

РЕАКЦИИ ИОДИДОВ ТЕТРААРИЛФОСФОНИЯ С ТРИИОДИДОМ ВИСМУТА В АЦЕТОНЕ

В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Р.М. Хисамов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Взаимодействием иодидов тетрафенил- и тетра-*пара*-толилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне синтезированы комплексы $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (**1**), $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (**2**), $[\textit{p}\text{-Tol}_4\text{P}]^+_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (**3**). По данным рентгеноструктурного анализа, атомы фосфора в катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию. В анионах $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ и $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ гексакоординированные атомы металла соединены друг с другом тремя мостиковыми атомами иода.

Ключевые слова: иодид тетраарилфосфония, иодид висмута(III), ацетон, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ.

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 [2–9]. Формирование анионов управляется такими факторами как природа и мольное соотношение реагентов при синтезе, природа катиона и растворителя. Установлено, например, что взаимодействие иодида тетрафенилстибония с иодидом висмута (III) (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 $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$ [10]. Анионы комплексов с трифенилалкилфосфониевыми катионами в зависимости от строения алкильного радикала, синтезированные в ацетоне при мольном соотношении исходных реагентов 1:1, имеют состав $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot(\text{Me}_2\text{CO})_2]^{2-}[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ [11], $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ [12] или $[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ [13].

В настоящей работе продолжено изучение реакций трииодида висмута с иодидами тетраарилфосфония в ацетоне. Целью работы было установление влияния концентрации иодиданионов в растворе на формирование состава кристалла.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (1**).** Смесь 0,079 г (0,17 ммоль) иодида тетрафенилфосфония и 0,100 г (0,17 ммоль) трииодида висмута растворяли при комнатной температуре в 15 мл ацетона. После испарения растворителя наблюдали образование игольчатых кристаллов красного цвета. Получили 0,104 г (71 %) комплекса **1** с т. разл. 245 °С. ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3076, 3049, 1583, 1481, 1437, 1188, 1163, 1107, 997, 746, 723, 686, 529. Найдено, %: С 19,76, Н 1,42. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_3\text{I}_{18}\text{Bi}_5$. Вычислено, %: С 19,88, Н 1,38.

Синтез $[\textit{p}\text{-Tol}_4\text{P}]^+_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (2**).** Смесь 0,079 г (0,17 ммоль) иодида тетрафенилфосфония, 0,100 г (0,17 ммоль) трииодида висмута и 0,025 г (0,17 ммоль) иодида натрия растворяли при комнатной температуре в 15 мл ацетона. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов красного цвета. Получили 0,095 г (65 %) комплекса **2** с т. разл. 203 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3053, 2924, 2853, 1612, 1583, 1481, 1435, 1220, 1186, 1161, 1107, 995, 752, 721, 689, 527. Найдено, %: С 33,42, Н 2,39. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_3\text{I}_9\text{Bi}_2$. Вычислено, %: С 33,53; Н 2,33.

Аналогично синтезировали $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (3). Выход 0,128 г (82 %), т. разл. 156 °С. ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3076, 3049, 3024, 2976, 2947, 2916, 2862, 1697, 1632, 1597, 1497, 1437, 1400, 1314, 1192, 1107, 1038, 1016, 995, 845, 804, 706, 664, 633, 513. Найдено, %: С 36,48, Н 3,12. $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{P}_3\text{I}_9\text{Bi}_2$. Вычислено, %: С 36,72, Н 3,06.

ИК-спектр комплексов 1–3 записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке КВг в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов 1–3 проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [15]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). 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 структур соединений 1–3

Параметры	Значение		
	1	2	3
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Ромбическая
Пространственная группа	Pnma	P-1	C222 ₁
<i>a</i> , Å	42,0945(19)	15,0761(19)	22,1091(13)
<i>b</i> , Å	18,3889(8)	15,943(2)	22,6651(14)
<i>c</i> , Å	12,8917(5)	19,104(2)	20,2390(10)
α , град	90,00	94,081(5)	90,00
β , град	90,00	94,588(5)	90,00
γ , град	90,00	97,427(5)	90,00
<i>V</i> , Å ³	9979,1(7)	4523,2(9)	10141,9(10)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	5,787	1,893	1,799
μ , мм ⁻¹	28,879	7,042	6,288
<i>F</i> (000)	15248,0	2360,0	5104,0
Размер кристалла (размер, мм)	0,75 × 0,44 × 0,14	0,22 × 0,20 × 0,04	0,34 × 0,26 × 0,2
Область сбора данных по θ , град	5,78 – 52,86°	4,12 – 40,32	6,54 – 46,06°
Интервалы индексов отражений	-52 ≤ <i>h</i> ≤ 52, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Измерено отражений	88759	54259	69282
Независимых отражений	10534	8441	7062
<i>R</i> _{int}	0,0611	0,1013	0,0344
Переменных уточнения	484	775	450
<i>GOOF</i>	1,298	1,082	1,045
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0644, <i>wR</i> ₂ = 0,1772	<i>R</i> ₁ = 0,0853, <i>wR</i> ₂ = 0,2310	<i>R</i> ₁ = 0,0446, <i>wR</i> ₂ = 0,1219
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0979, <i>wR</i> ₂ = 0,1968	<i>R</i> ₁ = 0,1078, <i>wR</i> ₂ = 0,2469	<i>R</i> ₁ = 0,0485, <i>wR</i> ₂ = 0,1266
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	3,54/–3,40	3,85/–1,56	1,80/–0,76

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структурах 1–3

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Bi(1)–I(2)	3,0733(8)	I(2a)Bi(1)I(2)	180,0
Bi(1)–I(1)	3,0911(9)	I(2)Bi(1)I(1a)	93,03(2)
Bi(1)–I(3)	3,0853(9)	I(2)Bi(1)I(1)	86,97(2)
Bi(2)–I(1)	3,2851(9)	I(2a)Bi(1)I(3)	90,97(2)
Bi(2)–I(2)	3,219(1)	I(2)Bi(1)I(3)	89,03(2)
Bi(2)–I(3)	3,250(1)	I(1a)Bi(1)I(1)	180,0
Bi(2)–I(4)	2,946(1)	I(3a)Bi(1)I(1)	94,08(3)
Bi(2)–I(5)	2,952(1)	I(3)Bi(1)I(1)	85,92(3)
Bi(2)–I(6)	2,965(1)	I(3a)Bi(1)I(3)	180,0
Bi(3)–I(4)	3,521(1)	I(3)Bi(2)I(1)	80,20(3)
Bi(3)–I(5)	3,593(1)	I(6)Bi(2)I(2)	172,53(3)
Bi(3)–I(6)	3,420(1)	I(5)Bi(2)I(1)	172,65(3)
Bi(3)–I(7)	2,843(1)	I(5)Bi(2)I(3)	94,06(3)
Bi(3)–I(8)	2,863(1)	I(4)Bi(2)I(3)	172,12(3)
Bi(3)–I(9)	2,851(1)	I(7)Bi(3)I(6)	91,75(3)
P(1)–C(11)	1,768(19)	I(7)Bi(3)I(8)	98,03(4)
P(1)–C(1)	1,783(14)	I(8)Bi(3)I(6)	165,15(4)
P(1)–C(1b)	1,783(14)	Bi(1)I(2)Bi(2)	78,63(2)
P(1)–C(21)	1,831(18)	Bi(1)I(1)Bi(2)	77,38(2)
P(2)–C(31)	1,762(19)	Bi(2)I(6)Bi(3)	79,99(2)
P(2)–C(51)	1,805(17)	Bi(1)I(3)Bi(2)	77,99(2)
P(2)–C(41b)	1,797(14)	C(11)P(1)C(1b)	110,1(6)
P(2)–C(41)	1,797(14)	C(11)P(1)C(21)	108,0(9)
P(3)–C(81)	1,793(17)	C(31)P(2)C(51)	112,0(9)
P(3)–C(61)	1,765(19)	C(41b)P(2)C(51)	107,9(5)
P(3)–C(71b)	1,787(14)	C(61)P(3)C(81)	109,1(9)
P(3)–C(71)	1,787(14)	C(71b)P(3)C(71)	110,1(10)
Преобразования симметрии: a) $-x, 1-y, 1-z$; b) $+x, 3/2-y, +z$			
2			
Bi(1)–I(6)	3,285(3)	I(4)Bi(1)I5	81,76(7)
Bi(1)–I(4)	3,221(3)	I(1)Bi(1)I5	170,38(8)
Bi(1)–I(5)	3,233(3)	I(1)Bi(1)I2	96,25(7)
Bi(1)–I(1)	2,980(3)	I(2)Bi(1)I4	169,42(8)
Bi(1)–I(2)	2,986(3)	I(3)Bi(1)I6	174,84(8)
Bi(1)–I(3)	2,956(3)	I(4)Bi(2)I5	80,02(6)
Bi(2)–I(6)	3,160(2)	I(6)Bi(2)I4	84,04(6)
Bi(2)–I(4)	3,263(3)	I(9)Bi(2)I4	92,94(8)
Bi(2)–I(5)	3,307(3)	I(9)Bi(2)I5	167,58(8)
Bi(2)–I(9)	2,970(3)	I(9)Bi(2)I8	93,55(8)
Bi(2)–I(8)	3,010(3)	I(8)Bi(2)I6	175,60(8)
Bi(2)–I(7)	2,957(3)	I(8)Bi(2)I4	91,58(7)
P(1)–C(1)	1,81(4)	I(8)Bi(2)I5	96,85(7)
P(1)–C(21)	1,79(4)	I(7)Bi(2)I6	91,24(8)
P(1)–C(11)	1,81(4)	I(7)Bi(2)I4	170,31(9)
P(1)–C(31)	1,84(4)	I(7)Bi(2)I5	91,00(8)

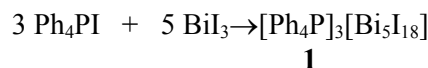
Окончание табл. 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
P(2)–C(61)	1,82(4)	I(7)Bi(2)I9	95,21(9)
P(2)–C(41)	1,76(4)	I(7)Bi(2)I8	93,14(8)
P(2)–C(71)	1,79(3)	C(1)P(1)C(11)	110,6(18)
P(2)–C(51)	1,83(4)	C(1)P(1)C(31)	110(2)
P(3)–C(91)	1,78(3)	C(21)P(1)C(1)	111,4(17)
P(3)–C(81)	1,73(4)	C(21)P(1)C(11)	104,4(17)
P(3)–C(111)	1,78(3)	C(21)P(1)C(31)	109,3(18)
P(3)–C(101)	1,84(3)	C(11)P(1)C(31)	111,3(19)
3			
Bi(1)–I(2)	3,2982(10)	I(3)Bi(1)I(2)	81,35(2)
Bi(1)–I(3a)	3,1416(10)	I(3a)Bi(1)I(3)	84,54(3)
Bi(1)–I(3)	3,2595(10)	I(4)Bi(1)I(2)	171,12(3)
Bi(1)–I(4)	2,9490(11)	I(4)Bi(1)I(3)	90,06(3)
Bi(2)–I(5)	2,9958(10)	I(4)Bi(1)I(5)	94,42(3)
Bi(1a)–I(2)	3,2981(10)	I(5)Bi(1)I(2)	88,26(2)
Bi(1a)–I(3)	3,1415(10)	I(5)Bi(1)I(3a)	171,30(3)
P(3)–C(41)	1,765(13)	I(5)Bi(1)I(3)	92,93(3)
P(3)–C(51b)	1,778(13)	I(1)Bi(1)I(2)	96,84(4)
P(1)–C(11c)	1,781(14)	I(1)Bi(1)I(3a)	87,25(4)
P(1)–C(1)	1,802(14)	I(1)Bi(1)I(3)	171,75(4)
P(2)–C(31d)	1,780(13)	C(51b)P(3)C(51)	105,7(9)
P(2)–C(21)	1,802(12)	C(41b)P(3)C(51)	112,5(6)
Преобразования симметрии: а) $x, 1-y, 2-z$; б) $-x, y, 5/2-z$; в) $-x, y, 1/2-z$; г) $-x, y, 3/2-z$			

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1009926, 1461571, 1470828; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

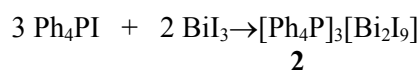
Обсуждение результатов

Установлено, что продуктом взаимодействия иодида тетрафенилфосфония и трииодида висмута при мольном соотношении 1:1 в ацетоне является комплекс **1**, выделенный в виде красных игольчатых кристаллов. Состав комплекса отвечает соотношению реагентов 1:1,7, т. е. взятое в реакцию количество иодида тетрафенилфосфония оказывается избыточным:



Отметим, что комплексы с аналогичным анионом были выделены при взаимодействии аренсульфонатов тетрафенилсурьмы или тетрафенилвисмута с трииодидом висмута при мольном соотношении 1:2 [10, 11].

Мы предположили, что стехиометрия висмут-, иод-содержащего аниона может зависеть от концентрации иодид-анионов в растворе, из которого происходит рост кристаллов. Для увеличения концентрации иодид-анионов в реакционную смесь был добавлен иодид натрия в мольном соотношении с реагирующими веществами 1:1:1. Продуктом реакции в этом случае являлся комплекс **2** с анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, в котором относительное содержание иода (4,5:1) больше, чем в анионе **1** (3,6:1):



Химия элементоорганических соединений

Аналогичный комплекс **3** образуется в реакции с иодидом тетра(*пара*-толил)фосфония. Однако дальнейшее увеличение содержания иодида натрия в растворе (1:1:3 мольн.) не привело к изменению состава комплекса; из реакционной смеси был выделен комплекс **2**.

По данным РСА, кристаллы комплекса **1** изоструктурны кристаллам комплексов $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$ [10] и $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]$ [11], при этом, как и следовало ожидать, параметры (a, b, c) и объем (V) кристаллографической ячейки в этом ряду незначительно увеличиваются.

В кристаллических ячейках комплексов **1–3** содержатся по три типа кристаллографически независимых катионов, в которых атомы фосфора имеют мало искаженную тетрагональную координацию, углы СРС изменяются в интервалах $107,9(5)^\circ$ – $112,0(9)^\circ$ (**1**), $104,4(17)^\circ$ – $112,4(17)^\circ$ (**2**), $105,7(9)^\circ$ – $112,5(6)^\circ$ (**3**) (рис. 1–3). Расстояния Р–С равны $1,77(2)$ – $1,83(2)$ Å, $1,76(4)$ – $1,84(3)$ Å, $1,77(1)$ – $1,80(1)$ Å в **1–3** соответственно.

В centrosимметричном анионе $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (центр инверсии Bi(1)) атомы висмута объединены тремя μ_2 -иодными лигандами, которые координируются на соседние атомы висмута несимметрично (рис. 1). Расстояния Bi(1)–I(1,2,3) равны $3,0911(9)$, $3,0733(8)$, $3,0853(9)$ Å; Bi(2)–I(1,2,3,4,5,6) – $3,2851(9)$, $3,219(1)$, $3,250(1)$, $2,946(1)$, $2,952(1)$, $2,965(1)$ Å; Bi(3)–I(4,5,6) – $3,521(1)$, $3,593(1)$, $3,420(1)$ Å. Концевые атомы иода (КЧ 1) образуют с атомами висмута более короткие связи (Bi(3)–I(7,8,9) $2,843(1)$, $2,863(1)$, $2,851(1)$ Å). Октаэдрическое окружение атомов висмута искажено в разной степени. Так, если *транс*-углы IBi(1)I равны 180° , то аналогичные углы при атомах Bi(2) и Bi(3) составляют $172,13(3)^\circ$, $172,54(3)^\circ$, $172,65(3)^\circ$ и $162,61(4)^\circ$, $165,14(4)^\circ$, $165,17(4)^\circ$ соответственно. Углы при атомах иода BiI(1)Bi изменяются в интервале $77,38(2)$ – $79,99(2)^\circ$. Двугранные углы между плоскостями [BiI(1)Bi] в четырехчленных циклах Bi_2I_2 варьируют от $55,35^\circ$ до $63,25^\circ$.

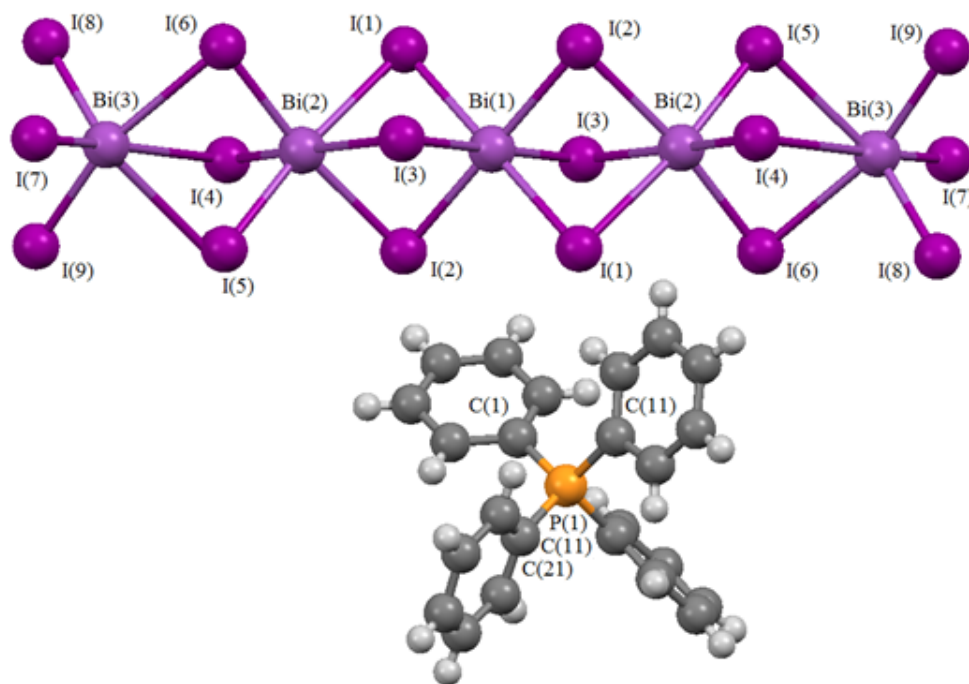


Рис. 1. Строение одного из катионов и аниона комплекса **1**

В кристаллах **2** и **3** анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ сформированы двумя октаэдрическими фрагментами BiI_6 , в которых по три атома иода выполняют мостиковую функцию (рис. 2, 3). Расстояния Bi(1)–I(4,5,6) и Bi(2)–I(4,5,6) в **2** составляют $3,221(3)$ – $3,285(3)$ Å и $3,160(3)$ – $3,307(3)$ Å. Расстояния между атомами висмута и концевыми атомами иода являются более короткими: Bi(1)–I(1,2,3) $2,956(3)$ – $2,986(3)$ Å, Bi(2)–I(7,8,9) $2,957(3)$ – $3,010(3)$ Å. Анион **3** centrosимметричен. Связи Bi–I_{мост} равны $3,1416(10)$, $3,2595(10)$, $3,2982(10)$ Å, Bi–I_{терм} – $2,8674(13)$, $2,9490(11)$, $2,9958(10)$ Å. *Транс*-углы IBi(1)I и IBi(2)I в **2** составляют $169,42(8)^\circ$, $170,38(8)^\circ$, $174,84(8)^\circ$ и $167,58(8)^\circ$, $170,31(9)^\circ$, $175,60(8)^\circ$. В **3** аналогичные углы равны $171,12(3)^\circ$, $171,30(3)^\circ$, $171,75(4)^\circ$.

Углы BiI_2 при μ_2 -атомах иода в **2** и **3** имеют значения $80 \pm 2^\circ$. Четырехчленные циклы Bi_2I_4 имеют перегиб по линии $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$, углы между плоскостями $[\text{BiI}_2]$ характеризуются значениями, близкими к найденным в анионе **1**.

Следует отметить, что комплексы **2** и **3** не являются изоструктурными, несмотря на незначительные изменения в строении катионов (см. табл. 1).

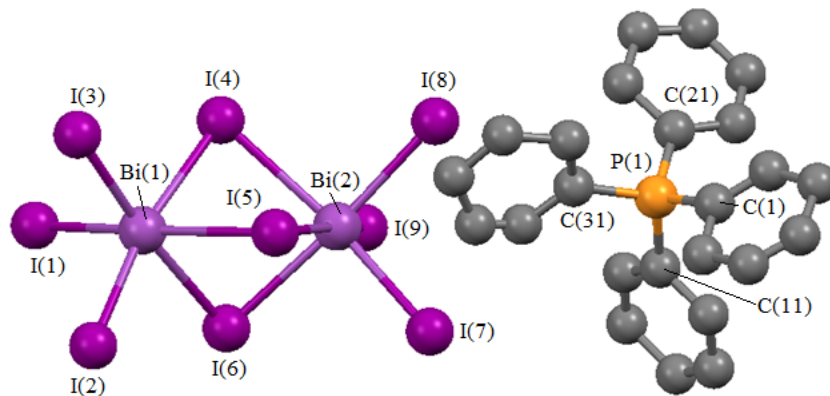


Рис. 2. Строение одного из катионов и аниона комплекса 2

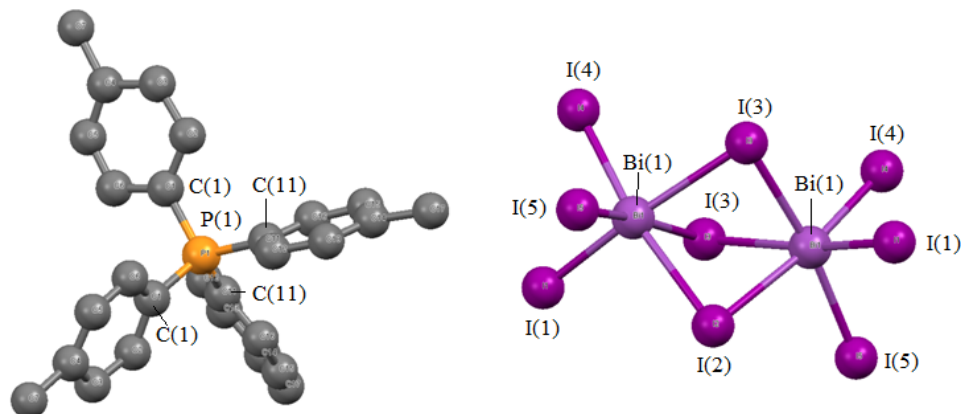


Рис. 3. Строение одного из катионов и аниона комплекса 3

Упаковка катионов и анионов в кристаллических ячейках комплексов **1–3** приведена на рис. 4–6. Отметим, что никаких тесных контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ между анионами в кристаллах не наблюдается.

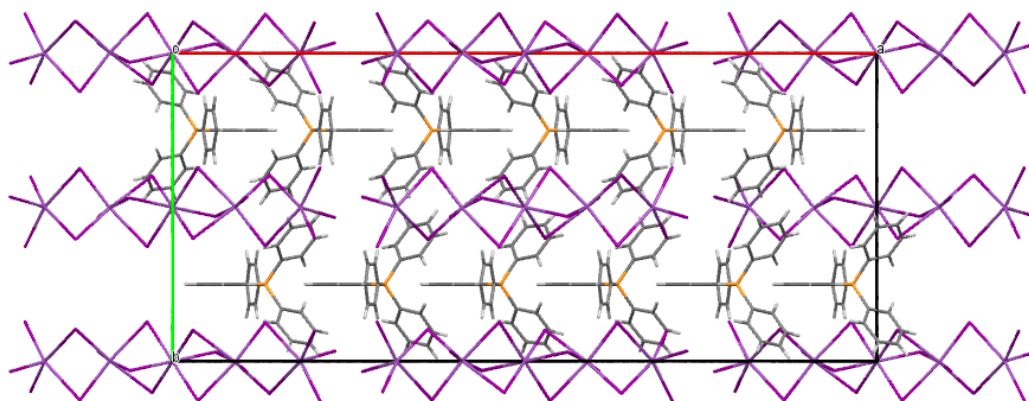


Рис. 4. Упаковка катионов и анионов в кристаллической ячейке комплекса 1
(проекция вдоль кристаллографической оси c)

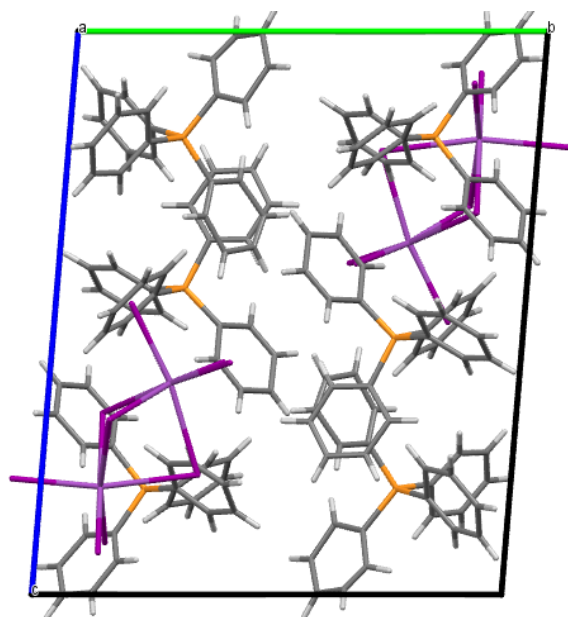


Рис. 5. Упаковка катионов и анионов в кристаллической ячейке комплекса 2 (проекция вдоль кристаллографической оси a)

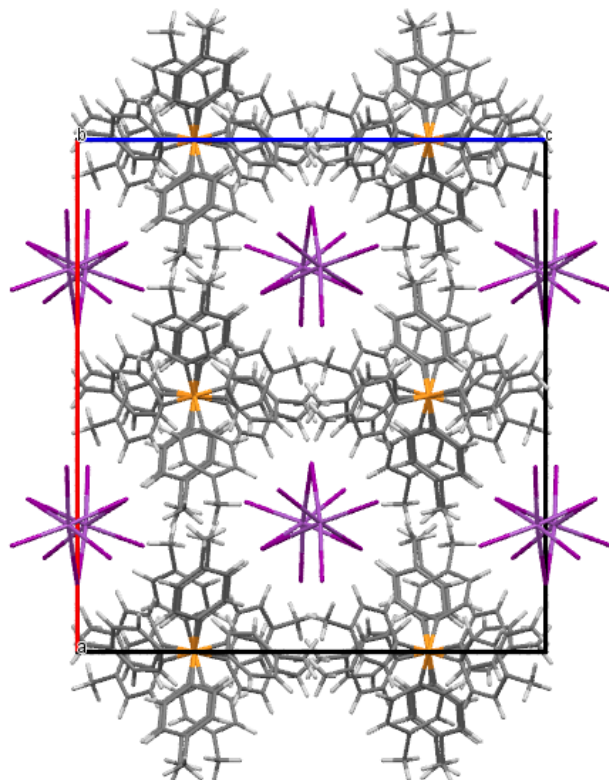


Рис. 6. Упаковка катионов и анионов в кристаллической ячейке комплекса 3 (проекция вдоль кристаллографической оси b)

Выводы

Таким образом, состав и строение анионов в комплексах присоединения, синтезированных из иодидов тетраарилфосфония и иодида висмута в растворе ацетона, зависит от концентрации иодид-ионов в растворе, которую можно увеличить введением иодида натрия.

Литература

1. Юхин, Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.
2. Bis(1-acetylpyridinium) Pyridinium Hexaiodobismuth(III) / Y. Peng, S. Lu, D. Wu et al. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 2000. – V. 56. – P. e183–e184.
3. Krautscheid, H. (Bzl₄P)₂[Bi₂I₈] – an Iodobismuthate with Penta-coordinated Bi³⁺ Ions / H. Krautscheid // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1999. – V. 625, № 2. – P. 192–194.
4. Charmant, J.P.H. A Bis[pentaiodobismuthate(III)] Salt of 4-Hydroxypyridinium / J.P.H. Charmant, N.C. Norman, J. Starbuck // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2002. – V. 58. – P. m144–m146.
5. Tris(ethylmethylphenylammonium) Nonahalogenodibismuthates (III) / H. Eickmeier, B. Jaschinski, A. Hepp et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1999. – V. 54, № 3. – P. 305–313.
6. 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.
7. Carmalt, C.J. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a Polymeric Iodobismuthate Anion / C.J. Carmalt, L.J. Farrugia, N.C. Norman // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1995. – V. 50, № 11. – P. 1591–1596.
8. Krautscheid, H. Synthese und Kristallstrukturen von [Li(thf)₄]₂[Bi₄I₁₄(thf)₂], [Li(thf)₄]₄[Bi₅I₁₉] und (Ph₄P)₄[Bi₆I₂₂] / H. Krautscheid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1994. – V. 620, № 9. – P. 1559–1564.

9. Krautscheid, H. Synthese und Kristallstrukturen von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Bi}_2\text{I}_7]$ und $(\text{Et}_3\text{PhN})_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$ – Iodobismutate mit isolierten bzw. polymeren Anionen / H. Krautscheid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – V. 621, № 12. – P. 2049–2054.

10. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов: $[(\text{Ph}_4\text{BiO})_2\text{S}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5]_2^+[\text{Ph}_4\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[\text{PhBi}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{I}_3]^-$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ и $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 925–934.

11. Синтез и строение комплексов висмута: $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ph}_3(\textit{iso-Pr})\text{P}]_3^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}\cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 53–69.

12. Синтез и строение комплекса висмута $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 7. – С. 1174–1177.

13. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2^+[\text{Bi}_{1.5}\text{Br}_{1.5}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}\cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ и $[\text{Ph}_3(\textit{iso-Am})\text{P}]_4^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}\cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 55, № 7. – С. 1174–1177.

14. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

15. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник УНИД, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, кафедра аналитической и элементоорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Сенчуринов Владислав Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: senvl@rambler.ru

Хисамов Радмир Мухаметович – студент, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: khismr@gmail.com

Поступила в редакцию 15 мая 2016 г.

REACTIONS OF TETRAARYLPHOSPHONIUM IODIDE WITH BISMUTH TRIIODIDE IN ACETONE

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru

V.S. Senchurin, senvl@rambler.ru

R.M. Khisamov, khisrm@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (1), $[\text{Ph}_4\text{P}]_3^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (2) and $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_3^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (3) have been synthesized by the interaction of tetraphenyl- and tetra-*p*-tolylphosphonium iodide with bismuth triiodide in acetone. According to X-ray diffraction analysis data, the phosphorus atoms in the cations have distorted tetrahedral coordination. In the $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ and $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ anions the hexa-coordinated metal atoms are connected to each other by three bridging iodine atoms.

Keywords: tetraarylphosphonium iodide, bismuth triiodide, acetone, complex, structure, X-ray analysis.

References

1. Yukhin Yu.M., Mikhaylov Yu.I. *Khimiya vismutovykh soedineniy i materialov* [Chemistry of bismuth compounds and materials]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2001. 360 p.
2. Peng Y., Lu S., Wu D., Wu Q., Huang J. Bis(1-acetylpyridinium) Pyridinium Hexaiodobismuth(III). *Acta Crystallogr., Sect. C*, 2000, vol. 56, pp. e183–e184. DOI: 10.1107/S0108270100005230.
3. Krautscheid H. (Bzl₄P)₂[Bi₂I₈] – an Iodobismuthate with Penta-coordinated Bi³⁺ Ions. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, vol. 625, no. 2, pp. 192–194. 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.A. Bis[pentaiodobismuthate(III)] Salt of 4-Hydroxypyridinium. *Acta Crystallogr., Sect. E*, 2002, vol. 58, pp. m144–m146. DOI: 10.1107/S1600536802003136.
5. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A., Nuss J., Reuter H., Blachnik R. Tris(ethylmethylphenylammonium) Nonahalogenodibismuthates(III). *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1999, vol. 54, no. 3, pp. 305–313. DOI: 10.1515/znb-1999-0303.
6. 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. DOI: 10.1002/zaac.19956210110.
7. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N. C. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a Polymeric Iodobismuthate Anion. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1995, vol. 50, no. 11, pp. 1591–1596. DOI: 10.1515/znb-1995-1104.
8. Krautscheid H. Synthese und Kristallstrukturen von $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Bi}_4\text{I}_{14}(\text{thf})_2]$, $[\text{Li}(\text{thf})_4]_4[\text{Bi}_5\text{I}_{19}]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, vol. 620, no. 9, pp. 1559–1564. DOI: 10.1002/zaac.19946200911.
9. Krautscheid H. Synthese und Kristallstrukturen von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Bi}_2\text{I}_7]$ und $(\text{Et}_3\text{PhN})_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$ – Iodobismutate mit isolierten bzw. polymeren Anionen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, vol. 621, no. 12, pp. 2049–2054. DOI: 10.1002/zaac.19956211212.
10. Sharutin V.V., Egorova I. V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Ivanenko T.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M.A. Synthesis and structure of bismuth-containing complexes $[(\text{Ph}_4\text{BiO})_2\{2,5\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}(\text{O})\}]_2^+[\text{Ph}_2\text{Bi}_2\text{I}_6]^{2-}$, $[(\text{Ph}_4\text{Bi})^+[\text{PhBi}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{I}_3]^-]$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, and $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 12, pp. 874–883. DOI: 10.1007/s11173-005-0042-1.
11. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+$

$[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ph}_3(\text{iso-Pr})\text{P}]_3^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, and $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 52–68. DOI: 10.1134/S0036023609010124.

12. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of the Bismuth Complex $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 7, pp. 1103–1106. DOI: 10.1134/S003602361007017X.

13. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2^+[\text{BiI}_{3.5}\text{Br}_{1.5}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, and $[\text{Ph}_3(\text{iso-Am})\text{P}]_4^+[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 11, pp. 1768–1778. DOI: 10.1134/S0036023609110126.

14. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

15. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Received 15 May 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Реакции иодидов тетраарилфосфония с трииодидом висмута в ацетоне / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчуриин, Р.М. Хисамов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 50–59. DOI: 10.14529/chem160307

FOR CITATION

Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M. Reactions of Tetraarylphosphonium Iodide with Bismuth Triiodide in Acetone. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 50–59. DOI: 10.14529/chem160307
