

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Научная статья

УДК 546.185+546.151+546.87+547.53.024+548.312

DOI: 10.14529/chem260101

РЕАКЦИИ ИОДИДОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНΙΑ С ТРИИОДИДОМ ВИСМУТА

В.В. Шарутин[✉], В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием иодидов алкилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде или ацетоне синтезированы комплексы висмута: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (**3**) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (**4**), строение которых установлено методом РСА. Атомы Р в фосфониевых катионах **1,2** и двух пар кристаллографически независимых катионов комплексов **3,4** имеют искаженную тетрагональную координацию [СРС 107,36(16)–113,04(16)°, Р–С 1,787(4)–1,800(3) Å в **1**, 106,60(14)–111,53(16)°, 1,765(3)–1,801(3) Å в **2**, 106,21(19)–112,11(18)°, 1,779(4)–1,814(4) Å в **3**, 105(2)–114(3)°, 1,73(5)–1,83(6) Å в **4**]. В октаэдрических центросимметричных анионах $[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ комплекса **1** атомы иода занимают экваториальные положения [Bi–I 3,0190(3)–3,1029(3) Å], а в аксиальных позициях находятся молекулы диметилсульфоксида, координированные на атом металла атомами кислорода [Bi···O=SMe₂ 2,346(2), 2,382(3) Å]. Атомы висмута в биядерных центросимметричных анионах комплекса **2** имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию, причем атомы висмута связаны между собой двумя мостиковыми атомами иода [μ_2 -I–Bi 3,1679(3) и 3,2576(3) Å], которые компланарны с четырьмя терминальными атомами иода (Bi–I_{терм} 2,9560(3), 2,9797(3) Å. Два оставшихся положения при атомах висмута занимают атом иода [Bi–I 2,9849(3) Å (**2**)] и молекула *n*-лиганда (Bi···O 2,457(2) Å. Цис-углы BiI в биядерных анионах равны 93,531(8) и 95,671(8)°, транс-углы BiI и OBi составляют 168,815(7), 171,351(8)°. Продуктом реакции иодида метоксиметилтрифенилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (молярное соотношение 2:3) является комплекс **3**, состоящий из двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов алкилтрифенилфосфония и анионов $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$, в которых атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (транс-углы BiI составляют 168,924(8)–176,511(8)), концевые группировки BiI₃ симметрично располагаются у четырехядерного остова. Расстояния между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (2,996–3,444 Å) длиннее подобных терминальных связей (2,864–2,884 Å). При молярном соотношении иодида ацетонилтрифенилфосфония и трииодида висмута 1:2 образуется комплекс висмута **4** с октаэдрическим анионом, в котором анионы $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей Bi–I заметно различаются и расстояния Bi–I_{терм} изменяются в интервале 2,860(6)–2,919(6) Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями [μ_2 -I–Bi 3,024(7)–3,065(6) Å], [μ_3 -I–Bi 3,137(6)–3,374(7) Å]. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов **1–4** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2362566 (**1**), 2362615 (**2**), 2362596 (**3**), 2332810 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция, иодид ацетонил-, пропенил-, метоксиметилтрифенилфосфония, трииодид висмута, присоединение, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Реакции иодидов алкилтрифенилфосфония с трииодидом висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 5–13. DOI: 10.14529/chem260101

REACTIONS OF ALKYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM IODIDES WITH BISMUTH TRIIODIDE

V.V. Sharutin[✉], V.S. Senchurin, O.K. Sharutina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. The bismuth complexes $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (**2**), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (**3**) and $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (**4**) were synthesized by the interaction of alkyltriphenylphosphonium iodides with bismuth triiodide in dimethyl sulfoxide or acetone. The structures of these complexes were established by X-ray diffraction. The P atoms in phosphonium cations **1**, **2** and two pairs of crystallographically independent cations of complexes **3**, **4** have a distorted tetragonal coordination [CPC 107.36(16)°–113.04(16)°, P–C 1.787(4)–1.800(3) Å in **1**, 106.60(14)°–111.53(16)°, 1.765(3)–1.801(3) Å in **2**, 106.21(19)°–112.11(18)°, 1.779(4)–1.814(4) Å in **3**, 105(2)°–114(3)°, 1.73(5)–1.83(6) Å in **4**]. In the octahedral centrosymmetric anions $[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ of complex **1**, the iodine atoms occupy equatorial positions [Bi–I 3.0190(3)–3.1029(3) Å], and in the axial positions there are dimethyl sulfoxide molecules coordinated to the metal atom by the oxygen atoms [Bi⋯O=SMe₂ 2.346(2), 2.382(3) Å]. The bismuth atoms in the binuclear centrosymmetric anions of complexes **2** have a slightly distorted octahedral coordination, with the bismuth atoms linked to each other by two bridging iodine atoms [μ_2 -I–Bi 3.1679(3) and 3.2576(3) Å (**2**)], which are coplanar with four terminal iodine atoms (Bi–I_{term} 2.9560(3), 2.9797(3) Å (**2**)). The two remaining positions at the bismuth atoms are occupied by an iodine atom [Bi–I 2.9849(3) Å] and an *n*-ligand molecule (Bi⋯O 2.457(2) Å). The IBiI *cis*-angles in binuclear anions are 93.531(8) and 95.671(8)°, the IBiI and OBiI *trans*-angles are 168.815(7)°, 171.351(8)°. The product of the reaction of methoxymethyltriphenylphosphonium iodide with bismuth iodide in acetone (molar ratio 2:3) is complex **3**, consisting of two types of crystallographically independent tetrahedral alkyltriphenylphosphonium cations and the $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ anions, in which the Bi atoms have octahedral coordination (the IBiI *trans*-angles are 168.924(8)°–176.511(8)°), the terminal groups of BiI₃ are symmetrically located near the tetranuclear skeleton. The distances between the bismuth atoms and the bridging iodine atoms (2.996–3.444 Å) are longer than similar terminal bonds (2.864–2.884 Å). At the molar ratio of acetyltriphenylphosphonium iodide and bismuth triiodide of 1:2, a bismuth complex **4** is formed with the octahedral anion $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, in which the eight-nuclear anions $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ consist of four pairs of octahedra united along a common face with central hexacoordinated bismuth atoms, and the lengths of the Bi–I bonds differ significantly. The Bi–I_{term} distances vary in the range of 2.860(6)–2.919(6) Å, while the bridging iodine atoms are linked to the bismuth atoms by weaker bonds. [μ_2 -I–Bi 3.024(7)–3.065(6) Å], [μ_3 -I–Bi 3.137(6)–3.374(7) Å]. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles of nitrates **1–4** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2362566 (**1**), 2362615 (**2**), 2362596 (**3**), 2332810 (**4**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: reaction, acetyl-, methoxymethyl-, propenyltriphenylphosphonium iodide, bismuth triiodide, addition, complex, structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. Reactions of alkyltriphenylphosphonium iodides with bismuth triiodide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):5–13. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260101

Введение

Повышенное внимание к галогенидным комплексам висмута обусловлено их различными практически значимыми свойствами [1]. С теоретической точки зрения интерес представляет разработка надежных методов синтеза комплексов с заданным составом и строением. Проблема заключается в том, что висмут-, галоген-содержащие анионы характеризуются исключительным разнообразием дизайна. Так, анионы с иодидными лигандами могут быть моно-, би-, три-, тетра-, пента- и полиядерные, при этом строение анионов с одинаковым содержанием металла может меняться за счет изменения координационных чисел иода [2–14]. Формирование анионов управляется такими факторами как природа и мольное соотношение реагентов при синтезе,

природа катиона и растворителя. Установлено, например, что взаимодействие иодида тетрафенилстибония с трииодидом висмута (1:1 мольн.) в растворе ацетона приводит к образованию комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$, в то время как с аренсульфонатами тетрафенилстибония образуется комплекс $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{18}]$ [15]. Анионы комплексов с трифенилалкилфосфониевыми катионами в зависимости от строения алкильного радикала, синтезированные в ацетоне при мольном соотношении исходных реагентов 1:1, имеют состав $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2]^{2-}$, $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ [16], $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ [17]. В настоящей работе продолжено изучение реакций трииодида висмута с иодидами ацетонил-, пропенил- и метоксиметилтрифенилфосфония в диметилсульфоксиде и ацетоне. Целью работы было установление влияния растворителя, концентрации в нем иодид-анионов и природы алкильного радикала при атоме фосфора на формирование состава аниона кристаллов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры комплексов **1–4** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде. Смесь 0,10 г (0,224 ммоль) иодида ацетонилтрифенилфосфония и 0,132 г (0,224 ммоль) трииодида висмута растворяли при перемешивании в 5 мл ДМСО. После испарения растворителя получили 0,24 г (90 %) оранжевых кристаллов $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+[\text{BiI}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (**1**) с т. пл. 77 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 3018, 2999, 2989, 2945, 2910, 2825, 2719, 1718, 1585, 1481, 1436, 1408, 1396, 1365, 1341, 1310, 1281, 1196, 1159, 1146, 1109, 1069, 1028, 995, 974, 941, 912, 829, 795, 781, 743, 716, 687, 664, 615, 592, 550, 511, 501, 488, 473, 442, 405. Найдено, %: С 25,09; Н 2,81. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BiI}_4\text{O}_3\text{PS}_2$. Вычислено, %: С 25,16; Н 2,68.

Взаимодействие иодида пропенилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в диметилсульфоксиде. Оранжевые кристаллы **2** получали аналогично (т. пл. 149 °С, 96 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 3040, 3021, 2994, 2968, 2924, 2913, 2872, 2853, 2799, 1607, 1587, 1578, 1549, 1483, 1474, 1437, 1406, 1389, 1337, 1314, 1288, 1250, 1184, 1161, 1115, 1072, 1059, 1026, 997, 982, 961, 935, 903, 849, 816, 743, 725, 687, 660, 594, 565, 534, 515, 509. Найдено, %: С 25,06; Н 2,45. $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{BiI}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 25,14; Н 2,37.

Взаимодействие иодида метоксиметилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне. Смесь 0,10 г (0,23 ммоль) иодида метоксиметилтрифенилфосфония и 0,20 г (0,34 ммоль) трииодида висмута (мольное соотношение исходных реагентов 2:3) растворяли при перемешивании в 20 мл ацетона. После медленного испарения растворителя получили 0,26 г (86 %) оранжево-красных кристаллов **3** с т. пл. 210 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2994, 2982, 2947, 2928, 2884, 2874, 2859, 2824, 2776, 1585, 1481, 1437, 1400, 1358, 1333, 1308, 1217, 1186, 1163, 1115, 1099, 1026, 997, 943, 880, 845, 791, 739, 723, 685, 669, 615, 592, 577, 530, 500, 442, 424. Найдено, %: С 18,08; Н 1,54. $\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{BiI}_{12}\text{O}_4\text{P}_4$. Вычислено, %: С 18,20; Н 1,52.

Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне. Аналогично при мольном соотношении исходных реагентов 1:2 получали красно-коричневые кристаллы **4** (т. пл. 208 °С, 92 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 3036, 3005, 2990, 2951, 2926, 2907, 2872, 2824, 2795, 1719, 1701, 1684, 1609, 1585, 1522, 1458, 1437, 1420, 1358, 1339, 1314, 1279, 1240, 1225, 1190, 1163, 1148, 1111, 1072, 997, 988, 943, 875, 841, 786, 770, 741, 686, 614, 582, 569, 547, 530, 503, 458, 441, 419, 408. Найдено, %: С 15,43; Н 1,25. $\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{P}_4\text{I}_{28}\text{Bi}_8$. Вычислено, %: С 15,50; Н 1,23.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1–4** проводили на автоматическом четырехкратном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур **1–4** выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [18–20]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. 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 структур 1–4

Параметр	1	2	3	4
Формула	C ₂₅ H ₃₂ BiI ₄ O ₃ PS ₂	C ₂₃ H ₂₆ BiI ₄ OPS	C ₄₀ H ₄₀ Bi ₃ I ₁₁ O ₂ P ₂	C ₄₂ H ₄₀ O ₂ P ₂ I ₁₄ Bi ₄
<i>M</i>	1192,18	1098,05	2637,50	3251,20
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	9,1697(3)	9,2560(4)	18,5792(5)	10,91(2)
<i>b</i> , Å	13,5333(5)	13,5776(6)	16,1485(3)	16,98(4)
<i>c</i> , Å	27,8361(7)	13,7262(4)	21,7792(6)	19,58(4)
α , град.	90,00	115,721(4)	90,00	95,90(11)
β , град.	90,544(2)	101,391(3)	111,541(3)	98,95(8)
γ , град.	90,00	94,108(4)	90,00	101,02(10)
<i>V</i> , Å ³	3454,20(19)	1499,12(10)	6077,9(3)	3485(12)
<i>Z</i>	4	2	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,292	2,433	2,882	3,098
μ , мм ⁻¹	8,870	10,136	14,334	16,345
<i>F</i> (000)	2192,0	996,0	4632,0	2824,0
Размер кристалла, мм	0,58×0,48×0,1	0,45×0,2×0,17	0,5×0,14×0,05	0,58×0,33×0,16
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,14–55	6,02–55	6,3–55	5,64–54,52
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Измерено отражений	23689	16491	39880	69877
Независимых отражений	7907	6866	13832	15340
<i>R</i> _{int}	0,0276	0,0259	0,0269	0,1723
Переменных уточнения	331	284	525	579
GOOF	1,111	1,054	1,048	1,063
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0,0240, <i>wR</i> ₂ = 0,0468	<i>R</i> ₁ = 0,0206, <i>wR</i> ₂ = 0,0425	<i>R</i> ₁ = 0,0196, <i>wR</i> ₂ = 0,0369	<i>R</i> ₁ = 0,1723, <i>wR</i> ₂ = 0,3847
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0298, <i>wR</i> ₂ = 0,0491	<i>R</i> ₁ = 0,0228, <i>wR</i> ₂ = 0,0433	<i>R</i> ₁ = 0,0266, <i>wR</i> ₂ = 0,0390	<i>R</i> ₁ = 0,2739, <i>wR</i> ₂ = 0,4480
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0,78/-1,47	0,97-1,31	1,17/-0,79	5,42/-6,66

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1–4

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1			
Bi1–I4	3,0190(3)	I4–Bi1–I3	86,796(7)
Bi1–I3	3,1029(3)	I4–Bi1–I2	175,582(8)
Bi1–I2	3,0974(3)	I2–Bi1–I3	90,935(7)
Bi1–I1	3,0180 (3)	I1–Bi1–I4	93,937(7)
Bi1–O3	2,346(2)	I1–Bi1–I3	176,394(8)
Bi1–O2	2,382(3)	I1–Bi1–I2	88,096(7)
S2–O3	1,543(2)	O3–Bi1–I4	84,76(6)
S2–C29	1,779 (4)	O3–Bi1–O2	173,48(9)
S2–C30	1,783(4)	O3–S2–C30	103,42(17)
S1–O2	1,541(3)	O2–S1–C28	104,29(18)
S1–C27	1,776(4)	C28–S1–C27	98,4(2)
S1–C28	1,775(4)	C7–P1–C11	107,64(16)
P1–C7	1,798(4)	C1–P1–C7	108,98(17)
P1–C1	1,787(4)	C1–P1–C21	113,04(16)
P1–C21	1,790(4)	C1–P1–C11	107,36(16)

Окончание табл. 2

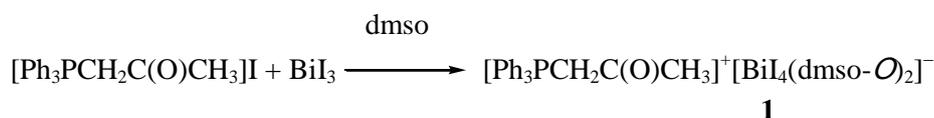
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
P1–C11	1,800(3)	C21–P1–C7	111,23(17)
O1–C8	1,207(4)	C21–P1–C11	108,37(16)
2			
Bi1–I2 ¹	3,2576(3)	I2–Bi1–I2 ¹	86,834(8)
Bi1–I2	3,1679(3)	I1–Bi1–I2 ¹	96,300(7)
Bi1–I1	2,9849(3)	I4–Bi1–I2	168,815(7)
Bi1–I4	2,9797(3)	I3–Bi1–I2	95,671(8)
Bi1–I3	2,9560(3)	I3–Bi1–I2 ¹	171,351(8)
Bi1–O1	2,457(2)	O1–Bi1–I1	170,90(5)
Bi1 ¹ –I2	3,2576(3)	O1–Bi1–I4	92,26(6)
S1–O1	1,530(2)	O1–S1–C32	104,75(15)
S1–C32	1,783(3)	C21–P1–C11	106,27(14)
S1–C31	1,780(3)	C7–P1–C21	111,47(15)
P1–C21	1,799(3)	C7–P1–C11	110,67(16)
P1–C7	1,765(3)	C7–P1–C1	110,12(15)
P1–C11	1,801(3)	C1–P1–C21	111,53(16)
P1–C1	1,790(3)	C1–P1–C11	106,60(14)
Преобразования симметрии: ¹ 2–x, 1–y, 1–z			
3			
Bi1–I4	3,2139(3)	I1–Bi1–I4	172,934(8)
Bi1–I4 ¹	3,3885(3)	I1–Bi1–I4 ¹	86,154(8)
Bi1–I6 ¹	3,2168(3)	I1–Bi1–I4 ¹	86,154(8)
Bi1–I1	2,9658(3)	I1–Bi1–I6 ¹	90,850(8)
Bi1–I2	2,8335(3)	I1–Bi1–I3	88,297(8)
Bi1–I3	2,9968(3)	I2–Bi1–I4 ¹	175,058(8)
Bi3–I11	2,8643(3)	I3–Bi1–I6 ¹	176,511(8)
Bi3–I1 ¹	3,3457(3)	I9–Bi3–I1 ¹	173,577(9)
Bi3–I10	2,8794(3)	I5–Bi2–I6	168,924(8)
Bi3–I9	2,8844(3)	I8–Bi2–I3	171,410(8)
Bi2–I4	3,3205(3)	I7–Bi2–I4	161,806(8)
Bi2–I6	3,3901(3)	C21–P1–C7	106,78(18)
P2–C41	1,779(4)	C11–P1–C7	107,60(17)
P2–C37	1,814(4)	C51–P2–C31	111,50(18)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, 2–y, 1–z			
4			
Bi3–I3 ¹	3,308(6)	I9–Bi3–I1 ¹	174,24(11)
Bi3–I6	3,374(7)	I10–Bi3–I3 ¹	166,94(11)
Bi3–I9	3,0214(7)	I11–Bi3–I6	176,54(13)
Bi3–I1 ¹	3,210(7)	I4–Bi1–I3	173,61(11)
Bi3–I10	2,919(6)	I1–Bi1–I6	173,18(11)
Bi3–I11	2,860(6)	I8–Bi2–I4	172,99(14)
Bi1–I3	3,214(7)	I5–Bi2–I9	173,76(12)
Bi1–I6	3,137(6)	Bi3–I9–Bi2	100,00(17)
Bi1–I4	2,983(7)	C1–P1–C11	107(2)
Bi1–I1	3,065(6)	C1–P1–C7	114(3)
Bi1–I2	2,861(6)	C1–P1–C21	107(3)
Bi4–I13	2,876(7)	C11–P1–C21	106(2)
P1–C1	1,73(5)	C7–P1–C11	113(2)
P2–C41	1,83(6)	C31–P2–C41	105(2)
Преобразования симметрии: ¹ 1–x, –y, 1–z			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2362566 (1), 2362615 (2), 2362596 (3), 2332810 (4); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Интерес к получению комплексных соединений висмута обусловлен найденными для некоторых из них ценными свойствами: сегнетоактивность, сверхпроводимость, различные по природе фазовые переходы [21]. При изучении взаимодействия аренсульфонатов тетрафенилвисмута и -сурьмы с трийодидом висмута были обнаружены новые аспекты реакций перераспределения лигандов. Установлено, что избыток аренсульфоната тетрафенилсурьмы и -висмута фенилирует иодид висмута (ацетон, 20 °С, 24 ч) с образованием комплексов, содержащих анионы $[\text{Ph}_2\text{M}_2\text{I}_6]^{2-}$ (M = Sb, Bi) [22, 23], но фенилирования BiI_3 не наблюдается в реакциях иодидов натрия, аммония, фосфония и трийодида висмута, при этом ядерность образовавшихся анионов комплексов зависит от соотношения исходных реагентов и растворителя, в котором проводят реакцию [6–10, 24, 25].

Комплекс **1** был нами получен из эквимолярных количеств иодида ацетонилтрифенилфосфония и трийодида висмута в диметилсульфоксиде при перемешивании (20 °С, 18 ч). С течением времени кристаллы исходных реагентов растворялись и при концентрировании раствора имело место образование оранжевых кристаллов ионного целевого продукта **1** с моноядерным анионом.



По данным РСА в тетраэдрических катионах алкилтрифенилфосфония **1** валентные углы СРС составляют 107,36(16)–111,23(17)°, длины связей Р–С равны 1,787(3)–1,800(3) Å (рис. 1).

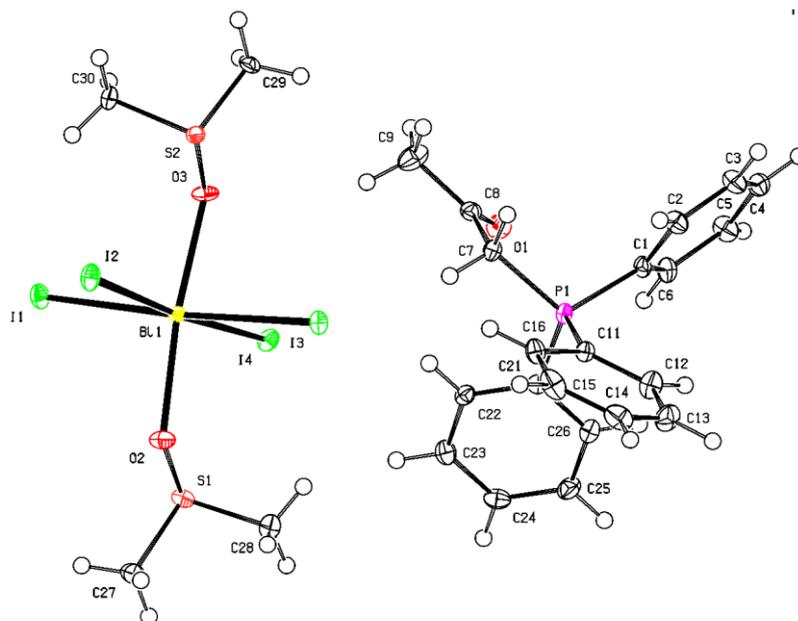
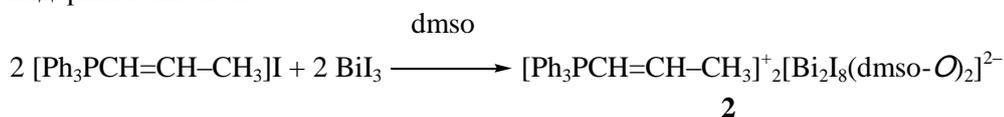


Рис. 1. Строение комплекса **1**

Четыре атома иода и атом висмута аниона комплекса **1** лежат практически в экваториальной плоскости BiI_4 [длины связей $\text{Bi}-\text{I}$ составляют 3,0180–3,1029(3) Å], с каждой стороны которой располагаются по молекуле диметилсульфоксида, которые связаны с атомом металла прочными связями $\text{Bi}-\text{O}$ 2,346(2) и 2,382(3) Å.

Изменение природы алкильного заместителя в исходной соли фосфония изменяет структуру аниона в образовавшемся комплексе. Так, реакция эквимолярных количеств иодида пропен-1-илтрифенилфосфония с BiI_3 в диметилсульфоксиде (24 ч, 20 °С) приводит к образованию комплекса **2** с биядерным анионом.



По данным РСА в тетраэдрических катионах алкилтрифенилфосфония **2** валентные углы СРС составляют $106,60(14)^\circ$ – $111,47(15)^\circ$, длины связей Р–С равны $1,790(3)$ – $1,801(3)$ Å (рис. 2).

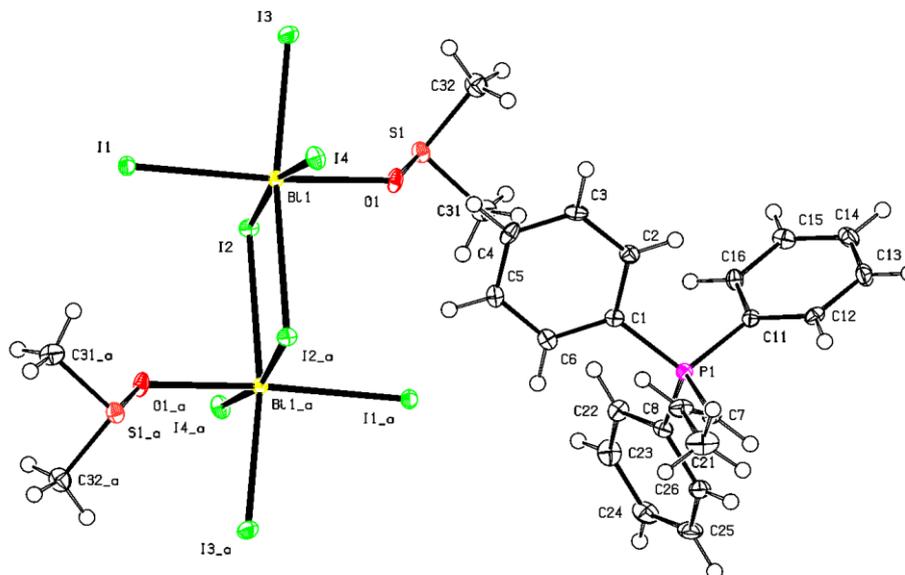


Рис. 2. Строение комплекса **2**

Шесть атомов иода и два атома висмута centrosymmetric аниона комплекса **2** лежат практически в одной плоскости, с каждой стороны которой располагаются по атому иода и молекуле диметилсульфоксида. Атомы висмута имеют координацию искаженного октаэдра [угол $\text{OVi}_{\text{акс}}$ равен $170,90(5)^\circ$]. Связь Bi–O в кристалле **2** ($2,457(2)$ Å) более прочная, чем аналогичная связь в подобных комплексах [22]. В анионах комплекс **2** наблюдается эффект *транс*-влияния аксиально расположенных атомов иода и кислорода: короткой связи Bi–O соответствует длинная связь Bi–I [$2,9849(3)$ Å] и наоборот.

Показано, что при увеличении концентрации трииодида висмута в реакционной смеси строение образующегося комплекса изменяется. Так, продуктом реакции иодида метоксиметилтрифенилфосфония с иодидом висмута в ацетоне (молярное соотношение 2:3) являлся комплекс **3**, состоящий из двух типов кристаллографически независимых тетраэдрических катионов алкилтрифенилфосфония и анионов $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (рис. 3).

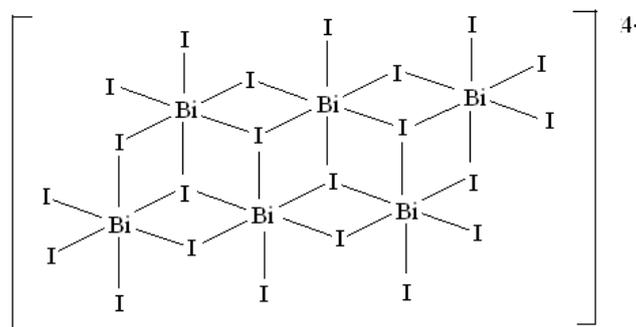
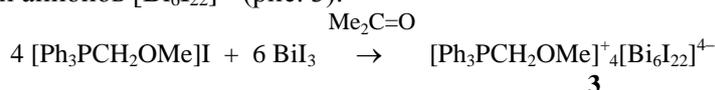
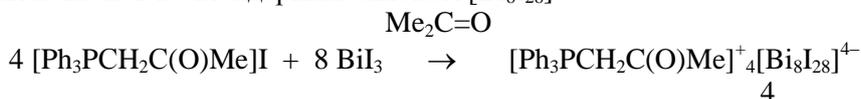


Рис. 3. Строение аниона в комплексе **3**

Координация атомов фосфора в катионах $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]^+$ приближается к тетраэдрической [углы СРС $106,21(19)$ – $112,11(18)^\circ$, расстояния Р–С $1,779(4)$ – $1,814(4)$ Å]. В гексаядерных анионах $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ атомы Bi имеют октаэдрическую координацию (транс-углы IBiI составляют $168,924(8)$ – $176,511(8)$], концевые группировки BiI_3 симметрично располагаются

у четырехядерного остова. Расстояния между атомами висмута и мостиковыми атомами иода (2,996–3,444 Å) длиннее терминальных связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ (2,864–2,884 Å).

При дальнейшем увеличении концентрации трииодида висмута в реакционной смеси строение аниона образующегося комплекса усложняется. Так, продуктом реакции иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне (молярное соотношение исходных реагентов 1:2) образуется комплекс висмута с двумя типами кристаллографически независимых тетраэдрических катионов и октаядерным анионом $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$.



В восьмиядерном анионе $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$, как и в предыдущем анионе, две цепочки из атомов висмута и иодных мостиков соединяются друг с другом через атомы иода (рис. 4).

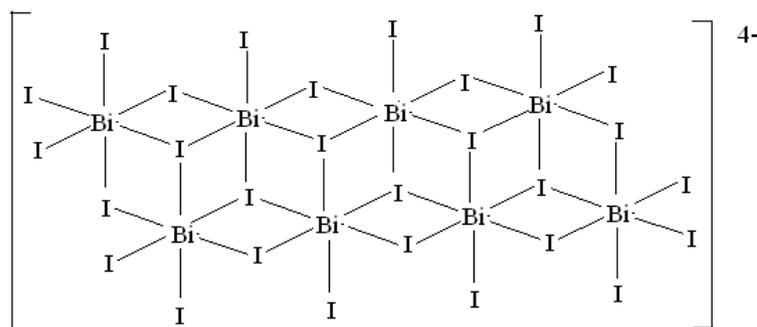


Рис. 4. Строение аниона в комплексе 4

Координация атомов фосфора в катионах фосфония близка к тетраэдрической [углы CPC изменяются в интервалах $105(2)^\circ$ – $114(3)^\circ$, расстояния $\text{P}-\text{C}$ составляют 1,73(6)–1,83(6) Å]; восьмиядерные анионы $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ состоят из четырех пар объединенных по общей грани октаэдров с центральными гексакоординированными атомами висмута, причем длины связей $\text{Bi}-\text{I}$ заметно различаются. Расстояния $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ изменяются в интервале 2,860(6)–2,919(6) Å, в то время как мостиковые атомы иода связаны с атомами висмута менее прочными связями [μ_2 - $\text{I}-\text{Bi}$ 3,024(7)–3,065(6) Å, μ_3 - $\text{I}-\text{Bi}$ 3,137(6)–3,374(7) Å].

Выводы

Таким образом, взаимодействие эквимольных количеств иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в растворе диметилсульфоксида приводит к образованию ионного продукта присоединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]^+[\text{Bi}_4(\text{dmsO})_2]^-$ (1). Продуктом подобной реакции иодида пропенилтрифенилфосфония с трииодидом висмута (молярное соотношение реагентов 1:1) в растворе диметилсульфоксида является комплекс висмута с биядерным анионом $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CHMe}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO})_2]^{2-}$ (2). Увеличение концентрации трииодида висмута в реакциях иодида метоксиметилтрифенилфосфония в растворе ацетона благоприятствует образованию комплекса, содержащего шестиядерные анионы $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}]_4^+[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ (3). Взаимодействие иодида ацетонилтрифенилфосфония с трииодидом висмута в растворе ацетона при молярном соотношении 1:2 синтезирован комплекс с восьмиядерным анионом $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_4^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ (4). Строение комплексов 1–4 доказано элементным анализом, методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
2. Peng Y., Lu S., Wu D. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2000. V. 56. P. e183. DOI: 10.1107/S0108270100005230
3. Krautscheid H. // Z. anorg. allg. Chem. 1999. V. 625, No. 2. P. 192. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(199902)625:2<192::AID-ZAAC192>3.0.CO;2-6

4. Charmant J.P.H., Norman N.C., Starbuck J. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2002. V. 58. P. m144. DOI: 10.1107/S1600536802003136
5. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1999. V. 54, No. 3. P. 305.
6. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621, No. 1. P. 47. DOI: 10.1002/zaac.19956210110
7. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1995. V. 50, No. 11. P. 1591.
8. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. V. 620, No. 9. P. 1559. DOI: 10.1002/zaac.19946200911
9. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621, No. 12. P. 2049. DOI: 10.1002/zaac.19956211212
10. Pohl S., Peters M., Haase D., Saak W. // Z. Naturforsch. 1994. Bd. 49b. S. 741.
11. Robertson B.K., McPherson W.G., Meyers E.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3531. DOI: 10.1021/j100870a028
12. Lindqvist O. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2943. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-2943
13. Geiser U., Wade E., Wang H.H., Williams J.M. // Acta Crystallogr. 1990. V. C46. P. 1547. DOI: 10.1107/S0108270190003006
14. Clegg W., Errington R.J., Fisher G.A. et al. // Chem. Ber. 1991. Bd. 124. S. 2457. DOI: 10.1002/cber.19911241115
15. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12. С. 925. DOI: 10.1007/s11173-005-0042-1
16. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 1. С. 53. EDN: JVFXMT
17. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 7. С. 1174. EDN: MSQQVV
18. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
19. 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.
20. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
21. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1995. Т. 21, № 11. С. 819.
22. Шарутин В.В., Егорова И.В., Дорофеева О.А. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, № 9. С. 1576. EDN: LHGSBV
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Хисамов Р.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8. № 3. С. 50. DOI: 10.14529/chem160307
24. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
25. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 2. С. 274. EDN: JVSKEN

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Сенчуринов Владислав Станиславович – доктор химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: senvl@rambler.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 16 октября 2025 г.
The article was submitted 16 October 2025.*