

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА [Ph<sub>4</sub>Bi(DMSO-O)][IrCl<sub>4</sub>(DMSO-S)<sub>2</sub>]

**В.С. Сенчурин, Е.П. Сырых**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием гексахлороиридата(III) натрия с нитратом тетрафенилвисмута в воде с последующей перекристаллизацией из диметилсульфоксида синтезирован новый комплекс иридия [Ph<sub>4</sub>Bi(DMSO-O)][IrCl<sub>4</sub>(DMSO-S)<sub>2</sub>]. По данным рентгеноструктурного анализа, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 Quest (двухкоординатный CCD – детектор, MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), кристалла [C<sub>60</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>8</sub>Ir<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, M 2171,53; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 9,51(3), b = 17,69(5), c = 23,76(7) Å; α = 90,09(12)°, β = 90,54(16)°, γ = 105,50(14)°; V = 3852(20) Å<sup>3</sup>; размер кристалла (0,34×0,12×0,1 мм; интервалы индексов отражений -9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 24; всего отражений 32111; независимых отражений 8144; R<sub>int</sub> 0,0776; GOOF 1,118; R<sub>1</sub> = 0,0954, wR<sub>2</sub> = 0,2137; остаточная электронная плотность 3,63/-2,02 е/Å<sup>3</sup>) атомы висмута в двух кристаллографически независимых катионах имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию (аксиальные углы SBiC 176,9(11)° (176,4(11)°), суммы валентных углов SBiC в псевдо-экваториальных плоскостях составляют 349,3(15)° (349,3(15)°); длины связей Bi–C 2,01(5)–2,25(4) Å, расстояния Bi…O 2,73(2), (2,76(4) Å)). Атомы иридия в centrosимметричных кристаллографически независимых анионах [IrCl<sub>4</sub>(DMSO-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> имеют малоискаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы ClIrCl и SIrS равны 180°; *цис*-углы SIrCl и ClIrCl изменяются в интервале 87,6(4)–92,4(4)°). Длины связей Ir–Cl изменяются в интервале 2,297(13)–2,375(11) Å; для связей Ir–S (2,267(10)–2,32(2) Å) расхождение несколько меньше. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями: S=O…H–C (2,38–2,70 Å) и Ir–Cl…H–C (2,70–2,92 Å).

*Ключевые слова:* нитрат тетрафенилвисмута, гидрат гексахлороиридата(III) натрия, диметилсульфоксид, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Немногочисленные структурно охарактеризованные моноядерные галогенсодержащие комплексы иридия представлены анионами [IrHal<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Hal = F [1, 2], F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> [3] Cl [1, 4–12], Br [13, 14]. В известных галогендиметилсульфоксидных комплексах Ir(III) молекулы ДМСО в анионе [IrHal<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Hal = Cl, Br могут находиться в *цис*- или *транс*-ориентации. Первые *цис*- и *транс*-изомеры [(dmsO-O)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>*cis*-[IrCl<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> и [H(dmsO-O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>*trans*-[IrCl<sub>4</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> были описаны в 1974 г. [15], однако структурно охарактеризовать удалось только комплексы с *транс*-анионом. В настоящее время комплексные галогенсодержащие соединения иридия с координированными молекулами диметилсульфоксида в большей степени структурно охарактеризованы на примере хлорсодержащих соединений [16–20], единственный пример бромосодержащего комплекса иридия соединение с тетра-*пара*-толилстибониевым катионом – *p*-ToI<sub>4</sub>Sb(DMSO)]<sup>+</sup>[IrBr<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [13]. В настоящей работе описан синтез комплекса иридия с тетрафенилвисмутониевым катионом и *бис*диметилсульфоксидотетрахлороиридат анионом, а также рассмотрены особенности его строения методом рентгеноструктурного анализа.

### Экспериментальная часть

**Синтез [Ph<sub>4</sub>Bi(DMSO-O)][IrCl<sub>4</sub>(DMSO-S)<sub>2</sub>].** К раствору 200 мг (0,34 ммоль) нитрата тетрафенилвисмута в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 71 мг (0,11 ммоль) октагидрата гексахлороиридата(III) натрия. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили, и навеску массой 100 мг перекристаллизовывали из

## Неорганическая химия

диметилсульфоксида. Получили 40 мг (72 %) кристаллов коричневого цвета с т. пл. 72,5 °С. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3048, 3007, 2988, 2909, 1560, 1474, 1437, 1402, 1331, 1134, 1020, 989, 959, 735, 687, 444, 420. Найдено, %: С 33,08, Н 3,62.  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{S}_3\text{Cl}_4\text{IrBi}$ . Вычислено, %: С 33,16, Н 3,50.

**ИК-спектр** записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo  $K_{\alpha}$ -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* [21]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [22] и *OLEX2* [23]. 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 структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры

Формула	$\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{Ir}_2\text{Bi}_2\text{S}_6\text{O}_6$
$M$	2171,53
$T$ , К	293,15
Сингония	Триклинная
Пр. группа	P-1
$a$ , $\text{Å}$	9,51(3)
$b$ , $\text{Å}$	17,69(5)
$c$ , $\text{Å}$	23,76(7)
$\alpha$ , град.	90,09(12)
$\beta$ , град.	90,54(16)
$\gamma$ , град.	105,50(14)
$V$ , $\text{Å}^3$	3852(20)
$Z$	2
$\rho$ (выч.), $\text{г/см}^3$	1,872
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	8,482
$F(000)$	2072,0
Форма кристалла (размер, мм)	обломок (0,34×0,12×0,1)
Область сбора данных по $\theta$ , град	5,86–42,24
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	32111
Независимых отражений	8144
$R_{\text{int}}$	0,0776
Переменных уточнения	775
GOOF	1,118
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0954$ , $wR_2 = 0,2137$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1260$ , $wR_2 = 0,2309$
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e/Å}^3$	3,63/–2,02

Таблица 2

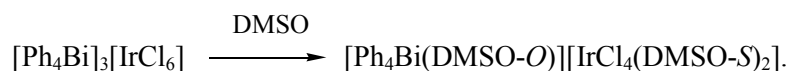
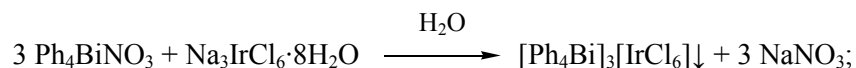
## Длины связей и валентные углы

Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω, °	
Ir(1)–Cl(1)	2,361(11)	Cl(1)Ir(1)Cl(1a)	180,0
Ir(1)–Cl(2)	2,343(9)	Cl(2)Ir(1)S(3)	88,4(4)
Ir(1)–S(3)	2,283(10)	Cl(1)Ir(1)S(3a)	91,0(4)
Ir(2)–Cl(3)	2,346(9)	Cl(3)Ir(2)Cl(3b)	180,000(2)
Ir(2)–Cl(4)	2,375(11)	Cl(3)Ir(2)S(4)	87,6(4)
Ir(2)–S(4)	2,267(10)	Cl(3)Ir(2)S(4b)	92,4(4)
Ir(3)–Cl(5)	2,328(14)	Cl(5)Ir(3)Cl(5c)	180,0(11)
Ir(3)–Cl(6)	2,298(12)	Cl(6)Ir(3)S(5)	87,7(6)
Ir(3)–S(5)	2,32(2)	Cl(6)Ir(3)S(5c)	92,3(6)
Ir(4)–Cl(7)	2,298(16)	Cl(7)Ir(4)Cl(7d)	180,0
Ir(4)–Cl(8)	2,297(13)	Cl(7)Ir(4)Cl(8d)	87,9(5)
Ir(4)–S(6)	2,31(2)	Cl(7)Ir(4)Cl(8)	92,1(5)
Bi(1)–C(1)	2,19(4)	O(1)Bi(1)C(21)	176,9(11)
Bi(1)–C(11)	2,22(3)	C(1)Bi(1)C(11)	116,9(15)
Bi(1)–C(21)	2,17(3)	C(11)Bi(1)C(31)	124,1(11)
Bi(1)–C(31)	2,01(5)	C(1)Bi(1)C(31)	108,3(12)
Bi(1)···O(1)	2,73(2)	O(1)Bi(1)C(31)	76,7(9)
Bi(2)–C(41)	2,23(4)	C(21)Bi(2)C(31)	103,4(11)
Bi(2)–C(51)	2,15(4)	O(2)Bi(2)C(41)	176,4(11)
Bi(2)–C(61)	2,25(4)	C(51)Bi(2)C(61)	117,4(15)
Bi(2)–C(71)	2,02(5)	C(61)Bi(2)C(71)	123,8(12)
Bi(2)···O(2)	2,76(4)	C(51)Bi(2)C(71)	108,1(13)
Преобразования симметрии: а) 1– <i>x</i> , 1– <i>y</i> , – <i>z</i> ; б) 2– <i>x</i> , 1– <i>y</i> , 1– <i>z</i> ; в) 1– <i>x</i> , 2– <i>y</i> , 1– <i>z</i> ; д) –1– <i>x</i> , – <i>y</i> , – <i>z</i>		O(2)Bi(2)C(71)	77,3(9)
		C(41)Bi(2)C(71)	103,6(12)

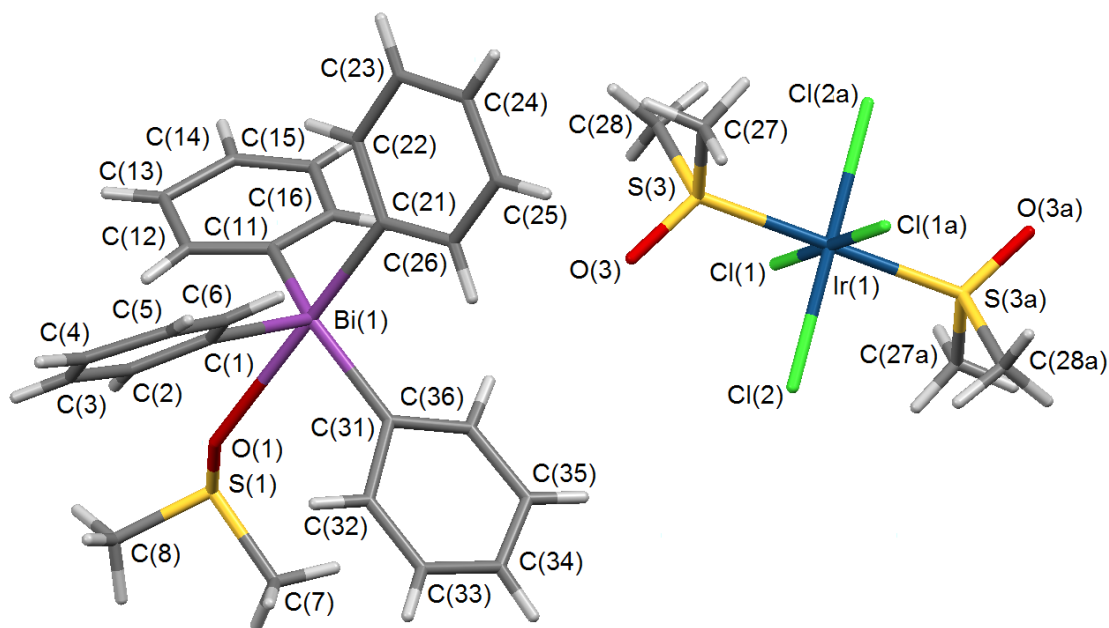
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1989704; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Обсуждение результатов**

В продолжение исследования синтеза и строения галогенсульфоксидных комплексов иридия нами получен неизвестный ранее комплекс с *O*- и *S*-координированными молекулами диметилсульфоксида: *бис-S*-диметилсульфоксидотетрахлороиридат *O*-диметилсульфоксидотетрафенилвисмута. Указанное соединение синтезировали взаимодействием октагидрата гексахлороиридата(III) натрия с нитратом тетрафенилвисмута в воде с последующей перекристаллизацией осадка из диметилсульфоксида:



По данным РСА, в кристалле комплекса (см. рисунок) присутствуют два типа кристаллографически независимых катионов и четыре типа кристаллографически независимых анионов. Атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию за счет связывания центрального атома с атомом кислорода молекулы диметилсульфоксида, занимающей *псевдо*-аксиальное положение.



Строение комплекса (показана одна пара кристаллографически независимых типов катионов и анионов)

Аксиальный угол  $O(1)Bi(1)C(21)$  равен  $176,9(11)^\circ$  ( $O(2)Bi(2)C(41)$   $176,4(11)^\circ$  – далее в скобках приведены соответствующие значения для катиона  $Bi(2)$ ). Суммы валентных углов  $CBiC$  в *псевдо*-экваториальных плоскостях составляют  $349,3(15)^\circ$  ( $349,3(15)^\circ$ ). Аксиальная связь  $Bi(1)-C(21)$  ( $2,17(3)$  Å ( $Bi(2)-C(41)$   $2,23(4)$  Å) длиннее экваториальных  $Bi(1)-C(31)$  ( $2,01(5)$  Å) ( $Bi(2)-C(51,71)$ , ( $2,15(4)$ ,  $2,02(5)$  Å), но короче  $Bi(1)-C(1,11)$  ( $2,19(4)$ ,  $2,22(3)$  Å), ( $Bi(2)-C(61)$  ( $2,25(4)$  Å). Расстояние  $Bi(1)\cdots O(1)$ , равное  $2,73(2)$  Å ( $Bi(2)\cdots O(2)$   $2,76(4)$  Å), больше суммы ковалентных радиусов висмута и кислорода ( $2,14$  Å) [24], но существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых ( $3,59$  Å) [25]. Атомы иридия в малоискаженных октаэдрических анионах шестикоординированы. Сульфоксидные лиганды координируются на атомы иридия посредством атомов серы, *транс*-углы  $ClIrCl$  и  $SIrS$  равны  $180^\circ$ ; *цис*- $SIrCl$  и *цис*- $ClIrCl$  изменяются в интервале  $87,6(4)$ – $92,4(4)^\circ$ . Длины связей  $Ir-Cl$  изменяются в интервале  $2,297(13)$ – $2,375(11)$  Å; связи  $Ir-S$  ( $2,267(10)$ – $2,32(2)$  Å) близки к аналогичным расстояниям в структурно охарактеризованных фосфониевых комплексах с анионом  $[IrCl_4(DMSO-S)_2]^-$  ( $2,307$ – $2,324$  Å) [19], но меньше суммы ковалентных радиусов элементов  $2,46$  Å [24].

В кристалле комплекса наблюдаются межмолекулярные контакты  $S=O\cdots H-C$  ( $2,38$ – $2,70$  Å) и  $Ir-Cl\cdots H-C$  ( $2,70$ – $2,92$  Å), близкие к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода ( $2,62$  Å), а также водорода и хлора ( $2,85$  Å) [25].

### Выводы

Таким образом, по реакции обмена между нитратом тетрафенилвисмута и гексахлороиридатом(III) натрия в воде впервые синтезирован комплекс иридия с висмутсодержащим катионом. Перекристаллизация гексахлороиридата тетрафенилвисмута из диметилсульфоксида сопровождается внедрением молекулы диметилсульфоксида в координационную сферу металлов в катионе, при этом координационное число атома висмута увеличивается до 5, и реакцией лигандного обмена хлора на молекулы диметилсульфоксида в анионах.

### Благодарности

Выражаем признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристалла соединения.

## Литература

1. Iridates from the Molecular Side / K.S. Pedersen, J. Bendix, A. Tressaud et al. // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 12195–12202. DOI: 10.1038/ncomms12195.
2. Rational Self-Assembly of Tricobalt Extended Metal Atom Chains and [MF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Building Blocks into One-Dimensional Coordination Polymers / M. Cortijo, V. Bulicanu, K.S. Pedersen et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 2018, № 3–4. – P. 320–325. DOI: 10.1002/ejic.201701084.
3. Lorenzen, B. Kristallstrukturen, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von fac-(Et<sub>4</sub>N)[OsF<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] und fac-(Et<sub>4</sub>N)[IrF<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] / B. Lorenzen, W. Preetz // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – V. 626. – № 3. – P. 667–670. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200003)626:3<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-H.
4. Kepert, C.J. Semiconducting Charge-Transfer Salts of BEDT-TTF [bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with Hexachlorometallate(IV) Anions / C.J. Kepert, M. Kurmoo, P. Day // J. Mater. Chem. – 1997. – V. 7. – P. 221–228. DOI: 10.1039/A605878G.
5. Syntheses, Spectroscopic Characterization and X-ray Crystal Structures of [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (1), [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ir<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)] (2) and [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ir<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3): Three Possible Precursors of the Complex Ir(H)(Cl)<sub>2</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) / M. Allevi, D. Capitani, A. Ettore et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 282, № 1. – P. 17–24. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00192-3.
6. N,N'-Dialkylimidazolium Chloroplatinate(II), Chloroplatinate(IV), and Chloroiridate(IV) Salts and an N-Heterocyclic Carbene Complex of Platinum(II): Synthesis in Ionic Liquids and Crystal Structures / M. Hasan, I.V. Kozhevnikov, M.R.H. Siddiqui et al. // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40, № 4. – P. 795–800. DOI: 10.1021/ic000606o.
7. Reiß, G.J. The Pseudosymmetric Structure of *bis*-(Diisopropylammonium) Hexachloroiridate(IV) and its Relationship to Potassium Hexachloroiridate(III) / G.J. Reiß // Acta Crystallogr., Sect. E. – 2002. – V. 58, № 2. – P. m47–m50. DOI: 10.1107/S1600536802000417.
8. Cation–anion Interactions in Triphenyl Telluronium Salts. The Crystal Structures of (Ph<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] (M=Pt, Ir), (Ph<sub>3</sub>Te)[AuCl<sub>4</sub>], and (Ph<sub>3</sub>Te)(NO<sub>3</sub>)·HNO<sub>3</sub> / R. Oilunkaniemi, J. Pietikainen, R.S. Laitinen et al. // J. Organomet. Chem. – 2001. – Vol. 640, № 1–2. – P. 50–56. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01182-2.
9. Синтез и кристаллическая структура EnH<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] / И.А. Байдина, С.В. Корнев, Е.В. Макотченко и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 747–758.
10. Synthesis, Structure, and Thermal Transformations of Double Complex Salts [Au(C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>)Cl][MCl<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O (M = Ir, Pt; n = 0–2) / S.V. Korenev, B.V. Makotchenko, P.E. Plyusnin et al. // Russ. Chem. Bull. – 2006. – V. 55, № 3. – P. 429–434. DOI: 10.1007/s11172-006-0274-3.
11. Синтез, строение и термические свойства комплексных солей (DienH<sub>3</sub>)[IrCl<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>), (DienH<sub>3</sub>)[PtCl<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>) и (DienH<sub>3</sub>)[IrCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>(NO<sub>3</sub>) / Е.В. Макотченко, И.А. Байдина, П.Е. Плюсин и др. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 47–54.
12. Kessler, D. Crystal Structure of *bis*-(Dimethylphosphoryl)methanaminium Hexachloridoiridate(IV), C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>6</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> / D. Kessler, G.J. Reiss // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2014. – V. 229, № 2. – P. 101–102. DOI: 10.1515/ncrs-2014-0054.
13. Синтез и строение комплексов иридия [p-Tol<sub>4</sub>Sb]<sup>+</sup>[p-Tol<sub>4</sub>Sb(DMSO)]<sup>+</sup>[IrBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [p-Tol<sub>4</sub>Sb(DMSO)]<sup>+</sup>[IrBr<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> // В.В. Шарутин, О.К. Шарутина В.С. Сенчури и др. // Журн. неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 8. – С. 1017–1022. DOI: 10.7868/S0044457X16080146.
14. Carbery, W.P. Spin–Orbit Coupling Drives Femtosecond Nonadiabatic Dynamics in a Transition Metal Compound / W.P. Carbery, A. Verma, D.B. Turner // J. Phys. Chem. Lett. – 2017. – V. 8, № 6. – P. 1315–1322. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00130.
15. Haddad, Y.M.Y. Aspects of Catalysis. Part II. Dimethyl Sulphoxide Complexes of Iridium(III) Including Hydrides / Y.M.Y. Haddad, H.B. Henbest, J. Trocha-Grimshaw // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1974. – P. 592–595. DOI: 10.1039/P19740000592.
16. [Bis(dimethylsulphoxide) protium][trans-*bis*dimethylsulphoxidetetrachloroiridate(III)] / P.S. Cartwright, R.D. Gillard, E.R.J. Sillanpaa et al. // Polyhedron. – 1988. – V. 7, № 21. – P. 2143–2148. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81793-3.
17. Molecular Structure, Solution Chemistry and Biological Properties of the Novel [ImH][trans-IrCl<sub>4</sub>(Im)(DMSO)], (I) and of the Orange Form of [(DMSO)<sub>2</sub>H][trans-IrCl<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], (II), Complexes /

L. Messori, G. Marcon, P. Orioli et al. // J. Inorg. Biochem. – 2003. – V. 95, № 1. – P. 37–46. DOI: 10.1016/S0162-0134(03)00069-2.

18. Ruthenium(III) and Iridium(III) Complexes with Nicotine / F.M. Alberti, J.J. Fiol, A. Garcia-Raso et al. // Polyhedron. – 2010. – V. 29, № 1. – P. 34–41. DOI: 10.1016/j.poly.2009.05.082.

19. Синтез и строение комплексов иридия  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{trans-IrCl}_4(\text{DMSO})_2]$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, В.С. Сенчурин и др. // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 472–477.

20. Conformational and Structural Diversity of Iridium Di-methyl Sulfoxide Complexes / B.M. Ridgway, A. Foi et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. – 2017. – V. 73, № 6. – P. 1032–1042. DOI: 10.1107/S2052520617011490.

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

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

**Сенчурин Владислав Станиславович** – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: senchurinvs@susu.ru.

**Сырых Евгения Павловна** – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: e\_syrykh@mail.ru.

*Поступила в редакцию 20 января 2020 г.*

DOI: 10.14529/chem200205

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO-O})][\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

E.P. Syryh, e\_syrykh@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of sodium hexachloroiridate (III) hydrate with tetraphenylbismuth nitrate in water followed by recrystallization from dimethyl sulfoxide has been used to synthesize the novel iridium ionic complexes  $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO-O})][\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]$ . It has been structurally characterized. The X-ray diffraction pattern has been obtained at 293 K on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) of crystal  $[\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{Cl}_8\text{Ir}_2\text{Bi}_2\text{S}_6\text{O}_6]$ ,  $M 2171.53$ , the triclinic syngony, the symmetry group  $P-1$ ; cell parameters:  $a 9.51(3)$ ,  $b 17.69(5)$ ,  $c 23.76(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.09(12)$  degrees,  $\beta = 90.54(16)$  degrees,  $\gamma = 105.50(14)$  degrees;  $V = 3852(20) \text{ \AA}^3$ ; the crystal size is  $0.34 \times 0.12 \times 0.1 \text{ mm}$ ; intervals of reflection indexes are  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-24 \leq l \leq 24$ ; total reflections 32111; independent reflections 8144;  $R_{int}$  0.0776; GOOF 1.118;  $R_1 = 0.0954$ ,  $wR_2 = 0.2137$ ; residual electron density  $3.63/-2.02 \text{ e/\AA}^3$ , the bismuth atoms have distorted trigonal-bipyramidal coordination. The axial angles of  $\text{CBiC}$   $176.9(11)^\circ$  ( $176.4(11)^\circ$ ); the sum of the angles of  $\text{CBiC}$  in the *pseudo*-equatorial plane is  $349.3(15)^\circ$  ( $349.3(15)^\circ$ ). The Bi–C bond lengths  $2.01(5)$ – $2.25(4) \text{ \AA}$ ; Bi...O bond lengths  $2.73(2) \text{ \AA}$  ( $2.76(4) \text{ \AA}$ ). The iridium atoms in the centrosymmetric crystallographically independent anions  $[\text{IrCl}_4(\text{DMSO-S})_2]^-$  have a slightly distorted

octahedral coordination (the *trans*-angles of ClIrCl and SIrS are equal to 180°; the *cis* angles of SIrCl and ClIrCl vary in the range 87.6(4)–92.4(4)°. The Ir–Cl bond lengths vary in the range 2.297(13)–2.375(11) Å; Ir–S bonds 2.267(10)–2.32(2) Å. The structural organization in crystal is caused by the weak van-der-Waals interactions: S=O⋯H–C (2.38–2.70 Å) and Ir–Cl⋯H–C (2.70–2.92 Å). Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structure are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1989704; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Keywords:* tetraphenylbismuth nitrate, sodium hexachloroiridate (III) hydrate, dimethyl sulfoxide, synthesis, structure, X-ray analysis.

### References

1. Pedersen K.S., Bendix J., Tressaud A., Durand E., Weihe Hgñi, Salman Z., Morsing T.J., Wooldruff D.N., Lan Yanhua, Wernsdorfer W., Mathoniere C., Piligkos S., Klokishner S.I., Ostrovsky S., Ollefs K., Wilhelm F., Rogalev A., Clerac R. Iridates from the Molecular Side. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, pp. 12195–12202. DOI: 10.1038/ncomms12195.
2. Cortijo M., Bulicanu V., Pedersen K.S., Rouzières M., Bendix J., Clérac R., Hillard E.A. Rational Self-Assembly of Tricobalt Extended Metal Atom Chains and [MF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> Building Blocks into One-Dimensional Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 2018, no 3–4, pp. 320–325. DOI: 10.1002/ejic.201701084.
3. Lorenzen B., Preetz W. Kristallstrukturen, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von fac-(Et<sub>4</sub>N)[OsF<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] und fac-(Et<sub>4</sub>N)[IrF<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, vol. 626, no. 3, pp. 667–670. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200003)626:3<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-H.
4. Kepert C.J., Kurmoo M., Day P. Semiconducting Charge-Transfer Salts of BEDT-TTF [bis(Ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with Hexachlorometallate(IV) Anions. *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7, pp. 221–228. DOI: 10.1039/A605878G.
5. Allevi M., Capitani D., Ettore A., Mura P. Syntheses, Spectroscopic Characterization and X-ray Crystal Structures of [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (1), [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)] (2) and [HP-*i*-Pr<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ir<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)] (3): Three Possible Precursors of the Complex Ir(H)(Cl)<sub>2</sub>(P-*i*-Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4). *Inorg. Chim. Acta.* 1998, vol. 282, no. 1, pp. 17–24. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00192-3.
6. Hasan M., Kozhevnikov I.V., Siddiqui M.R.H., Femoni C., Steiner A., Winterton N. *N,N'*-Dialkylimidazolium Chloroplatinate(II), Chloroplatinate(IV), and Chloroiridate(IV) Salts and an *N*-Heterocyclic Carbene Complex of Platinum(II): Synthesis in Ionic Liquids and Crystal Structures. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, no. 4, pp. 795–800. DOI: 10.1021/ic000606o.
7. Reiß G.J. The Pseudosymmetric Structure of *bis*-(Diisopropylammonium) Hexachloroiridate(IV) and its Relationship to Potassium Hexachloroiridate(III). *Acta Crystallogr., Sect. E.*, 2002, vol. 58, no. 2, pp. m47–m50. DOI: 10.1107/S1600536802000417.
8. Oilunkaniemi R., Pietikainen J., Laitinen R.S., Ahlgren M. Cation–anion Interactions in Triphenyl Telluronium Salts. The Crystal Structures of (Ph<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] (M=Pt, Ir), (Ph<sub>3</sub>Te)[AuCl<sub>4</sub>], and (Ph<sub>3</sub>Te)(NO<sub>3</sub>)·HNO<sub>3</sub>. *J. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 640, no. 1–2, pp. 50–56. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01182-2.
9. Baidina I.A., Korenev S.V., Makotchenko E.V., Gromilov S.A. Synthesis and Crystal Structure of EnH<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>]. *J. Struct. Chem.*, 2005, vol. 46, no. 4, pp. 725–731. DOI: 10.1007/s10947-006-0192-0.
10. Korenev S.V., Makotchenko B.V., Plyusnin P.E., Baidina I.A., Shubichn Yu.V. Synthesis, Structure, and Thermal Transformations of Double Complex Salts [Au(C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>)Cl][MCl<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O (M = Ir, Pt; n = 0–2). *Russ. Chem. Bull.*, 2006, vol. 55, no. 3, pp. 429–434. DOI: 10.1007/s11172-006-0274-3.
11. Makotchenko E.V., Baidina I.A., Plyusnin P.E., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Korenev S.V. Complex Salts (DienH<sub>3</sub>)[IrCl<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>), (DienH<sub>3</sub>)[PtCl<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>), and (DienH<sub>3</sub>)[IrCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>(NO<sub>3</sub>): Synthesis, Structure, and Thermal Properties. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2007, vol. 33, no.1, pp. 45–52. DOI: 10.1134/S1070328407010071.
12. Kessler D., Reiss G.J. Crystal Structure of *bis*((Dimethylphosphoryl)methanaminium) Hexachloroiridate(IV), C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>6</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2014, vol. 229, no. 2, pp. 101–102. DOI: <https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0054>.

13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. Iridium Complexes  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]^+ [p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+ [\text{IrBr}_6]^{2-}$  and  $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{DMSO})]^+ [\text{IrBr}_4(\text{DMSO})_2]^-$ : Synthesis and Structure. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 8, pp. 969–974. DOI: 10.1134/S0036023616080143.
14. Carbery W.P., Verma A., Turner D.B. Spin–Orbit Coupling Drives Femtosecond Nonadiabatic Dynamics in a Transition Metal Compound. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, no. 6, pp. 1315–1322. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00130.
15. Haddad Y.M.Y., Henbest H.B., Trocha-Grimshaw J. Aspects of Catalysis. Part II. Dimethyl Sulphoxide Complexes of Iridium(III) Including Hydrides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, 1974, pp. 592–595. DOI: 10.1039/P19740000592.
16. Cartwright P.S., Gillard R.D., Sillanpaa E.R.J., Valkonen J. [Bis(dimethylsulphoxide) protonium][trans-bisdimethylsulphoxidetetrachloroiridate(III)]. *Polyhedron*, 1988, vol. 7, no. 21, pp. 2143–2148. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81793-3.
17. Messori L., Marcon G., Orioli P., Fontani M., Zanello P., Bergamo A., Sava G., Mura P. Molecular Structure, Solution Chemistry and Biological Properties of the Novel  $[\text{ImH}][\text{trans-IrCl}_4(\text{Im})(\text{DMSO})]$ , (I) and of the Orange Form of  $[(\text{DMSO})_2\text{H}][\text{trans-IrCl}_4(\text{DMSO})_2]$ , (II), Complexes. *J. Inorg. Biochem.*, 2003, vol. 95, no. 1, pp. 37–46. DOI: 10.1016/S0162-0134(03)00069-2.
18. Alberti F.M., Fiol J.J., Garcia-Raso A., Torres M., Terron A., Barcelo-Oliver M., Prieto M.J., Moreno V., Molins E. Ruthenium(III) and Iridium(III) Complexes with Nicotine. *Polyhedron*, 2010, vol. 29, no. 1, pp. 34–41. DOI: 10.1016/j.poly.2009.05.082.
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Somov N.V. Synthesis and Structure of Iridium Complexes  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{trans-IrCl}_4(\text{DMSO})_2]$ . *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 3, pp. 634–639. DOI: 10.1134/S1070363215030184.
20. Ridgway B.M., Foi A., Correa R.S., Bikiel D.E., Ellena J., Doctorovich F., Di Salvo F. Conformational and Structural Diversity of Iridium Di-methyl Sulfoxide Complexes. *Acta Crystallogr., Sect. B.*, 2017, vol. 73, no. 6, pp. 1032–1042. DOI: 10.1107/S2052520617011490.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. 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.
25. 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.

Received 20 January 2020

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин, В.С. Синтез и кристаллическая структура  $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO}-O)][\text{IrCl}_4(\text{DMSO}-S)_2]$  / В.С. Сенчурин, Е.П. Сырых // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 45–52. DOI: 10.14529/chem200205

### FOR CITATION

Senchurin V.S., Syryh E.P. Synthesis and Crystal Structure of  $[\text{Ph}_4\text{Bi}(\text{DMSO}-O)][\text{IrCl}_4(\text{DMSO}-S)_2]$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 2, pp. 45–52. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200205