis of ionic complexes of silver, gold, copper, titanium, zirconium, hafnium, ruthenium, osmium, cobalt, rhodium, iridium, palladium and platinum with tetraorganylphosphonium cations. The structural features of the described compounds and the possibility of using transition metal complexes in some catalytic reactions are described.

Keywords: pentaphenylphosphorus, transition metal complexes, tetraorganophosphorus, X-ray diffraction analysis.

References

1. Wittig G., Geissler G. Zur Reaktions Weise des Pentaphenylphosphorus und Einiger Derivate. *Ann.* 1953. Bd. 580, pp. 44–57.
2. Razuvaev G.A., Osanova N.A. [Study of Free-radical Pentaphenylphosphorus]. *Dokl. AN SSSR* [Report Academy of Sciences of the USSR], 1955, no. 4(104), pp. 552–554. (in Russ.)
3. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Grigorieva I.K. [Some Heterolytic Reactions of Pentaphenylphosphorus and Pentaphenylantimony]. *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* [Izv. Academy of Sciences of the USSR. Ser. Chem.], 1969, no. 10, pp. 2234–2237. (in Russ.)

4. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. Alkyloxy- and Silyloxy-derivatives of P(V) and Sb(V). *J. Organomet. Chem.* 1975, vol. 99, no. 1, pp. 93–106.
5. Sharutin V.V. *Pentafenil'nye soedineniya fosfora, sur'my, vismuta i ikh proizvodnykh. Vozmozhnosti primeneniya v organicheskom sinteze*. Diss. Dokt. khim nauk. [Pentaphenyl Compounds of Phosphorus, Antimony, Bismuth and Their Derivatives. Applications in Organic Synthesis. Doct. Sci. Diss. (Chem.)]. Irkutsk, 1995. 257 p.
6. Sharutin V.V., Bychkov V.T., Lebedev V.A., Bochkova R.I., Kuzmin E.A. Thermal Decomposition of Pentaphenylphosphorus in the Presence of Carbon Dioxide – CO₂. *J. Gen. Chem.*, 1986, no. 2(56), pp. 325–328.
7. Sharutin V.V. The Role of Steric Factors in the Processes of Thermal Decomposition of Pentaphenyl Compounds of Phosphorus, Antimony and Bismuth. Arylation of Organoelement and Organic Compounds with Aryl Derivatives of Five-coordinated Bismuth. *J. Gen. Chem.*, 1988, no. 10(58), pp. 2305–2311.
8. Zhidkov V.V., Sharutin V.V., Belsky V.K., Magomedova N.S. Interaction of Pentaphenylphosphorane with Paraform. *J. Gen. Chem.*, 1995, no. 2(65), pp. 251–256.
9. Muller G., Bildmann U.J. Crystal and Molecular Structure of P(C₆H₅)₅ · 0.5 THF. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2004, vol. 59, no. 11–12, pp. 1411–1414. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1207.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Tetraphenylphosphorus carboxylates and sulfonates. Synthesis and structure. *J. Gen. Chem.*, 2009, no. 1(79), pp. 80–89. DOI: 10.1134/S1070363209010125.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Rybakova A.V., Gubanov Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphorus Carboxylates. *J. Gen. Chem.*, 2018, no. 8(88), pp. 1308–1313. DOI: 10.1134/S0044460X18080139.
12. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, no. 12, pp. 1–19.
13. Sharutin V.V., Mukusheva N., Urzhumova A.V. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium 2,4-Dinitrobenzenesulfonate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 2, pp. 48–54. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem180206.
14. Bellam, L. *Infrakrasnye Spectry Slozhnykh Molekul* [Infrared Spectra of Complex Molecules]. Moscow, 1963. 590 p.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Panova L.P., Belsky V.K. Tetra- and Triarylantimony Sulfonates. *J. Gen. Chem.*, 1997, no. 9(67), pp. 1531–1535.
16. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Yu.O. Synthesis and Structure of Tetraphenylphosphonium Arensulfonates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019, no. 2(62), pp. 4–10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5823
17. Senchurin V.S. *Sintez i stroenie aril'nykh soedineniy i ionnykh kompleksov fosfora, sur'my i vismuta*. Diss. Dokt. khim nauk. [Synthesis and Structure of Aryl Compounds and Ionic Complexes of Phosphorus, Antimony and Bismuth. Doct. Sci. Diss. (Chem.)]. Vladivostok, 2017. 377 p.
18. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Boyarkin E.A. Synthesis and Structure of Bismuth-containing Complexes [Ph₃PMe]⁺[BiI₅]²⁻ and [Ph₃PMe]⁺[BiI₅·C₅H₅N]²⁻·C₅H₅N. *J. Coord. Chem.*, 2008, no. 6(34), pp. 469–472. DOI: 10.1134/S1070328408060122.
19. Sharutin V.V., Egorova I. V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phosphorus-containing Complexes: [Ph₄P]⁺₂ [Hg₄I₁₀]²⁻ and [Ph₄P]⁺₂ [BiI₅(Me₂S=O)]²⁻. *J. Coord. Chem.*, 2005, no. 10(31), pp. 791–795.
20. Pohl S., Saak W., Haase D. [Ph₄P]₂[Sb₂I₈]: Weak Interactions Between Phenyl Groups of the Cation and Antimony Atoms of the Anion. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1987. V. 26, no. 5, pp. 467–468.
21. Krautscheid H. (BzI₄P)₂[Bi₂I₈]. Ein Iodobismutat Mit Fünffach Koordiniertem Bi³⁺-ion. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, vol. 625, no. 2, pp. 192–194.
22. Sharutin V.V., Egorova I. V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O. K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₃(*n*-Pr)P]⁺₂ [Bi₂I₈ · 2Me₂S=O]²⁻, [Ph₃(*i*-Bu)P]⁺₂ [Bi₂I₈ · 2Me₂S=O]²⁻, [Ph₃(*n*-Bu)P]⁺₂ [Bi₂I₈ · 2Me₂S=O]²⁻ and [Ph₃(*n*-Am)P]⁺₂ [Bi₂I₈ · 2Me₂S=O]²⁻. *J. Inorg. Chem.*, 2009, no. 2(54), pp. 274–282. DOI: 10.1134/S0036023609020120.
23. Schulz, A. Binary Pnictogen Azides – an Experimental and Theoretical Study: [As(N₃)₄]⁻, [Sb(N₃)₄]⁻, and [Bi(N₃)₅(dmsO)]²⁻ / A. Schulz, A. Villinger. *Chem.-Eur. J.* 2012, vol. 18, no. 10, pp. 2902–2911. DOI: 10.1002/chem.201102656.

24. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis of Bismuth Complex Compounds From Bismuth Iodide and Ammonium and Phosphonium Salts. *J. Gen. Chem.*, 2008, no. 7(78), pp. 1089–1090. DOI: 10.1134/S1070363208070049.
25. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes: $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+ [\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-} [\text{BiI}_6\text{Br}_3]^{3-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ and $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3^+ [\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$. *J. Inorg. Chem.*, 2009, no. 1(54), pp. 53–69. DOI: 10.1134/S0036023609010124.
26. Okrut A., Feldmann C. Ein Neues *cis*- $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ -Anion in Tri(*n*-butyl)methylammonium Dodecaiodotribismutat. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, vol. 632, no. 3, pp. 409–412.
27. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Antimony Complexes $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2^+ [\text{SbI}_5]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$. *J. Gen. Chem.* 2011, no. 11(81), pp. 1782–1788. DOI: 10.1134/S1070363211110041.
28. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phosphorus-containing Complexes: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$. *J. Coord. Chem.*, 2005, no. 10(31), pp. 791–795.
29. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B. [Synthesis and Structure of Antimony Complexes $[\text{Me}_3\text{NH}]_3^+ [\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ and $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{MeCN}$]. *Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2011, vol. 27, no. 14, pp. 25–30. (in Russ.). ROI: jbc-01/11-27-13-25.
30. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Davydova O.A. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]_4^+ [\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$, $[(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_8\text{Bi}]^+ [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. *J. Gen. Chem.* 2012, no. 2(82), pp. 197–201. DOI: 10.1134/S1070363212020041.
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Centurin V.S. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+ [\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+ [(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$. *J. Inorg. Chem.*, 2017, no. 6(62), pp. 782–793. DOI: 10.1134/S0036023617060201
32. Syntheses, Structures and Vibrational Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Solvates of Bismuth(III) Bromide and Iodide / G.A. Bowmaker, J.M. Harrowfield, P.C. Junk et al. // *Austr. J. Chem.* – 1998. – V. 51, № 4. – P. 285–292. DOI: 10.1071/c97035.
33. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M., Mosunova T.V. [Synthesis and structure of bismuth complexes $[p\text{-Tol}_4\text{E}]_3^+ [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ E=P, Sb]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 44–51. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem150406.
34. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and Structure of Silver Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}]_2^+ [\text{AgBr}_3]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_3\text{H}_5\text{-cyclo}]_n^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$. *J. Coord. Chem.*, 2016, no. 2(42), pp. 110–115. DOI: 10.1134/S107032841602007X.
35. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and Structure of Silver Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3]_2^+ [\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Am})]_2^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}]_2^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^-$, $[\text{Me}_4\text{P}]_n^+ [\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^-$. *J. Inorg. Chem.*, 2016, no. 4(61), pp. 472–481. DOI: 10.1134/S0036023616040173
36. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. Synthesis and Structure of Silver Complexes $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]_2^+ [\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_n^+ [\text{Ag}_3\text{I}_4]_n^-$. *J. Gen. Chem.*, 2016, no. 7(86), pp. 1177–1182. DOI: 10.1134/S1070363216070203.
37. Structural and Spectroscopic Characterization of Complexes Containing the Mononuclear Trihalogenometalates $[\text{CuI}_3]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, and $[\text{AgI}_3]^{2-}$. Crystal Structure of $[\text{PMePh}_3]_2[\text{CuI}_3]$ / G.A. Bowmaker, G.R. Clark, D. Alan Rogers et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – P. 37–45.
38. Helgesson G., Jagner S. Two Compounds Containing Dinuclear Three-co-ordinated Halogenoargentate(I) an Ions: Crystal Structures of *Bis*(tetraphenylphosphonium) Di- μ -chlorodichlorodiargentate(I) and *Bis*(tetraphenylphosphonium) Di- μ -bromodibromodiargentate(I). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1988. P. 2117–2120.
39. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Neudachina A.N. [Synthesis and Structure of Silver Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHPPh}_3]^{2+} [\text{Ag}_2\text{Br}_4]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_2 [\text{Ag}_5\text{Br}_9]^{4-} \cdot \text{dmsO}$]. *Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2014, vol. 39, no. 10, pp. 54–57. (in Russ.)
40. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Neudachina A.N., Somov N.V. [Synthesis and Structure of Silver Complexes $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_3^+ [\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$]. *Butlerovskie soobshheniya [Butlerov Communications]*, 2014, vol. 39, no. 8, pp. 97–99. (in Russ.)

41. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Pakusina A.P., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B. Synthesis and Structure of Gold and Copper Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3][\text{AuCl}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. *J. Inorg. Chem.* 2010, no. 9(55), pp. 1499–1505. DOI: 10.1134/S0036023610090135.
42. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Vinokurova L.N. [Synthesis and Crystal structure of Butyltriphenylphosphonium Tetrachloroaurate $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuCl}_4]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2011, vol. 27, no. 16, pp. 68–71. (in Russ.)
43. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Crystal Structure of Acetyltriphenylphosphonium Tetrachloroaurate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{AuCl}_4]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2014, vol. 38, no. 5, pp. 151–154. (in Russ.)
44. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Gold $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+[\text{AuCl}_4]^-$. *J. Inorg. Chem.* 2015, no. 8(60), pp. 1040–1045. DOI: 10.7868/S0044457X15080188.
45. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Palladium, Platinum and Gold Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PdCl}_4(\text{dms})]^-$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{ dms}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_4]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{AuCl}_2]^-$]. *Bulletin of South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 33, no. 250, pp. 37–46. (in Russ.)
46. Rabinovich, V.A., Havin Z.Ya. *Kratkiy Himicheskiy Spravochnik* [Short Chemical Reference Book]. St. Petersburg: Chemistry, 1991. 432 p.
47. Taouss C., Jones P.G. Phosphane Chalcogenides and their Metal Complexes. II. Gold(I) Halide Complexes of some Diphosphane Monochalcogenides. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2014. – V. 69, № 3. – P. 25–48. DOI: 10.5560/ZNB.2014-3273.
48. Taouss, C. Halogenation of (Phosphine Chalcogenide)gold(I) Halides; Some Unexpected Products / C. Taouss, P.G. Jones // *Dalton Trans.* – 2011. – № 40. – P. 11687–11689. DOI: 10.1039/c1dt11476j
49. Schneider, D. Bromination of (Phosphine)gold(I) Bromide Complexes: Stoichiometry and Structure of Product / D. Schneider, O. Schuster, H. Schmidbauer // *Dalton Trans.* – 2005. – № 11. – P. 1940–1947. DOI: 10.1039/b502861b.
50. Sharutin V.V., Senchurin V.S. [Synthesis and Crystal Structure of Tetrabromoaurate Tetrabutylphosphonium $[\text{Bu}_4\text{P}]^+[\text{AuBr}_4]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2014, vol. 38, no. 5, pp. 155–157. (in Russ.)
51. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. [Synthesis and Crystal Structure of Tetrabromoaurate Butyltriphenylphosphonium $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+[\text{AuBr}_4]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija* [Butlerov Communications], 2013, vol. 33, no. 2, pp. 52–54. (in Russ.)
52. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Synthesis and structure of acetyltriphenylphosphonium bis (dimethylsulfoxide) tetrachlororuthenate (III) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{RuCl}_4(\text{DMCO})_2]^-$. *J. Gen. Chem.* 2015, no. 5(85), pp. 842–845. DOI: 10.1134/S1070363215050229.
53. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Sobalev S.A. Synthesis and Structure of Ruthenium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})_2]^{2-}$ and $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -4, CH_2Ph , CPh_3 , Ph , CH_2OCH_3 . *J. Inorg. Chem.* 2018, no. 1(63), pp. 54–59. DOI: 10.7868/S0044457X18010075.
54. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Kodess M.I. Synthesis and Structure of Ruthenium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4]_2[\text{RuCl}_6]$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4] \text{ trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dms})_2]$. *Russ. Chem. Bulletin*, 2017, no. 6, pp. 946–950. DOI: 10.1007/s11172-017-1836-2.
55. Dobrokhotova E.V. *Vzaimodeystvie galogenokompleksov osmiya (IV) s dimrtilsulfoksidom*. Avtoref. Dokt. Diss. [Interaction of Halogen Complexes of Osmium (IV) with Dimethyl Sulfoxide. Abstract of doct. Diss.]. Moscow, 2014. 145 p.
56. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S. Synthesis and Structure of Osmium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{OsCl}_6] \cdot 4\text{DMSO}$. *J. Gen. Chem.* 2015, no. 12(85), pp. 2072–2076. DOI: 10.1134/S1070363215120233.
57. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Pel'kov P.A., Kodess M.I. Synthesis and Structure of Osmium Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+[\text{OsBr}_6]^{2-}$ (R = C_3H_5 -*cyclo*, *n*- C_4H_9 , C_6H_{11} -*cyclo*, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$), $[\text{OsBr}_6]^{2-} \cdot \text{dms}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}[\text{OsBr}_6]^{2-} \cdot \text{dms}$. *J. Coord. Chem.* 2017, no. 2(43), pp. 103–111. DOI: 10.7868/S0132344X17020074.

58. Pressprich M.R., Willett R.D. Structures of the $P2_1/c$ Phases of $[(CH_3)_4P]_2CoI_4$ and $[(CH_3)_4P]_2CoBr_4$. *Acta Cryst.* 1991, C47, pp. 1188–1191.
59. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutin O.K., Kunkurdonova B.B. Synthesis and Structure of Cobalt Complexes $[Me_3EtN]^+_2[CoI_4]^{2-}$ and $[Me_3BuN]^+_2[CoI_4]^{2-}$. *J. Inorg. Chem.* 2011, no. 9(56), pp. 1457–1462. DOI: 10.1134/S0036023611090245.
60. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Fastovets O.A., Pakusina A.P. Synthesis and structure of cobalt complexes $[Ph_3(n-Pr)P]^+_2[CoI_4]^{2-}$ and $[Ph_3(n-Am)P]^+_2[CoI_4]^{2-}$. *J. Inorg. Chem.* 2010, no. 9(55), pp. 1494–1498. DOI: 10.1134/S0036023610090123.
61. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. Synthesis and Structure of the Rhodium Complex $[Ph_3MeP][RhBr_4(dmsO)_2-trans]$. *J. Coord. Chem.* 2014, no. 11(40), pp. 683–686. DOI: 10.1134/S1070328414110074.
62. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. Synthesis and Structure of Iridium Complexes $[Ph_3PR][IrCl_4(DMCO)_2-trans]$. *J. Gen. Chem.* 2015, no. 3(85), pp. 472–477. DOI: 10.1134/S1070363215030184.
63. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutin O.K. [Synthesis and Structure of the Palladium Complex $[Ph_4P]^+_2[PdCl_4]^{2-}$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2011, vol. 28, no. 20, pp. 31–34. (in Russ.)
64. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Ilchenko I.A. Synthesis and Structure of Palladium Complexes: $[Ph_3(cyclo-C_3H_5)P]^+_2[PdBr_4]^{2-}$, $[Ph_3(цикло-C_3H_5)P]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3(cyclo-C_3H_5)P]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$. *J. Coord. Chem.* 2015, no. 7(41), pp. 462–468. DOI: 10.1134/S1070328415070088.
65. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S., Ilchenko I.A., Andreev P.V. Synthesis and Structure of Palladium Complexes $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][PdBr_4]$, $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][Pd_2Br_6] \cdot DMF$ and $[Ph_3P(CH_2)_3PPh_3][PdBr_3(dmsO-S)]_2$. *J. Gen. Chem.* 2017, no. 1(87), pp. 122–127. DOI: 10.1134/S1070363217010194.
66. Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P. Mono-, Di- and Poly-nuclear Transition Metal Complexes of a *Bis*(tridentate) Ligand: Towards *p*-Phenylenediamine Bridged Coordination Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. P. 1751–1756.
67. Meyer D., Taige M.A., Zeller A. et al. Palladium Complexes with Pyrimidine Functionalized N-heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Organometallics.* 2009, vol. 28, no. 7, pp. 2142–2149. DOI: 10.1021/om8009238.
68. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. [Features of the interaction of tetrabromopalladium hydrochloric acid with tetraorganylphosphonium bromides in various solvents. Synthesis and structure of palladium complexes: $[Ph_3(cyclo-C_5H_9)P]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3BuP]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3AmP]^+_2[Pd_2Br_6]^{2-}$, $[Ph_3(cyclo-C_5H_9)P]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$, $[Ph_3BuP]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$ and $[Ph_3AmP]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2012, no. 6(30), pp. 41–49. (in Russ.)
69. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Ilchenko I.A. Synthesis and structure of palladium complex $[Ph_3PCH=CHPPh_3]^{2+}[PdBr_3(dmsO)]_2 \cdot dmsO$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015. vol. 7, no. 2. pp. 11–16.
70. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of the Palladium Complex $[Ph_4Sb(dmsO)]^+[PdBr_3(dmsO)]^-$. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2012, vol. 29, no. 2, pp. 26–30.
71. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutin O.K. Synthesis And Structure Of Palladium Complexes $[Ph_3PhCH_2P]^+[PdCl_3(dmsO)]^- \cdot dmsO$, $[Ph_4P]^+[PdCl_3(dmsO)]^-$ and $[Ph_4Sb(dmsO)]^+[PdCl_3(dmsO)]^-$. *J. Inorg. Chem.* 2013, no. 5(58), pp. 616–620. DOI: 10.1134/S0036023613050203.
72. Elding L.I., Noren B., Oskarsson A. Synthesis and Crystal Structure of Potassium Tetranitrato Palladate(II). *Inorg. chim. acta.* 1986, vol. 114, no. 1, pp. 71–74.
73. Langs D.A., Hare C.R., Little R.G. The Structure of *cis*-Dinitrato-*bis*(dimethyl sulphoxide)palladium(II). *Chem. Commun.* 1967, no. 21, pp. 1080–1081.
74. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S. [Synthesis And Structure Of Palladium Complexes: $[Ph_4Sb]^+_2[Pd_2I_6]^{2-}$, $[Ph_4Sb(dmsO)]^+_2[Pd_2I_6]^{2-}$, $[Ph_3AmP]^+_2[Pd_2I_6]^{2-}$ and $[Ph_3EtP]^+_2[Pd_2I_6]^{2-}$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2012, vol. 30, no. 6, pp. 50–56. (in Russ.)
75. Walbaum C., Pantenburg I., Meyer G. Molecular Iodine Catenation in the Anionic Chains $[Pd_2I_6(I_2)]^{2-}$. *Cryst. Res. Technol.* 2008, vol. 43, no. 11, pp. 1183–1186. DOI: 10.1002/crat.200800363.

76. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V. Synthesis and Structure of Hafnium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{HfCl}_6]^{2-}$, R = Et, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -4, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4. *J. Inorg. Chem.* 2020, no. 6(65), pp. 804–808. DOI: 10.31857/S0044457X20060203.
77. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V. Synthesis and Structure of Zirconium Complexes $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, R = Et, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$. *J. Inorg. Chem.* 2018, no. 12(63), pp. 1549–1554. DOI: 10.1134/S0036023618120197.
78. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Lobanova E.V., Andreev P.V. Synthesis and Structure of Triphenylbut-2-Enyl- and Triphenylmetoxymethylphosphonium Hexachlorozirconates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2019, no. 6(62), pp. 36–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5885.
79. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of Zirconium Complexes $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]_2^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_2^+[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4(\text{CHPh}_2-4)]_2^+[\text{ZrCl}_6]^{2-} \cdot 2\text{MeCN}$ and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2^+[\text{ZrCl}_6]^{2-}$. *Izv. Acad. of Sciences. Chem. Series*, 2019, no. 1, pp. 24–31.
80. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A., Danilina E.I. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Dicyanoargentates: $[\text{PH}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{pph}_3]^{2+}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- [\text{Br}]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2020, no. 4(63), pp. 17–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6132.
81. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A., Tarasova N.M., Polozova V.V. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Dicyanoargentates $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-_2$ and $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (R = Et, $\text{CH}=\text{CMe}_2$). *J. Inorg. Chem.* 2019, no. 12(64), pp. 1304–1311. DOI: 10.1134/S0036023619120155.
82. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium Dicyanoaurates $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, CHCHMe , $(\text{CH}_2)_4\text{Br}$. *J. Inorg. Chem.* 2019, no. 6(64), pp. 607–612. DOI: 10.1134/S0036023619060147.
83. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N. Alkyltriphenylphosphonium Dicyanodibromoaurates $[\text{Ph}_3\text{PAlk}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$, Alk = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ -2, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -cyclo, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -4. *J. Inorg. Chem.* 2020, no. 2(65), pp. 171–178. DOI: 10.31857/S0044457X20020154.
84. Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Andreev P.V., Eltsov O.S. Synthesis and Structure of methyltriphenylphosphonium dicyanodibromoaurate $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2020, no. 3(63), pp. 10–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6097.
85. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A. Synthesis and structure of hexachloroplatinate complexes. *J. Gen. Chem.* 2019, no. 9(89), pp. 1816. DOI: 10.1134/S1070363219090147.
86. Tkacheva A.R. [Reactions of Tetraorganylphosphonium and Tetraethylammonium Chlorides with Hexachloroplatinic Acid Hydrate in Acetonitrile and Diethyl Sulfoxide Solutions]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2019, vol. 1(11), pp. 25–33. DOI: 10.14529/chem190103. (in Russ.)
87. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tkacheva A.R., Khamidullin R.M., Andreev P.V. [Synthesis and Structure of Platinum Complexes]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2016, vol. 47, no. 8, pp. 150–153. (in Russ.)
88. Batsanov S.S. [Atomic radii of elements]. *J. Inorg. Chem.*, 1991, no. 12(36), pp. 3015. (in Russ.)
89. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_3(\text{dmsO})]^-$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]^-$. *J. Inorg. Chem.* 2013, no. 1(58), pp. 36–40. DOI: 10.1134/S0036023613010191
90. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutin O.K. [Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsO})]^+[\text{PtCl}_5(\text{dmsO})]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2011, vol. 28, no. 20, pp. 35–39. (in Russ.)
91. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Tkacheva A.R. Synthesis and Structure of Platinum Complexes with Organyltriphenylphosphonium and DMSO chlorides. *J. Gen. Chem.* 2018, vol. 8, no. 7, pp. 1456. DOI: 10.1134/S1070363218070174.
92. Thomas R., Shoemaker C.B., Eriks K. The Molecular and Crystal Structure of Dimethyl Sulfoxide, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$. *Acta Crystallogr.* 1966, vol. 21, no. 1. P. 12. DOI: 10.1107/S0365110X66002263.
93. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of Palladium, Platinum and Gold Complexes: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3\text{dmsO}]^-_2$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-}$ -4 dmsO,

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^{-}_2$ and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_2]^{-}_2$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2011, vol. 33, no. 250, pp. 37–46. (in Russ.)

94. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Diethyl Sulfoxide Complexes of Platinum. *J. Gen. Chem.* 2019. no. 2(89), pp. 283–290. DOI: 10.1134/S107036321902018X.

95. Karapetyan A.A., Markaryan Sh.A., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. [Crystalline and molecular structure of diethyl sulfoxide]. *J. Arm. chem.*, 1989, vol. 42, no. 8, p. 483.

96. Calligaris M., Carugo M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1996. Vol. 153. N 5. P. 83. DOI: 10.1016/0010-8545(95)01193-5

97. Calligaris M. Stereochemical Aspects of Sulfoxides and Metal Sulfoxide Complexes. *Croat. Chem. Acta.* 1999, vol. 72, no. 2–3, p. 147.

98. Calligaris M. Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: an update. *Coord. Chem. Rev.* 2004, vol. 248, no. 4, pp. 351–375. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.005.

99. Sotman S.S., Fundamensky V.S., Kukushkin V.Yu., Pankova E. Yu. Redox Transformations of Pt (IV) Complexes with Coordinated Dimethyl Sulfoxide Molecules. Crystal and Molecular Structure of Triphenylbenzylphosphonium Trichloro(dimethylsulfoxide)platinate (II). *J. Gen. Chem.* 1988, no. 10(58), pp. 2297–2304.

100. Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of (Methoxymethyl)triphenylphosphonium Trichloro(dimethylsulfoxido)platinate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020, no. 5(63), pp. 33–37. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6115.

101. Tkacheva A.R., Sharutin V.V. [Synthesis and Structure of Cis-[dichloro (triphenylphosphine)(diethylsulfoxido)platinum (II)]]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 3, pp. 59–65. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem180307.

102. Zykova A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Organyltriphenylphosphonium and -stibonium Hexabromoplatinates. *J. Gen. Chem.* 2020, no. 7(90), pp. 1297–1303. DOI: 10.31857/S0044460X 20080168.

103. Zykova A.R. [Synthesis and Structure of Cyclopropyltriphenylphosphonium Hexabromoplatinate] *Bulletin of South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 1, pp. 42–48. (in Russ.) DOI: 10.14529/chem200105

104. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. [Synthesis and Structure of the Complex $[\text{Ph}_3\text{PrP}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}_{0.83} [\text{PtBr}_4]^{2-}_{0.17}$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2011, vol. 28, no. 17, pp. 67–69. (in Russ.)

105. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Gushchin A.V. [Synthesis and Structure of Platinum Complexes: $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{dmsso})]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsso})]^-$ and $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsso})]^-$]. *Butlerovskie soobshhenija [Butlerov Communications]*, 2012, vol. 30, no. 4, pp. 55–63. (in Russ.)

106. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Somov N.V., Gushchin A.V.. Synthesis and Structure of Platinum Complexes $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsso})]^-$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsso})]^-$ and $[\text{Ph}_3\text{AmP}]^+[\text{PtBr}_5(\text{dmsso})]^-$. *J. Coord. Chem.* 2011, no. 11(37), pp. 857–863. DOI: 10.1134/S1070328411100113

Received 15 July 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Зыкова, А.Р. Синтез и строение арильных соединений фосфора / А.Р. Зыкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 5–50. DOI: 10.14529/chem200401

FOR CITATION

Zykova A.R. Synthesis and Structure of Aryl Phosphorus Compounds. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 4, pp. 5–50. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200401