

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОННОГО КОМПЛЕКСА СУРЬМЫ И ВИСМУТА $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$

Е.С. Механошина

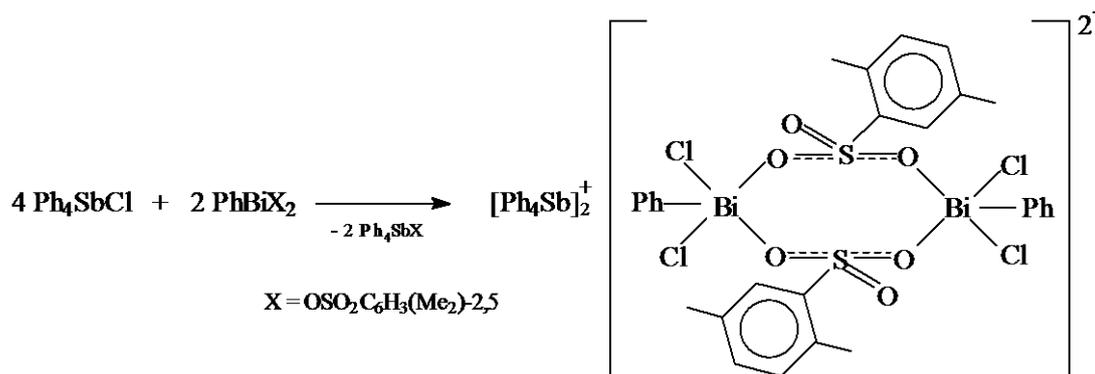
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида *пара*-толилвисмута и хлорида тетрафенилсурьмы в бензоле получен и структурно охарактеризован ионный комплекс сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор), кристалла **1** $[\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{SbBi}]$, M 992,82; сингония моноклинная, группа симметрии $C2/c$; параметры ячейки: $a = 22,93(2)$, $b = 13,953(16)$, $c = 26,35(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$, $\beta = 105,19(3)$, $\gamma = 90,00$ град., $V = 8136(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,621 \text{ г/см}^3$; 2θ 5,84–57,2 град., размер кристалла $0,5 \times 0,16 \times 0,03 \text{ мм}^3$; интервалы индексов отражений – $30 \leq h \leq 30$, $-18 \leq k \leq 18$, $-34 \leq l \leq 35$, всего отражений 116516, независимых отражений 10179; $R_{\text{int}} = 0,1439$, $GOOF$ 1,085; R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ $R_1 = 0,0552$, $wR_2 = 0,1004$; R -факторы по всем отражениям $R_1 = 0,1097$, $wR_2 = 0,1200$; остаточная электронная плотность (max/min) $0,97/-1,45 \text{ e/\AA}^3$ атомы сурьмы в катионах имеют искаженную тетрагональную координацию (углы CSbC 104,8(3)–113,2(3)°). Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,081(7)–2,098(7) \AA). В centrosимметричных биядерных анионах $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ атомы висмута имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) \AA . Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа Cl \cdots H 2,73–2,94 \AA . Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структуры **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция, дихлорид *пара*-толилвисмута, хлорид тетрафенилсурьмы, бензол, комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$, строение, рентгеноструктурный анализ.

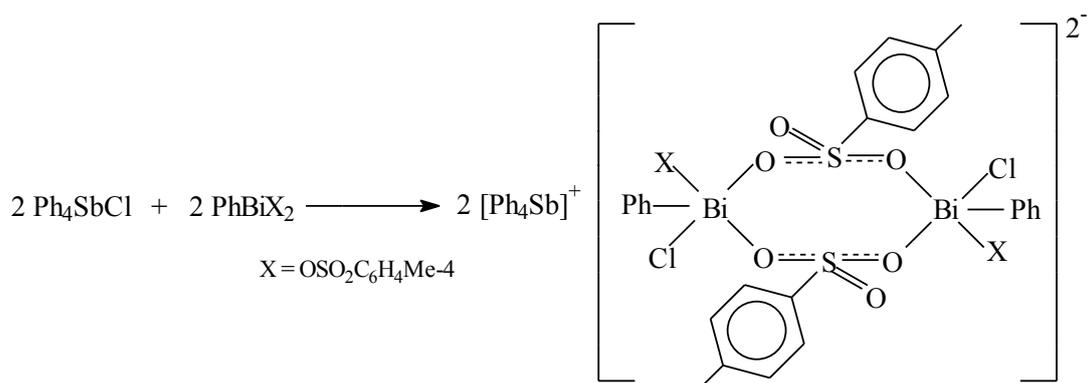
Интерес к ионным комплексам сурьмы и висмута связан с открытием их свойств сегнетоэлектриков, фото-, термо- и сольвохромизма, люминесценции [1–5].

Известно, что производные трехвалентного висмута общей формулы Ag_2BiX или AgBiX_2 можно синтезировать по реакции деарилрования триарилвисмута кислотами HX [6]. Известно также, что производные висмута этого типа способны реагировать с галогенидами тетрафенилстибония [7]. Так, найдено, что в результате взаимодействия хлорида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута (эфир-бензол, 1:1, 20°C, 24 ч) из реакционной смеси было выделено два кристаллических продукта. Один из них был идентифицирован как 2,5-диметилбензолсульфонат тетрафенилсурьмы. Строение второго соединения удалось установить только методом рентгеноструктурного анализа. Бесцветные кристаллы с температурой плавления 136–137 °C, выделенные из реакционной смеси, как оказалось, представляют собой комплексное соединение, состоящее из катионов тетрафенилстибония и биядерных анионов циклического строения – ди- μ -(2,5-диметилбензолсульфонато)-*бис*[фенилдихлоровисмат(III)] тетрафенилсурьмы. Исходя из этого, была предложена следующая схема взаимодействия хлорида тетрафенилсурьмы с *бис*(2,5-диметилбензолсульфонатом) фенилвисмута.



Согласно данной схеме выходы 2,5-диметилбензолсульфоната тетрафенилсурьмы и ди- μ -(2,5-диметилбензолсульфонато)-*бис*[фенилдихлоровисмата(III)] тетрафенилсурьмы составили 83 и 89 % соответственно. В полученном комплексе катион Ph_4Sb^+ имеет обычное тетраэдрическое строение. В анионе два атома висмута связаны между собой двумя мостиковыми 2,5-диметилбензолсульфонатными лигандами через атомы кислорода. Координация атомов висмута октаэдрическая, одно положение занято неподеленной электронной парой; длины связей составляют: $\text{Bi}-\text{Cl}$ 2,531(2) и 2,548(2), $\text{Bi}-\text{O}$ 2,644(6) и 2,668(6), $\text{Bi}-\text{C}$ 2,237(9) Å. Удлинение связи $\text{Bi}-\text{O}$ по сравнению с аналогичными связями в аренсульфонатах дифенилвисмута можно объяснить увеличением координационного числа атома висмута и перераспределением электронной плотности по большему числу связей. Восьмичленное кольцо, состоящее из атомов висмута, кислорода и серы, центросимметрично, обладает конформацией *кресло*, два противоположных атома кислорода [O(2) и O(2a)] выходят из плоскости остальных (компланарных в пределах 0,09 Å) в разные стороны на 0,93 Å.

Несколько иначе реагирует хлорид тетрафенилсурьмы и *бис*(4-метилбензолсульфонат) фенилвисмута. В этом случае продуктом реакции является только одно соединение, выделенное в виде крупных кристаллов, плавящихся при температуре 88–90 °С, которое было охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что при взаимодействии указанных выше реагентов происходит переход иона хлора от хлорида тетрафенилсурьмы в координационную сферу атомов висмута, при этом обмена аренсульфонатной группы на хлор, как в предыдущем случае, не наблюдается.

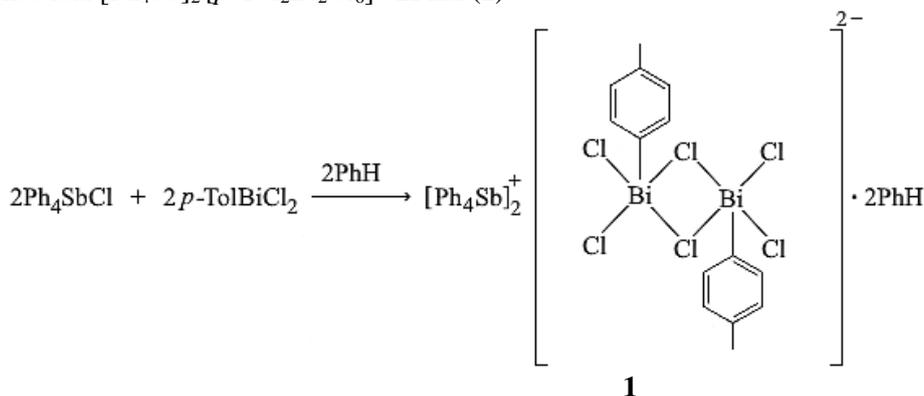


Полученный комплекс имеет общую формулу $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{Ph}_2\text{Bi}_2(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{PhH}$. Выход продукта составил 92 %. Координация атомов висмута в анионе октаэдрическая, одно положение занято свободной электронной парой. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ в цикле равны 2,446(5) и 2,622(5) Å. Расстояние $\text{Bi}-\text{Cl}$ составляет 2,536(2) Å. Восьмичленное кольцо, состоящее из атомов висмута, кислорода и серы, центросимметрично, обладает конформацией *кресло*, два противоположных атома кислорода [O(б) и O(ба)] выходят из плоскости остальных в разные стороны на 0,62 Å.

В настоящей работе была исследована реакция дихлорида *para*-толилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы в бензоле. Предполагалось, что взаимодействие дихлорида арилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы приведет к образованию комплекса, в биядерном анионе которого атомы хлора будут выполнять мостиковую функцию. Отметим, что ионные комплексы висмута,

содержащие моно-, олиго- и полиядерные анионы достаточно хорошо изучены и наиболее полные обзоры по синтезу, свойствам и возможностям их использования были опубликованы в последнее время [8, 9], однако биядерные анионы висмута с мостиковыми атомами хлора до настоящего времени неизвестны. К настоящему времени описаны комплексы висмута только с мостиковыми атомами иода [10–22].

Показано, что продуктом реакции дихлорида *пара*-толилвисмута с хлоридом тетрафенилсурьмы в бензоле является сольват ди- μ -(хлоро)-*бис*[*пара*-толилдихлоровисмат(III)] тетрафенилсурьмы с бензолом $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**):



Прозрачные бесцветные кристаллы, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, растворимые в ацетоне, ароматических углеводородах, хлороформе и диоксане, выделялись из реакционной смеси в течение 24 ч.

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полоса поглощения средней интенсивности валентных колебаний связей Sb–C при 446 см^{-1} . Полосы поглощения валентных колебаний метильных групп расположены в ИК-спектре при 3012 см^{-1} (асимметричные колебания) и при 2986 см^{-1} (симметричные колебания). ИК-спектр соединения **1** также содержит характерные полосы валентных колебаний углеродного скелета ароматических фрагментов: $1477, 1435 \text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$ отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3051 см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – полоса при 799 см^{-1} , плоскостным деформационным колебаниям – полосы при 1065 и 995 см^{-1} [23–25].

По данным рентгеноструктурного анализа, кристалл **1** состоит из несколько искаженных тетраэдрических катионов тетрафенилстибония (углы CSbC составляют $104,8(3)^\circ$ – $113,2(3)^\circ$) (рис. 1).

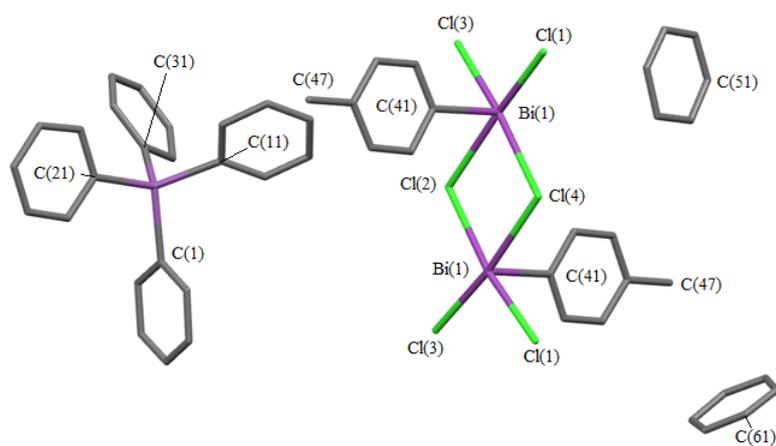


Рис. 1. Строение комплекса **1**

Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений ($2,081(7)$ – $2,098(7) \text{ \AA}$), что меньше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров ($2,19 \text{ \AA}$ [26]). В центросимметричных биядерных анионах $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ атомы висмута имеют слабо-искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале $81,95(10)$ – $91,18(10)^\circ$, *транс*-углы ClBiCl состав-

Неорганическая химия

ляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å. Структурная организация в кристалле **1** обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа C1⋯H 2,73–2,94 Å (сумма ван-дер-ваальсовых атомов-партнеров 4,0 Å [27]).

Экспериментальная часть

Синтез комплекса [Ph₄Sb]₂ [p-Tol₂Bi₂Cl₆] · 2PhH (1**).** Смесь 0,11 г (0,3 ммоль) дихлорида *пара*-толилвисмута, полученного из 0,15 г (0,3 ммоль) три(*пара*-толил)висмута, и 0,14 г (0,3 ммоль) хлорида тетрафенилстибония в 15 мл бензола выдерживали 24 ч при комнатной температуре. На стенках колбы выделялись бесцветные кристаллы **1** с т. разл. 125 °С. Из бензольного раствора выделяли 0,265 г несколько загрязненного **1**. Общий выход 89 %. Найдено: С 51,38; Н 4,37. С₄₃Н₃₉Cl₃SbBi. Вычислено: С 51,97; Н 3,93.

Элементный анализ на С и Н выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 3051, 3012, 2986, 1477, 1435, 1335, 1186, 1065, 995, 799, 743, 733, 689, 478, 446.

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

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристалла **1** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [28]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [29], OLEX2 [30]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2.

Таблица 1

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

Параметр	Значение
Формула	C ₄₃ H ₃₉ BiCl ₃ Sb
<i>M</i>	992,83
<i>T</i> , К	293
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	22,93(2)
<i>b</i> , Å	13,953(16)
<i>c</i> , Å	26,35(3)
α , град.	90,00
β , град.	105,19(3)
γ , град.	90,00
<i>V</i> , Å ³	8136(15)
<i>Z</i>	8
ρ (выч.), г/см ³	1,621
μ , мм ⁻¹	5,209
<i>F</i> (000)	3856,0
Размер кристалла, мм	0,5 × 0,16 × 0,03
Область сбора данных по 2 θ , град	5,84–57,2
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 30, -18 \leq k \leq 18, -34 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	116516
Независимых отражений	10179
<i>R</i> _{int}	0,1439
Переменных уточнения	435

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
GOOF	1,085
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0552$, $wR_2 = 0,1004$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1097$, $wR_2 = 0,1200$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,97/–1,45

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединении 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–C(31)	2,096(7)	O(1)Sb(1)O(3)	174,99(15)
Sb(1)–C(1)	2,098(7)	C(11)Sb(1)C(31)	104,8(3)
Sb(1)–C(11)	2,081(7)	C(11)Sb(1)C(21)	113,2(3)
Sb(1)–C(21)	2,097(7)	Cl(2)Bi(1)Cl(4)	81,95(10)
Bi(1)–Cl(2)	2,859(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(2)	171,92(7)
Bi(1)–Cl(4)	2,875(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(4)	91,18(10)
Bi(1)–Cl(1)	2,615(3)	Cl(3)Bi(1)Cl(2)	91,00(10)
Bi(1)–Cl(3)	2,606(3)	Cl(3)Bi(1)Cl(4)	172,84(7)
Bi(1)–C(41)	2,249(7)	Cl(3)Bi(1)Cl(1)	95,94(11)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Выводы

Установлено, что взаимодействие эквимольных количеств дихлорида пара-толил-висмута с хлоридом тетрафенилстибония в бензоле приводит к образованию сольвата ди- μ -(хлоро)-бис[пара-толилдихлоровисмата(III)] тетрафенилсурьмы с бензолом $[Ph_4Sb]_2 [p-Tol_2Bi_2Cl_6] \cdot 2PhH$, в катионе которого атом сурьмы имеет искаженную тетрагональную координацию, а атомы висмута в centrosymmetric биядерных анионах $[p-Tol_2Bi_2Cl_6]^{2-}$ имеют слабоискаженную октаэдрическую координацию (*цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å).

Благодарность

Выражаю признательность профессору В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристалла соединения **1** и помощь при работе над статьей.

Литература

1. The Motley Family of Polar Compounds (MV)[M(X₅–xX'x)] Based on Anionic Chains of *Trans*-Connected M(III)(X,X')₆ Octahedra (M=Bi, Sb; X, X'=Cl, Br, I) and Methylviologen (MV) Dications / N. Leblanc, N. Mercier, M. Allain et al. // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 195. – P. 140–148. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.020.
2. Jakubas, R. Ferroelectric Properties of [4-NH₂C₅H₄NH][SbCl₄] / R. Jakubas, Z. Ciunik, G. Bator // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 024103. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.024103.
3. Bujak, M. Synthesis of Chloroantimonates(III) with Selected Organic Cations. X-Ray Studies of Phase Transition in Ferroelectric *Tris*(trimethylammonium) Nonachlorodiantimonate(III) at 125 K / M. Bujak, J. Zaleski // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177, № 9. – P. 3202–3211. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.036.
4. A Ferroelectric Inorganic–Organic Hybrid Based on NLO-Phore Stilbazolium / G. Xu, Y. Li, W.W. Zhu et al. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2179–2183. DOI: 10.1039/B819473D.
5. Metal–Organic Complex Ferroelectrics / T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3577–3598. DOI: 10.1039/c0cs00226g.

6. Шарутин, В.В. Синтез, строение и применение органических соединений висмута / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Координационная химия. – 2021. – Т. 47, № 12. – С. 719–788. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
7. Реакции галогенидов тетра- и трифенилсурьмы с бис(аренсульфонатами) фенилвисмута. Образование нового 8-членного макроцикла, содержащего атомы Bi, O, S в кольце / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, М.В. Житкевич и др. // Журн. общ. хим. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 923–930.
8. Adonin, S.A. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties / S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 312. – P. 1–21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
9. Шарутин, В.В. Синтез, реакции и строение арильных соединений пентавалентной сурьмы / В.В. Шарутин, А.И. Поддельский, О.К. Шарутина // Коорд. химия. – 2020. – Т. 46, № 10. – С. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^+$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$, $[(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_8\text{Bi}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 197–201.
11. 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. 766–776. DOI: 10.1134/S0036023617060201.
12. 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 / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2015. – V. 7, № 4. – P. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.
13. 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.
14. Three Inorganic–Organic Hybrids of Bismuth(III) Iodide Complexes Containing Substituted 1,2,4-Triazole Organic Components with Characterizations of Diffuse Reflectance Spectra / B. Liu, L. Xu, G.C. Guo et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179, № 6. – P. 1611–1617. DOI: 10.1016/J.SSSC.2006.02.011.
15. 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.
16. Clegg, W. Synthesis and Structure of $[\text{SMe}_3]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{SMe}_2)_2]$: a Dimethylsulphide Complex of Bismuth(III) / W. Clegg, N.C. Norman, N.L. Pickett // Polyhedron. – 1993. – V. 12, № 10. – P. 1251–1252. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)88219-4.
17. Structure–Property Relationships in Hybrid $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$ and $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ Isomorphs / M. Węclawik, A. Gągor, R. Jakubas et al. // Inorg. Chem. Front. – 2016. – V. 3, № 10. – P. 1306–1316. DOI: 10.1039/C6QI00260A.
18. Carmalt, C.J. Structural Studies on Some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions / C.J. Carmalt, L.J. Farrugia, N.C. Norman // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – V. 621, № 1. – P. 47–56.
19. 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.
20. Синтез, кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) с 6-метилхинолином / Б.В. Буквецкий, Т.В. Сторожук, А.Г. Мирочник и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69.
21. Dobrzycki, L. 1D vs 2D Crystal Architecture of Hybrid Inorganic–Organic Structures with Benzidine Dication / L. Dobrzycki, K. Woźniak // J. Mol. Struct. – 2009. – V. 921, № 1–3. – P. 18–33. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.12.027.
22. Crystal Structure, Vibrational and Optical Properties of a New Self-Organized Material Containing Iodide Anions of Bismuth(III), $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / C. Hrizi, A. Samet, Y. Abid et al. // J. Mol. Struct. – 2011. – V. 992, № 1–3. – P. 96–101. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.051
23. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

24. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин и др. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
25. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.
26. Covalent Radii Revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. – 2008. – Iss. 21. – P. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, iss. 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
28. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
29. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mexev@mail.ru.

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220208

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF IONIC COMPLEX INCLUDING ANTIMONY AND BISMUTH $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$

E.S. Mekhanoshina, mexev@mail.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The reaction of equimolar amounts of *para*-tolylbismuth dichloride with tetraphenylantimony chloride in benzene leads to formation of an ionic complex including antimony and bismuth $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ (**1**). The structure of complex **1** has been established by X-ray diffraction analysis. The X-ray structural analysis was carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (Mo K_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K [$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{SbBi}$, M 992.82; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 22.93(2)$, $b = 13.953(16)$, $c = 26.35(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$, $\beta = 105.19(3)$, $\gamma = 90.00 \text{ deg.}$, $V = 8136(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.621 \text{ g/cm}^3$; 2θ 5.84–57.2 deg., crystal size $0.5 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$; index ranges $-30 \leq h \leq 30$, $-18 \leq k \leq 18$, $-34 \leq l \leq 35$, total reflections 116516, independent reflections 10179; $R_{\text{int}} = 0.1439$, $GOOF$ 1.085, R -factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ $R_1 = 0.0552$, $wR_2 = 0.1004$; R -factors for all reflections $R_1 = 0.1097$, $wR_2 = 0.1200$; residual electron density (max/min) $0.97/-1.45 \text{ e/\AA}^3$]. In the molecule of crystal **1** the coordination of the antimony atom in cations is distorted tetrahedral (the CSbC angles are $104.8(3)^\circ$ – $113.2(3)^\circ$). The Sb–C bond lengths vary in a narrow range of values ($2.081(7)$ – $2.098(7) \text{ \AA}$). The coordination of the bismuth atoms in centrosymmetric binuclear anions $[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ is slightly distorted octahedral: the ClBiCl *cis*-angles are in the range $81.95(10)$ – $91.18(10)^\circ$, the ClBiCl *trans*-angles are $171.92(7)$, $172.84(7)^\circ$, the length of the Bi–C bond is $2.249(7) \text{ \AA}$. The structural organization in crystal **1** is due to weak intermolecular contacts of the $\text{Cl}\cdots\text{H}$ type, 2.73 – 2.94 \AA . Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for structure **1** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2125624; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: reaction, *para*-tolylbismuth dichloride, tetraphenylantimony chloride, benzene, complex $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$, structure, X-ray structural analysis.

References

1. Leblanc N., Mercier N., Allain M., Toma O., Pasquier C. The Motley Family of Polar Compounds (MV)[M(X₅-xX'_x)] Based on Anionic Chains of *Trans*-Connected M(III)(X,X')₆ Octahedra (M=Bi, Sb; X, X'=Cl, Br, I) and Methylviologen (MV) Dications. *J. Solid State Chem.*, 2012, vol. 195, pp. 140–148. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.020.
2. Jakubas R., Ciunik Z., Bator G. Ferroelectric Properties of [4-NH₂C₅H₄NH][SbCl₄]. *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 67, pp. 024103. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.024103.
3. Bujak M., Zaleski J. Synthesis of Chloroantimonates(III) with Selected Organic Cations. X-Ray Studies of Phase Transition in Ferroelectric *Tris*(trimethylammonium) Nonachlorodiantimonate(III) at 125 K. *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, no. 9, pp. 3202–3211. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.036.
4. Xu G., Li Y., Zhou W.-W., Wang G.-J., Long X.-F., Cai L.-Z. A Ferroelectric Inorganic–Organic Hybrid Based on NLO-Phore Stilbazolium. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, pp. 2179–2183. DOI: 10.1039/B819473D.
5. Hang T., Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal–Organic Complex Ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 3577–3598. DOI: 10.1039/c0cs00226g.
6. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Organic compounds of bismuth: synthesis, structure, and applications. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, no. 12, pp. 719–788. DOI: 10.31857/S0132344X21120021.
7. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Zhitkevich M.V., Kharsika A.N., Bliznyuk T.N., Pakusina A.P., Bel'skii V.K. Reactions of Tetra- and Triphenylantimony Halides with Phenylbismuth *Bis*(arenesulfonates). Formation of a New 8-Membered Macroring Incorporating Bi, O, and S Atoms. *Russ. J. General Chem.*, 2000, vol. 70, no. 6, pp. 923–930.
8. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 312, pp. 1–21. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.10.010.
9. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. Aryl Compounds of Pentavalent Antimony: Syntheses, Reactions, and Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 579–648. DOI: 10.31857/S0132344X20100011.
10. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Davydova O.A. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₄P]⁺₄[Bi₈I₂₈]⁴⁻, [Ph₄P]⁺₂[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻·2Me₂S=O, [(Me₂S=O)₈Bi]⁺[Bi₂I₉]³⁻. *Russ. J. General Chem.*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 197–201. DOI: 10.1134/S1070363212020041
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. Bismuth Complexes [p-Tol₄P]₂⁺[Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄Sb]₂⁺[Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄P]₂⁺[Bi₂I₈(dmsO)₂]²⁻ [Bu₄P]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄P]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄Sb]_n⁺[(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻: Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 766–776. DOI: 10.1134/S0036023617060201.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M., Mosunova T.V. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [p-Tol₄E]₃⁺[Bi₃I₁₂]³⁻·HOCH₂CH₂OC₂H₅ E=P, Sb. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.
13. Krautscheid H. (Bzl₄P)₂[Bi₂I₈] – Ein Iodobismutat Mit Fünffach Koordiniertem Bi³⁺-ion. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, vol. 625, no. 2, pp. 192–194.
14. Liu B., Xu L., Guo G.-C., Huang J.-S. Three Inorganic–Organic Hybrids of Bismuth(III) Iodide Complexes Containing Substituted 1,2,4-Triazole Organic Components with Characterizations of Diffuse Reflectance Spectra. *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, no. 6, pp. 1611–1617. DOI: 10.1016/J.JSSC.2006.02.011.
15. 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⁻ и [Ph₃(n-Am)P]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 2, pp. 274–282. DOI: 10.1134/S0036023609020120.
16. Clegg W., Norman N.C., Pickett N.L. Synthesis and Structure of [SMe₃]₂[Bi₂I₈(SMe₂)₂]: a Dimethylsulphide Complex of Bismuth(III). *Polyhedron*, 1993, vol. 12, no. 10, pp. 1251–1252. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)88219-4.
17. Węclawik M., Gaęor A., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A., Medycki W., Baran J., Gałazka M. Structure–Property Relationships in Hybrid (C₃H₅N₂)₃[Sb₂I₉] and (C₃H₅N₂)₃[Bi₂I₉] Isomorphs. *Inorg. Chem. Front.*, 2016, vol. 3, no. 10, pp. 1306–1316. DOI: 10.1039/C6QI00260A.

18. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. Structural Studies on Some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, vol. 621, no. 1, pp. 47–56.
19. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis of Bismuth Complexes from Bismuth Iodide and Ammonium and Phosphonium Salts. *Russ. J. General Chem.*, 2008, vol. 78, no. 7, pp. 1089–1090. DOI: 10.1134/S1070363208070049.
20. Bukvetski B.V., Storozhuk T.V., Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Antimony(III) Halide Complexes with 6-Methylquinoline. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 53–69.
21. Dobrzycki L., Woźniak K. 1D vs 2D Crystal Architecture of Hybrid Inorganic–Organic Structures with Benzidine Dication. *J. Mol. Struct.*, 2009, vol. 921, no. 1–3, pp. 18–33. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.12.027.
22. Hrizi C., Samet A., Abid Y., Chaabouni S., Fliyou M., Koumina A. Crystal Structure, Vibrational and Optical Properties of a New Self-Organized Material Containing Iodide Anions of Bismuth(III), $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Mol. Struct.*, 2011, vol. 992, no. 1–3, pp. 96–101. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.051
23. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds. Reference Materials*. Moscow, MSU Publ., 2012, 54 p.
24. Vasiliev A.V., Grinenko E.V., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Textbook*. Saint-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007, 54 p.
25. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>.
26. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.*, 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
27. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar, D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 113, iss. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
28. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
29. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

Received 17 January 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Механошина, Е.С. Синтез и строение ионного комплекса сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ / Е.С. Механошина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 73–81. DOI: 10.14529/chem220208

FOR CITATION

Mekhanoshina E.S. Synthesis and Structure of Ionic Complex Including Antimony and Bismuth $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2[\text{p-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 2, pp. 73–81. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220208