

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА

 $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ И $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO-O})_2]^{2-}$

С.А. Михайлов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием иодида висмута с иодидом тетрафенилфосфония в диэтилсульфоксиде и диметилсульфоксиде были синтезированы комплексы $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO-O})_2]^{2-}$ (**2**). По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) кристаллов **1** [$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{0,5}\text{SI}_4\text{BiP}$, M 1124,06; сингония моноклинная, группа симметрии C2/c; параметры ячейки: $a = 27,563(15) \text{ \AA}$, $b = 9,140(7) \text{ \AA}$, $c = 28,978(17) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$ град., $\beta = 119,069(17)$ град., $\gamma = 90,00$ град.; $V = 6381(7) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,43 \times 0,35 \times 0,19$ мм; интервалы индексов отражений $-41 \leq h \leq 41$, $-13 \leq k \leq 13$, $-43 \leq l \leq 42$; всего отражений 124163; независимых отражений 11658; R_{int} 0,0708; GOOF 1,025; $R_1 = 0,0852$, $wR_2 = 0,1380$; остаточная электронная плотность $-3,19/2,61 \text{ e/\AA}^3$] $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{PS}_2\text{BiI}_4$, M 1212,21; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: $a = 9,409(10) \text{ \AA}$, $b = 14,149(16) \text{ \AA}$, $c = 15,745(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 113,85$ град., $\beta = 92,50(4)$ град., $\gamma = 104,05$ град.; $V = 1836(3) \text{ \AA}^3$; размер кристалла $0,64 \times 0,43 \times 0,4$ мм; интервалы индексов отражений $-15 \leq h \leq 15$, $-23 \leq k \leq 24$, $-25 \leq l \leq 26$; всего отражений 117427; независимых отражений 18300; R_{int} 0,0927; GOOF 1,006; $R_1 = 0,1366$, $wR_2 = 0,1369$; остаточная электронная плотность $-2,99/2,59 \text{ e/\AA}^3$], атомы фосфора имеют искаженную тетраэдрическую координацию (углы CPC $107,7(3)\text{--}112,8(4)^\circ$ (**1**), $107,2(3)\text{--}111,2(3)^\circ$ (**2**); длины связей P–C $1,771(7)\text{--}1,823(8) \text{ \AA}$ (**1**), $1,786(6)\text{--}1,804(5) \text{ \AA}$ (**2**)). Экваториальные углы BiI изменяются в интервалах $86,22(3)\text{--}92,87(3)^\circ$ (**1**), $80,43(8)\text{--}95,86(8)^\circ$ (**2**), аксиальные углы OBi составляют $162,71(11)^\circ$ (**1**) и $174,34(11)^\circ$ (**2**); длины экваториальных связей Bi-I $2,8882(14)\text{--}3,2829(18) \text{ \AA}$ (**1**), $2,928(2)\text{--}3,364(3) \text{ \AA}$ (**2**), длины аксиальных связей Bi-I $2,9156(17) \text{ \AA}$ (**1**), $2,928(2) \text{ \AA}$ (**2**), Bi-O $2,747(5) \text{ \AA}$ (**1**), $2,572(5) \text{ \AA}$ (**2**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1969793, 1969795; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: иодид тетрафенилфосфония, иодид висмута, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Изучение комплексов, содержащих иодовисмутатные анионы, сохраняет свою актуальность на протяжении последних десятилетий. Это обусловлено наличием интересных физических свойств [1–3] и структурным многообразием данных анионов. Так известны комплексы с моноядерными [4, 5], биядерными [2, 6–11], трехядерными [12] и полиядерными [13] иодовисмутат анионами. В наиболее хорошо изученных комплексах висмута с биядерными анионами молекулы растворителя способны входить в координационную сферу атома висмута [14–19].

В настоящей работе рассматривается синтез комплексов $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ (**1**) и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO-O})_2]^{2-}$ (**2**) и приведены результаты исследования их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ (1**).** Смесь 111 мг (0,188 ммоль) иодида висмута (III) и 88 мг (0,188 ммоль) иодида тетрафенилфосфония растворяли при перемешивании в 5 мл диэтилсульфоксида. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов красного цвета комплекса **1** массой 211 мг (51 %) с т. пл. 194°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2928, 2853, 1585, 1481, 1439, 1312, 1184, 1163, 1109, 1072, 997, 926, 754, 719, 689, 527.

Найдено, %: С 28,08; Н 2,19. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{0,5}\text{SI}_4\text{BiP}$ вычислено, %: С 28,14; Н 2,16.

По аналогичной методике с использованием в качестве растворителя диметилсульфоксида получили комплекс $[Ph_4P]^+_2trans-[Bi_2I_8(dmsO-O)]^{2-}$ (**2**), кристаллы оранжевого цвета, 350 мг (82 %), т. пл. 115 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2986, 2905, 1483, 1435, 1107, 1047, 1024, 986, 943, 928, 723, 689, 527.

Найдено, %: С 27,58, Н 2,51. Для $C_{54}H_{58}O_3S_3I_8Bi_2P_2$ вычислено, %: С 27,63; Н 2,47.

ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили 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 [20]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [21] и OLEX2 [22]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{изо}(H) = 1,2U_{эвб}(C)$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{26}H_{25}O_{0,5}S_{0,5}I_4BiP$	$C_{28}H_{32}O_2S_2I_4BiP$
<i>M</i>	1124,06	1212,21
<i>T</i> , К	293,15	293,15
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	27,563(15)	9,409(10)
<i>b</i> , Å	9,140(7)	14,149(16)
<i>c</i> , Å	28,978(17)	15,745(15)
α , град.	90,00	113,85(3)
β , град.	119,069(17)	92,50(4)
γ , град.	90,00	104,05(6)
<i>V</i> , Å ³	6381(7)	1836(3)
<i>Z</i>	8	2
ρ (выч.), г/см ³	2,340	2,193
μ , мм ⁻¹	9,528	8,345
<i>F</i> (000)	4080,0	1116,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,43×0,35×0,19)	обломок (0,64×0,43×0,4)
Область сбора данных по θ , град.	6,18–66,1	5,72–74,4
Интервалы индексов отражений	$-41 \leq h \leq 41$, $-13 \leq k \leq 13$, $-43 \leq l \leq 42$	$-15 \leq h \leq 15$, $-23 \leq k \leq 24$, $-25 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	124163	117427
Независимых отражений	11658	18300
<i>R</i> _{int}	0,0708	0,0927
Переменных уточнения	304	347
GOOF	1,025	1,006
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0539$, $wR_2 = 0,1231$	$R_1 = 0,0599$, $wR_2 = 0,1134$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0852$, $wR_2 = 0,1380$	$R_1 = 0,1366$, $wR_2 = 0,1369$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-3,19/2,61	-2,9/2,59

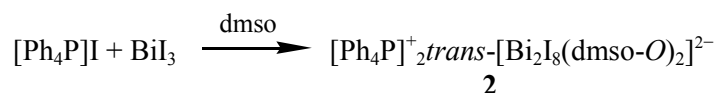
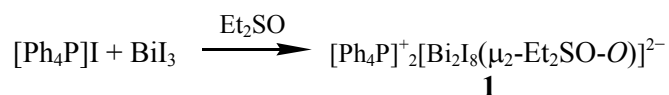
Длины связей и валентные углы для структур 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , °	
1			
Bi(1)–I(1)	2,8882(14)	I(1)Bi(1)I(2)	92,87(3)
Bi(1)–I(2)	2,9892(17)	I(1)Bi(1)I(3)	99,78(5)
Bi(1)–I(3)	2,9156(17)	I(1)Bi(1)I(4)	90,40(3)
Bi(1)–I(4)	3,2210(19)	I(1)Bi(1)I(4a)	163,52(2)
Bi(1)–I(4a)	3,2829(18)	I(2)Bi(1)I(4a)	90,03(3)
Bi(1)–O(1)	2,747(5)	I(2)Bi(1)I(4)	176,049(17)
Bi(1a)–O(1)	2,747(5)	I(2)Bi(1)I(3)	93,23(4)
P(1)–C(1)	1,823(8)	I(3)Bi(1)I(4)	88,40(4)
P(1)–C(11)	1,771(7)	I(3)Bi(1)I(4a)	96,24(4)
P(1)–C(21)	1,823(8)	O(1)Bi(1)I(1)	88,35(10)
P(1)–C(31)	1,790(7)	O(1)Bi(1)I(2)	101,63(9)
S(1)–O(1)	1,604(8)	O(1)Bi(1)I(3)	162,71(11)
Преобразования симметрии: а) 1-x, +y, 1/2-z		O(1)Bi(1)I(4)	76,23(9)
		O(1)Bi(1)I(4a)	75,18(9)
2			
Bi(1)–I(1)	2,959(2)	I(1)Bi(1)I(2)	95,86(8)
Bi(1)–I(2)	2,932(3)	I(1)Bi(1)I(3)	94,91(8)
Bi(1)–I(3)	2,928(2)	I(1)Bi(1)I(4)	88,02(7)
Bi(1)–I(4)	3,364(3)	I(1)Bi(1)I(4a)	166,927(18)
Bi(1)–I(4a)	3,202(3)	I(2)Bi(1)I(4a)	95,30(8)
Bi(1)–O(1)	2,572(5)	I(2)Bi(1)I(4)	174,648(15)
P(1)–C(1)	1,804(5)	I(2)Bi(1)I(3)	91,34(8)
P(1)–C(11)	1,799(3)	I(3)Bi(1)I(4)	91,99(8)
P(1)–C(21)	1,789(5)	I(3)Bi(1)I(4a)	91,62(8)
P(1)–C(31)	1,786(6)	O(1)Bi(1)I(1)	86,60(12)
S(1)–O(1)	1,535(4)	O(1)Bi(1)I(2)	83,07(14)
S(2)–O(2)	1,470(8)	O(1)Bi(1)I(3)	174,34(11)
Преобразования симметрии: а) 2-x, 2-y, 2-z		O(1)Bi(1)I(4)	93,51(14)
		O(1)Bi(1)I(4a)	88,01(13)
		Bi(1)O(1)S(1)	118,8(2)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1969793 (1), 1969795 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Комплексы (1) и (2) были получены из трииодида висмута и иодида тетрафенилфосфония в диэтилсульфоксиде и диметилсульфоксиде соответственно:



По данным РСА, атомы фосфора в катионах соединений 1 и 2 имеют искаженную октаэдрическую координацию (СРС 107,7(3)–112,8(4)° (1), 107,2(3)–111,2(3)° (2)). Длины связей Р–С изменяются в интервалах 1,771(7)–1,823(8)Å (1), 1,786(6)–1,804(5)Å (2) (рис. 1 и 2) и близки к сумме ковалентных радиусов атомов фосфора и углерода 1,8 Å [23].

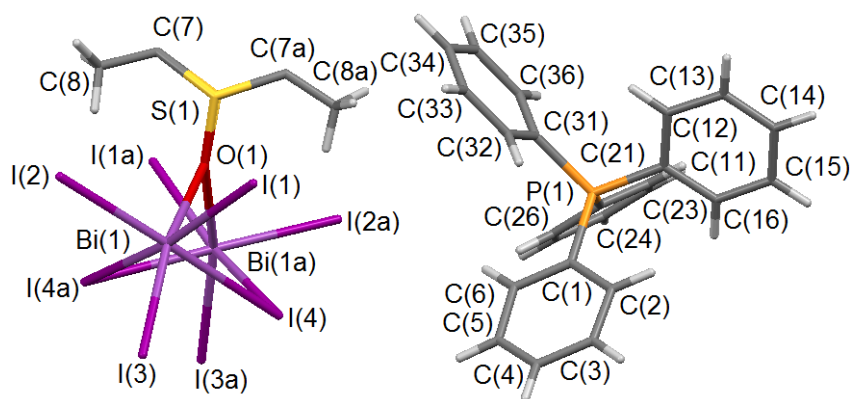


Рис. 1. Строение комплекса 1

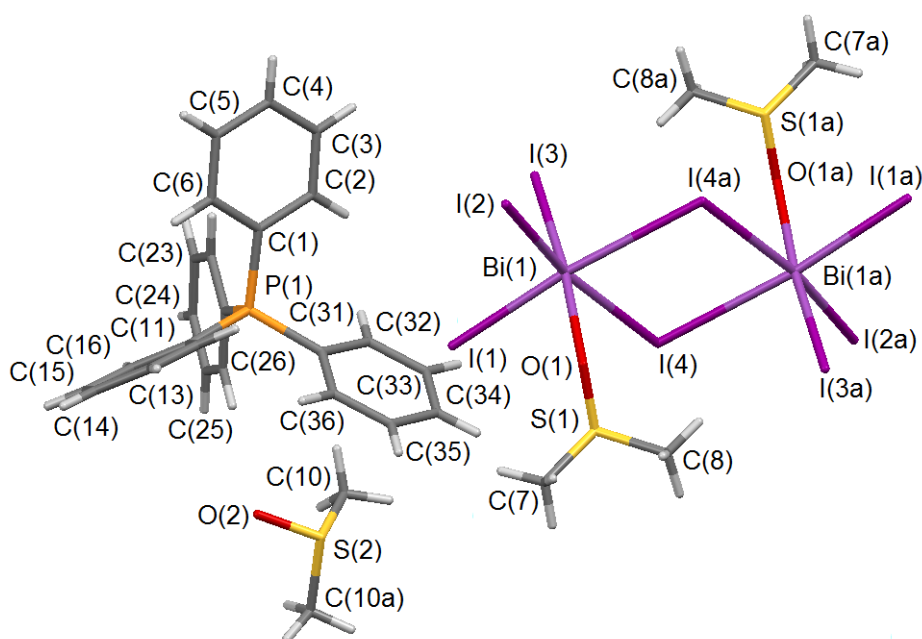


Рис. 2. Строение комплекса 2

Структура биядерных centrosимметричных анионов в полученных комплексах различна. В анионе **1** молекула диэтилсульфоксида координируется на атомы висмута Bi(1) и Bi(1A) посредством атома кислорода (длина связей Bi–O 2,747(5) Å), выступая в качестве μ_2 -мостикового лиганда; в анионе **2** две молекулы диметилсульфоксида, находящиеся в *транс*-положении, координируются на атомы висмута посредством атомов кислорода (расстояния Bi–O 2,572(5) Å). Необходимо отметить, что комплексы с анионом *trans*- $[Bi_2I_8(dmsO-O)]^{2-}$ известны [11, 14, 16, 18, 19], как и комплекс с моноядерным анионом $[Bi_5(dmsO-O)]^{2-}$ [4], в то время как комплекс с анионом $[Bi_2I_8(\mu_2-Et_2SO-O)]^{2-}$ получен впервые.

В анионе комплекса **1** отмечается тенденция к большей неоднородности длин связей Bi–I для терминальных атомов иода. Они изменяются в интервале 2,8882(14)–2,9892(17) Å (**1**), в то время как в комплексе **2** длины соответствующих связей лежат в интервале 2,928(2)–2,959(2) Å (**2**). Однако длины связей мостиковых атомов иода, напротив, в комплексе **1** имеют более близкие значения, чем длины соответствующих связей в комплексе **2**. Принимаемые значения длин связей Bi–I_{мост.} составляют 3,2210(19), 3,2829(18) Å (**1**) и 3,202(3), 3,364(3) Å (**2**), что, вероятно, связано с наличием мостикового атома кислорода в анионе комплекса **1**. Длины связей Bi–O также различны 2,747(5) Å (**1**) и 2,572(5) Å (**2**), в комплексе **1** можно отметить значительное удлинение связи в сравнении с комплексом **2**. Аналогичная тенденция наблюдается для связей O=S, для них длины составляют 1,604(8) Å (**1**) и 1,535(4) Å (**2**).

В кристаллах соединений **1** и **2** присутствуют межионные контакты C–H...I–Bi (3,08–3,17 Å) (**1**) и 3,16–3,18 Å (**2**), близкие к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и иода (3,08 Å [24] и 3,3 Å [25]).

Выводы

В результате взаимодействия иодида тетрафенилфосфония с иодидом висмута в диэтилсульфоксиде и диметилсульфоксиде были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO-O})_2]^{2-}$.

Благодарности

Выражаю признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1** и **2**.

Литература

1. Elfaleh, N. Structural Characterization, Vibrational Studies and Optical Properties of a New Luminescent Organic-Inorganic Material / N. Elfaleh, S. Kamoun // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 819. – P. 95–102. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.06.029
2. Structural Diversity and Thermochromic Properties of Iodobismuthate Materials Containing *d*-Metal Coordination Cations: Observation of a High Symmetry $[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]^{2-}$ Anion and of Isolated Γ Anions / A.M. Goforth, M.A. Tershansy, M.D. Smith et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 133, № 3. – P. 305–313. DOI: 10.1021/ja108278j
3. α - to β - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10}$ Reversible Solid-State Transition, Thermochromic and Optical Studies in the *p*-Phenylenediamine-Based Iodobismuthate (III) Material / C. Hrizi, A. Trigui, Y. Abid et al. // J. of Solid State Chem. – 2011. – V. 58, № 4. – P. 3336–3344. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.004
4. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S=O})]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.
5. 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. // Aust. J. Chem. – 1998. – V. 51, № 4. – P. 285–292. DOI: 10.1071/C97035
6. Lindqvist, O. The Crystal Structure of Caesium Bismuth Iodide, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ / O. Lindqvist // Acta Chemica Scandinavica. – 1968. – V. 22, № 9. – P. 2943–2952. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-2943.
7. Chabot, B. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ with the Hexagonal $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ Structure Type / B. Chabot, E. Parthe // Acta Cryst. – 1978. – V. B 34, № 2. – P. 645–648. DOI: 10.1107/S0567740878003684
8. *Tris*(ethyl dimethylphenylammonium) Nonahalogenodibismuthates (III) / H. Eickmeier, B. Jaschinski, A. Hepp et al. // Z. Naturforsch. B. – 1999. – V. 54, № 3. – P. 305–313. DOI: 10.1515/znB-1999-0303
9. Effect of Mono-Versus Di-ammonium Cation of 2,2'-Bithiophene Derivatives on the Structure of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Iodometallates / X.H. Zhu, N. Mercier, P. Frere et al. // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42, № 17. – P. 5330–5339. DOI: 10.1021/ic034235y
10. Реакции иодида висмута с солями аммония, фосфония и висмутония / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Е.А. Бояркина и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 7. – С. 1083–1088.
11. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Bu}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$, $[(\text{Me}_2\text{S=O})_8\text{BI}]^{3+}[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин, Р.М. Хисамов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36, № 11. – С. 78–82.
12. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes $[\text{pTol}_4\text{E}]^+_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ E=P, Sb / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406
13. Mitzi D.B. Structure and Optical Properties of Several Organic-Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra / D.B. Mitzi, P. Brock // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40, № 9. – P. 2096–2104. DOI: 10.1021/ic0006221
14. Синтез и строение комплекса висмута $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1342–1345.

15. 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

16. Синтез и кристаллическая структура соединений висмута $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+\Gamma$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{C=O}]^{2-}$, и $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, Н.Н. Клепиков и др. // *Коорд. химия*. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 188–192.

17. A Double Salt of Iodobismuthate: cis-Aquaiodidobis (1, 10-phenanthroline) Cobalt (II) tris(1,10-phenanthroline) Cobalt (II) Trans-hexa- μ_2 -iodido-hexaiodidotribismuthate (III) / J. Chen, W. Chai, L. Song et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. – 2011. – V. 67, № 9. – P. m1284–m1285. DOI: 10.1107/S1600536811033460

18. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}] \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}$, $[(\text{Me}_2\text{S=O})_8\text{Bi}][\text{Bi}_2\text{I}_9]$ / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина, О.А. Давыдова // *Журн. общ. химии*. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 197–201.

19. Синтез и строение комплексов висмута $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}][(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$ / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Р.М. Хисамов, В.С. Сенчурин // *Журн. неорг. химии*. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 782–793.

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

21. 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.

22. OLEX2: 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

23. 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

24. 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

25. Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // *Журн. неорг. химии*. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

Михайлов Сергей Александрович – магистрант кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sergeymihaylov101@mail.ru

Поступила в редакцию 20 декабря 2019 г.

DOI: 10.14529/chem200107

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BISMUTH COMPLEXES

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ AND $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmso-O})_2]^{2-}$

S.A. Mikhaylov, sergeymihaylov101@mail.ru
 South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of bismuth (III) iodide with tetraphenylphosphonium iodide in dimethylsulfoxide and diethylsulfoxide have synthesized bismuth complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ (1) и $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmso-O})_2]^{2-}$ (2). They have been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK_α -radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) of crystals **1** [$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{0.5}\text{SI}_4\text{BiP}$, $M 1124.06$, the monoclinic syngony, the symmetry group C2/c; cell parameters: $a = 27.563(15) \text{ \AA}$, $b = 9.140(7) \text{ \AA}$, $c = 28.978(17) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00$ degrees, $\beta = 119.069(17)$ degrees, $\gamma = 90.00$ degrees;

$V = 6381(7) \text{ \AA}^3$; the crystal size $0.43 \times 0.35 \times 0.19 \text{ mm}$; intervals of reflection indexes are $-41 \leq h \leq 41$, $-13 \leq k \leq 13$, $-43 \leq l \leq 42$; total reflections 124163; independent reflections 11658; R_{int} 0.0708; GOOF 1.025; $R_1 = 0.0852$, $wR_2 = 0.1380$; residual electron density $-3.19/2.61 \text{ e/\AA}^3$] [$C_{28}H_{32}O_2PS_2BiI_4$, M 1212.21; the triclinic syngony, the symmetry group P-1; cell parameters: $a = 9.409(10) \text{ \AA}$, $b = 14.149(16) \text{ \AA}$, $c = 15.745(15) \text{ \AA}$; $\alpha = 113.85$ degrees, $\beta = 92.50(4)$ degrees, $\gamma = 104.05$ degrees; $V = 1836(3) \text{ \AA}^3$; the crystal size $0.64 \times 0.43 \times 0.4 \text{ mm}$; intervals of reflection indexes are $-15 \leq h \leq 15$, $-23 \leq k \leq 24$, $-25 \leq l \leq 26$; total reflections 117427; independent reflections 18300; R_{int} 0.0927; GOOF 1.006; $R_1 = 0.1366$, $wR_2 = 0.1369$; residual electron density $-2.99/2.59 \text{ e/\AA}^3$] the phosphor atoms have a distorted tetrahedral coordination (the CPC angles are $107.7(3)$ – $112.8(4)^\circ$ (**1**), $107.2(3)$ – $111.2(3)^\circ$ (**2**); the P–C bond lengths are $1.771(7)$ – $1.823(8) \text{ \AA}$ (**1**), $1.786(6)$ – $1.804(5) \text{ \AA}$ (**2**). The equatorial angles $IBiI$ are $86.22(3)$ – $92.87(3)^\circ$ (**1**), $80.43(8)$ – $95.86(8)^\circ$ (**2**), the axial angles $OBiI$ are $162.71(11)^\circ$ (**1**), и $174.34(11)^\circ$ (**2**); the equatorial Bi–I bond lengths are $2.8882(14)$ – $3.2829(18) \text{ \AA}$ (**1**), $2.928(2)$ – $3.364(3) \text{ \AA}$ (**2**), the axial Bi–I bond lengths are $2.9156(17) \text{ \AA}$ (**1**), $2.928(2) \text{ \AA}$ (**2**), the axial Bi–O bond lengths are $2.747(5) \text{ \AA}$ (**1**), $2.572(5) \text{ \AA}$ (**2**). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1969793, 1969795; deposit@ccdc.cam.ac.uk; https://www.ccdc.cam.ac.uk).

Keywords: tetraphenylphosphonium iodide, bismuth (III) iodide, synthesis, structure, X-ray analysis.

References

1. Elfaleh N., Kamoun S. Structural Characterization, Vibrational Studies and Optical Properties of a New Luminescent Organic-inorganic Material. *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 819, pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2016.06.029.
2. Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D., Peterson Jr.L., Keley J.G., DeBenedetti W.J., zur Loye H.C. Structural Diversity and Thermochromic Properties of Iodobismuthate Materials Containing d-Metal Coordination Cations: Observation of a High Symmetry $[Bi_3I_{11}]^{2-}$ Anion and of Isolated Γ Anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 133, no. 3, pp. 305–313. DOI: 10.1021/ja108278j.
3. Hrizi C., Trigui A., Abid Y., Chniba-Boudjara N., Bordet P. α - to β - $[C_6H_4(NH_3)_2]_2Bi_2I_{10}$ Reversible Solid-state Transition, Thermochromic and Optical Studies in the *p*-Phenylenediamine-based Iodobismuthate (III) Material. *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 58, no. 4, pp. 3336–3344. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.004.
4. 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 $[Ph_4P]_2^+[Hg_4I_{10}]^{2-}$ and $[Ph_4P]_2^+[BiI_5(Me_2S=O)]^{2-}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 10, pp. 791–795. DOI: 10.1007/s11173-005-0164-5.
5. Bowmaker G.A., Harrowfield J.M., Junk P.C., Skelton B.W., White A.H. Syntheses, Structures and Vibrational Spectra of Some Dimethyl Sulfoxide Solvates of Bismuth(III) Bromide and Iodide. *Aust. J. Chem.*, 1998, vol. 51, no 4, pp. 285–292. DOI: 10.1071/C97035.
6. Lindqvist O. The Crystal Structure of Caesium Bismuth Iodide, $Cs_3Bi_2I_9$. *Acta Chemica Scand.*, 1968, vol. 22, no. 9, pp. 2943–2952. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-2943.
7. Chabot B., Parthe E. $Cs_3Sb_2I_9$ and $Cs_3Bi_2I_9$ with the hexagonal $Cs_3Cr_2Cl_9$ structure type. *Acta Cryst.*, 1978, vol. B 34, no. 2, pp. 645–648. DOI: 10.1107/S0567740878003684.
8. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A., Nuss J., Reuter H., Blachnik R. *Tris*(ethyl-dimethylphenylammonium) Nonahalogenodibismuthates (III). *Z. Naturforsch. B.*, 1999, vol. 54, no. 3, pp. 305–313. DOI: 10.1515/znb-1999-0303.
9. Zhu X.H., Mercier N., Frere P., Blanchard P., Roncali J., Allain M., Pasquier C., Riou A. Effect of Mono-versus di-Ammonium Cation of 2, 2'-Bithiophene Derivatives on the Structure of Organic-inorganic Hybrid Materials Based on Iodometallates. *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, no. 17, pp. 5330–5339. DOI: 10.1021/ic034235y.
10. Sharutin V.V., Egorova I.V., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Reactions of Bismuth Iodide with Ammonium, Phosphonium, and Bismuthonium Salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, vol. 78, no. 7, pp. 1320–1325.
11. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M. Synthesis and Structure Bismuth Complexes $[Bu_4P]_2^+[Bi_2I_8 \cdot 2Me_2S=O]^{2-}$, $[(Me_2S=O)_8BI]^{3+}[Bi_2I_9]^{3-}$. *Butlerov communications*, 2013, vol. 36, no. 11, pp. 78–82. (in Russ.)

12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Khisamov R.M., Mosunova T.V. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [pTol₄E]⁺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. Mitzi D. B., Brock P. Structure and Optical Properties of Several Organic–Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, no. 9, pp. 2096–2104. DOI: 10.1021/ic000622l.
14. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B., Platonova T.P. Synthesis and Structure of Bismuth Complex [n-Bu₄N]⁺₂[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no 8, pp. 1272–1275.
15. 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.
16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Bismuth Compounds [Ph₃BuP]⁺Γ, [Ph₃BuP]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂C=O]²⁻, and [Ph₃BuP]₂⁺[Bi₂I₈·2Me₂S=O]²⁻: Syntheses and Crystal Structures. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2009, vol. 35, no. 3, pp. 186–190.
17. Chen J., Chai W., Song L., Yang Y., Niu F. A Double Salt of Iodobismuthate: Cis-aquaiodidobis (1, 10-Phenanthroline) Cobalt (II) tris(1, 10-phenanthroline) Cobalt (II) Trans-hexa-μ₂-iodido-hexaiodidotribismuthate (III). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.*, 2011, vol. 67, no. 9, pp. m1284–m1285. DOI: 10.1107/S1600536811033460
18. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Davydova O.A. [Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₄P]₄[Bi₈I₂₈], [Ph₄P]₂[Bi₂I₈·2Me₂S=O]·2Me₂S=O, [(Me₂S=O)₈Bi][Bi₂I₉]]. *J. Gen. Chem.*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 197–201. (in Russ.)
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. [Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [p-Tol₄P]₂ [Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄Sb]₂ [Bi₂I₈(THF)₂]²⁻, [p-Tol₄P]₂ [Bi₂I₈(DMSO)₂]²⁻, [Bu₄P] [(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄P] [(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻, [p-Tol₄Sb] [(Bi₂I₇)_n]ⁿ⁻]. *J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 782–793. (in Russ.)
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. 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.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. of Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
23. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* 2008, iss. 21, pp. 2832–2838. DOI: 10.1039/B801115J.
24. 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, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
25. Batsanov S.S. Atomnye Radiusy Elementov. *Zhurn. neorgan. khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3015–3037. (in Russ.)

Received 20 December 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Михайлов, С.А. Синтез и строение комплексов висмута [Ph₄P]⁺₂[Bi₂I₈(μ₂-Et₂SO-O)]²⁻ и [Ph₄P]⁺₂trans-[Bi₂I₈(dmsO-O)]²⁻ / С.А. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 58–65. DOI: 10.14529/chem200107

FOR CITATION

Mikhaylov S.A. Synthesis and Structure of Bismuth Complexes [Ph₄P]⁺₂[Bi₂I₈(μ₂-Et₂SO-O)]²⁻ and [Ph₄P]⁺₂trans-[Bi₂I₈(dmsO-O)]²⁻. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 58–65. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200107