

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования**
**«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»**
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент,

_____/_____
«__» _____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

_____/ О. К. Шарутина /
«__» _____ 2020г.

Комплексы с Vi,I-содержащими анионами. Синтез и строение

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.04.01. 2020. 306083. ВКР

Руководитель, д.х.н., проф.

_____/ В. С. Сенчуринов /
«__» _____ 2020 г.

Автор

студент группы ЕТ – 241

_____/ С. А. Михайлов /
«__» _____ 2020 г.

Нормоконтролер,

_____/ О.Н Груба /
«__» _____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Михайлов С.А. Комплексы с Vi , I-содержащими анионами. Синтез и строение – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-241, 2020. – 55 с., 6 схем, 26 рис., 5 табл., библиогр. список – 55 наим., 3прил.

Иодид висмута, иодиды тетраорганилфосфония, диэтилсульфоксид, диметилсульфоксид, диметоксиэтан, диоксан, *N,N*-диметилформамид
рентгеноструктурный анализ (РСА), синтез, строение.

Объектами исследования являются комплексы, содержащие иодовисмутатные анионы.

Цель работы – синтез комплексов с Vi , I-содержащими анионами в различных растворителях, изучение их строения методом РСА.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

- 1) взаимодействием иодида висмута с иодидами тетраорганилфосфония синтезировать комплексы с Vi , I-содержащими анионами;
- 2) определить строение полученных комплексов методом РСА;
- 3) рассмотреть влияние различных факторов (природы растворителя и иодидов тетраорганилфосфония) на структуру Vi , I-содержащих анионов.

Область применения: дальнейшее изучение структурного разнообразия комплексов с Vi , I-содержащими анионами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Синтез иодовисмутатов.....	8
1.2 Комплексы с моноядерными анионами.....	8
1.3 Комплексы с биядерными анионами.....	13
1.3.1 Комплексы с анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$	13
1.3.2 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	14
1.3.3 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$	16
1.3.4 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$	18
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	23
2.1 Описание комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$	23
2.2 Описание комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-}\cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}$	25
2.3 Описание комплекса $[[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe-O})]^{2-}]$	28
2.4 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$	33
2.5 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$	34
2.6 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2\cdot\text{DMF}$	37
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
3.1 Синтез BiI_3	39
3.2 Очистка диоксана.....	39
3.3 Очистка 1,2-диметоксиэтана.....	40
3.4 Синтез комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$	40
3.5 Синтез комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-}\cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}$	40
3.6 Синтез комплекса $[[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe-O})]^{2-}]$	40
3.7 Синтез комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$	40
3.8 Синтез комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$	41
3.9 Синтез комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2\cdot\text{DMF}$	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	43
АБСТРАКТ.....	47
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ А Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Геометрические параметры комплексов.....	50
ПРИЛОЖЕНИЕ В ИК-спектры соединений.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Изучение комплексов содержащих иодовисмутатные анионы, сохраняет свою актуальность на протяжении последних десятилетий. Это обусловлено наличием интересных физических свойств и структурным многообразием данных анионов, а также актуальностью задачи нахождения путей управления синтеза этих комплексов. В последние годы посвящается время изучению таким свойствам как фотолюминесценция, термохромизм и оптические свойства [1–6]. Активное изучение, получаемых соединений показало возможность реализации перовскитной структуры и их эффективность в качестве материалов используемых для создания солнечных батарей [7–9].

Цель работы: синтез и изучение строения фосфониевых комплексных соединений с Bi, I -содержащими анионами.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- 1) провести реакции иодида висмута (III) с иодидами фосфония в различных растворителях;
- 2) провести изучение полученных комплексов с применением методов РСА, ИК-спектроскопии.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одной из отличительных характеристик комплексов с иодовисмутатными анионами является структурное разнообразие. По количеству входящих в состав аниона атомов висмута выделяют следующие типы комплексов: моно-, би-, олиго-, и полиядерные. Для различных типов анионов характерно различие не только состава, но и структуры, причём эти различия проявляются и в пределах типа выделяемого на основании количества атомов висмута в составе аниона.

1.1 Синтез иодовисмутатов

Основным методом синтеза комплексных соединений данного вида является взаимодействие йодида висмута (III) с йодидами органических соединений. Для данного метода синтеза отмечается важная роль соотношения реагирующих веществ, так как во многом именно этим определяется состав образующегося аниона. Также влияние оказывает природа растворителя. Ещё одним фактором, влияющим на вид формирующегося аниона, является количество ионов йода в реакционной среде, которое можно повышать использованием иодидов калия или натрия.

1.2 Комплексы с моноядерными анионами

Известны следующие типы моноядерных анионов: $[\text{BiI}_5]^{2-}$, $[\text{BiI}_6]^{3-}$, $[\text{BiI}_5\text{L}]^{2-}$, $[\text{BiI}_4\text{L}]^-$ и $[\text{BiI}_4\text{L}_2]^-$ (L – молекула органического лиганда). Все описанные анионы в комплексах имеют октаэдрическую координацию. Природа лигандов, координированных на атом висмута, и катиона оказывает влияние на степень искажения координации.

Для анионов $[\text{BiI}_5]^{2-}$, наблюдается тригонально-бипирамидальная или тетрагонально-пирамидальная координация атома висмута, согласно данным работ [10, 11]. Строение данных анионов представлено на рисунках 1.1 и 1.2.

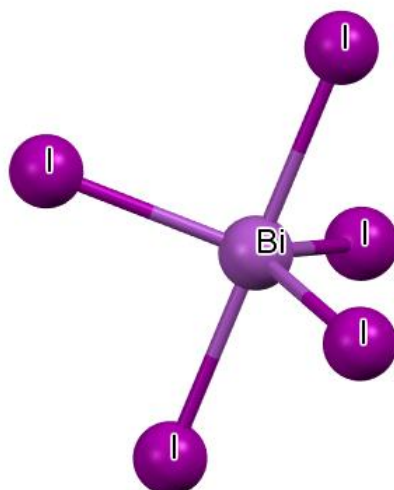


Рисунок 1.1 – Структура тригонально-бипирамидального аниона $[\text{BiI}_5]^{2-}$

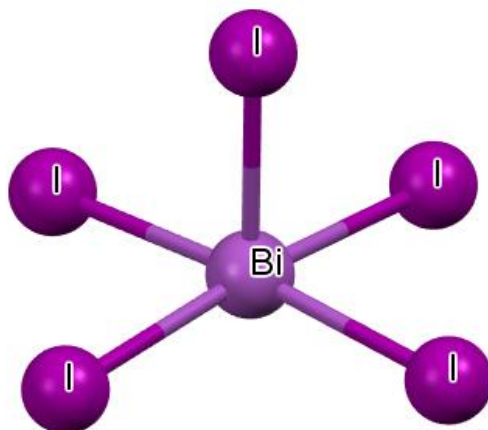


Рисунок 1.2 – Структура тетрагонально-пирамидального аниона $[\text{BiI}_5]^{2-}$

В тригонально-бипирамидальном анионе наблюдается различие в длинах экваториальных $3,0031(4) \text{ \AA}$ и аксиальных $3,00485(5) \text{ \AA}$ связей. В тетрагонально-пирамидальном анионе аксиальная связь имеет меньшую длину $2,872 \text{ \AA}$, для экваториальных длин связей наблюдается небольшое различие $3,048\text{--}3,080 \text{ \AA}$.

Анион $[\text{BiI}_6]^{3-}$, описан в работах [12–15]. Он обладает мало искаженной октаэдрической координацией (рисунок 1.3). В работе [12] представлен комплекс $[\text{MeCOCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{BiI}_6]$ в анионе которого аксиальные связи Bi-I имеют длину $3,0772(9) \text{ \AA}$, а экваториальные $3,0850(9)\text{--}3,0871(8) \text{ \AA}$, *цис*-углы I-Bi-I принадлежат диапазону $88,50(3)\text{--}90,91(3)^\circ$, а *транс*-углы I-Bi-I $180,00^\circ$. Другим примером соединения, содержащего данный анион, является описанный в работе [13] комплекс $(\text{H}_3\text{NCH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CO}_2\text{H}_4)(\text{I}_3)_2\text{BiI}_6 \cdot \text{H}_3\text{O}$. В анионе данного комплекса длины аксиальных связей Bi-I составляют $3,065 \text{ \AA}$, экваториальные связи лежат в диапазоне $3,068\text{--}3,089 \text{ \AA}$. *Транс*-углы I-Bi-I составляют $180,00^\circ$, а *цис*-углы составляют $90,00^\circ$. Для представленного в работе [14] соединения

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ длины аксиальных связей $\text{Bi}-\text{I}$ в анионе составляют 3,0342(8), а длины экваториальных связей лежат в диапазоне 3,0661(7)–3,0708(8). *Транс*-углы IBiI лежат в диапазоне 179,93–180,00°, а *цис*-углы лежат в диапазоне 87,732(2)–92,27(2)°. Приведённые данные демонстрируют, что малую зависимость конфигурации данного аниона от входящего в состав комплекса катиона.

Стоит отметить, что перечисленные работы предлагают разные методы синтеза соединений. Так для синтеза комплекса $[\text{MeCOCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{BiI}_6]$ проводится смешивание раствора BiI_3 в ацетоне с раствором содержащим $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_4(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{KS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OAc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и пиридин в дихлорметане. Для соединения $(\text{H}_3\text{NCH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CO}_2\text{H}_4)(\text{I}_3)_2\text{BiI}_6\cdot\text{H}_3\text{O}$. Синтез проведён путём растворения BiI_3 , *транс*-4-(аминометил)-циклогексанкарбоновой кислоты и йода в ацетонитриле с добавлением концентрированной иодоводородистой кислоты. Соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{BiI}_6]$ получено растворением йода и металлического порошкового висмута в *N,N*-диметилформамиде, с последующим длительным нагревом. На основании этих данных можно заключить, что формирование данного иона не является специфичным для определенных растворителей.

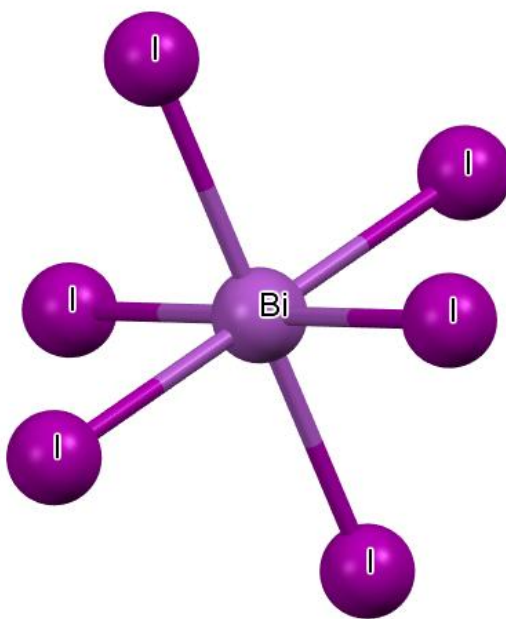


Рисунок 1.3 – Строение аниона $[\text{BiI}_6]^{3-}$

Введение органических лигандов существенно искажает координацию аниона рисунок 1.4. Например, в комплексе $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]$, который описан в работе [15] *транс*-углы OBiI и IBiI составляют соответственно 171,04(5)° и 166,362(7)–178,720(7)°. Длина аксиальной связи $\text{Bi}-\text{O}$ составляет 2,533(2) Å, при этом аксиальная связь $\text{Bi}-\text{I}$ принимает значение 2,9679(3) Å. Для экваториальных связей наблюдается большая неоднородность длин 3,0160(3)–3,1368(3) Å.

Примером комплекса содержащего анион $[\text{BiI}_4\text{L}_2]^-$ является $[\text{BiI}_4(\text{Py})_2]^-$ описанный в работе [16]. Подобные анионы также обладают искаженным октаэдрическим строением. Важно отметить, что органические лиганды занимают *цис*-положение рисунок 1.5. Длина аксиальной связи Bi–N принимает значение 2,75(3) Å, при этом длина экваториальной связи Bi–N 2,70(2) Å, что расходится с тенденцией формирования менее длинных связей в экваториальной плоскости. В то же время для длин Bi–I наблюдается обычная картина распределения длин связей, т.е. аксиальная связь Bi–I 2,951(3) Å меньше экваториальных связей, лежащих в диапазоне 2,955(3)–3,087(3) Å. Введение лигандов также сказывается на значениях углов. Так *транс*-угол I–Bi–I составляет 175,32(9)°, а *транс*-углы N–Bi–I имеют значения 168,1(6)° и 173,4(5)°. *Цис*-углы I–Bi–I входят в диапазон 90,4(1)–97,32(9)°, для *цис*-углов N–Bi–I наблюдается большая неоднородность, они входят в диапазон 85,8(6)–94,4(6)°, ещё более заметное отклонение от стандартных значений наблюдается для угла N–Bi–N, составляющего 79,1(8)°.

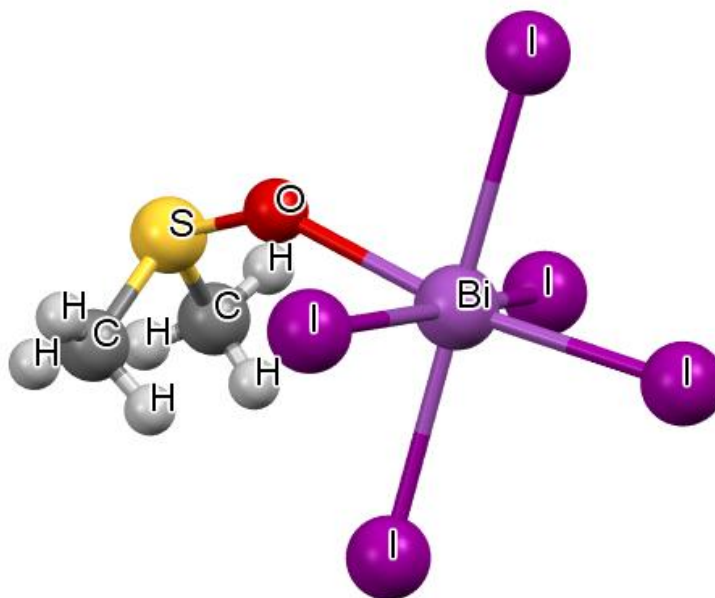


Рисунок 1.4 – Строение аниона $[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$

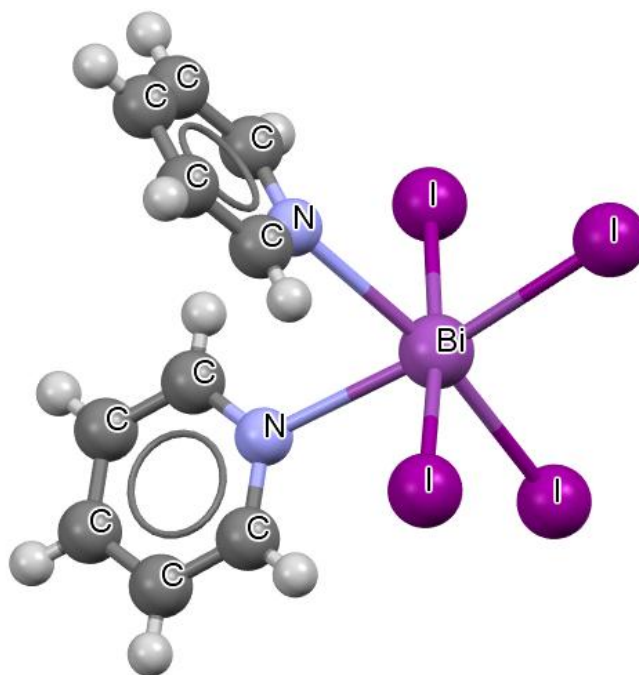


Рисунок 1.5 – Строение аниона $[\text{BiI}_4(\text{Py})_2]^-$

Известен пример комплекса с бидентантным лигандом $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]_2[\text{BiI}_4(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O})]$ [17], строение его представлено на рисунке 1.6. В анионе данного комплекса аксиальная связь удлинена в сравнении с анионами $[\text{BiI}_4\text{L}_2]^-$ и $[\text{BiI}_5\text{L}]^{2-}$ и примерно соответствует длине в анионе $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и составляет $3,0631(11)$ Å. Для экваториальных связей $\text{Bi}-\text{I}$ наблюдается увеличение длины в сравнение со всеми моноядерными анионами. В данном комплексе они составляют $3,2099$ Å и $3,2539$ Å, что обуславливается экваториальным положением бидентантного лиганда. Экваториальные связи $\text{Bi}-\text{S}$ составляют $2,648(4)$ Å и $2,701(5)$ Å. Транс-угол IBiI составляет $173,33^\circ$, цис-углы SBiI лежат в диапазоне $75,57(9)$ – $92,49(2)^\circ$. Представленные данные характеризуют скошенное положение лиганда относительно остального аниона.

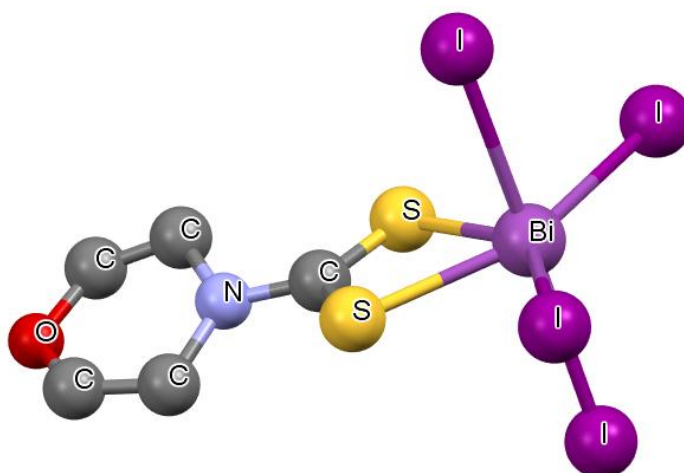


Рисунок 1.6 – Строение аниона $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}_2)\text{I}_4]^{2-}$

Можно заключить, что включение лигандов в структуру аниона оказывает разнообразное влияние на длины и углы связей между атомами иода и висмута.

1.3 Комплексы с биядерными анионами

Наиболее распространённые из иодовисмутатных комплексов, также представлены несколькими типами биядерных Bi,I-содержащих анионов: $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ и $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$. Атомы висмута в данных анионах соединяются двумя или тремя μ_2 -мостиковыми атомами йода. Из представленных анионов описано наибольшее количество комплексов содержащих $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ [18]

1.3.1 Комплексы с анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$

В анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$ атом висмута имеет квадратно-пирамидальную конфигурацию. Аксиальные атомы иода располагаются в *транс*-положении относительно друг друга. Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$ представлено на рисунке 1.7. Для комплекса, описанного в работе [19], анион является центросимметричным. Длина аксиальной связи Bi-I составляет 2,866 Å, экваториальные связи составляют 2,935 Å и 2,989 Å, мостиковые связи имеют длину 3,161 Å и 3,228 Å. Углы IBiI в экваториальной плоскости лежат в диапазоне 90,54–97,10°, угол $I_{\text{мост}}\text{Bi}I_{\text{мост}}$ составляет 83,51°. *Цис*-углы IBiI лежат в диапазоне 94,06–96,59°. В комплексе описанном в работе [15] для аниона также наблюдается центросимметричность. Аксиальные связи Bi-I имеют длину 2,828 Å, экваториальные связи – 2,910 Å и 2,968 Å, а мостиковые – 3,121 Å и 3,282 Å. Углы IBiI в экваториальной плоскости менее близки друг к другу, чем в предыдущем случае и лежат в области 85,83–94,33°, а угол $I_{\text{мост}}\text{Bi}I_{\text{мост}}$ несколько больше и составляет 85,93°. *Цис*-углы IBiI также менее однородны для них области значений представляют 93,07–97,30°. Представленные данные показывают меньшую стабильность геометрических характеристик аниона, а также позволяют предположить, что существует влияние катиона на данные параметры.

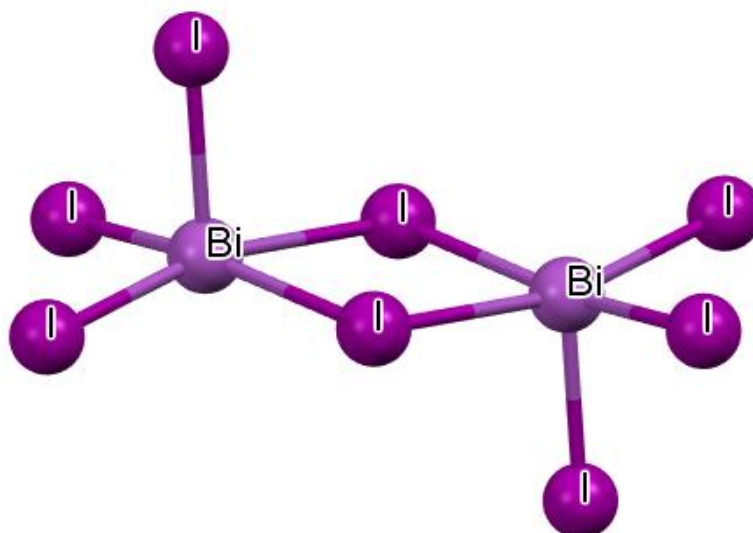


Рисунок 1.7 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$

1.3.2 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$

Анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ состоит из двух фрагментов $\{\text{BiI}_3\}$, которые соединяются тремя μ_2 -мостиковыми атомами йода. Атомы висмута в анионе имеют искаженную октаэдрическую координацию. Строение аниона представлено на рисунке 1.8.

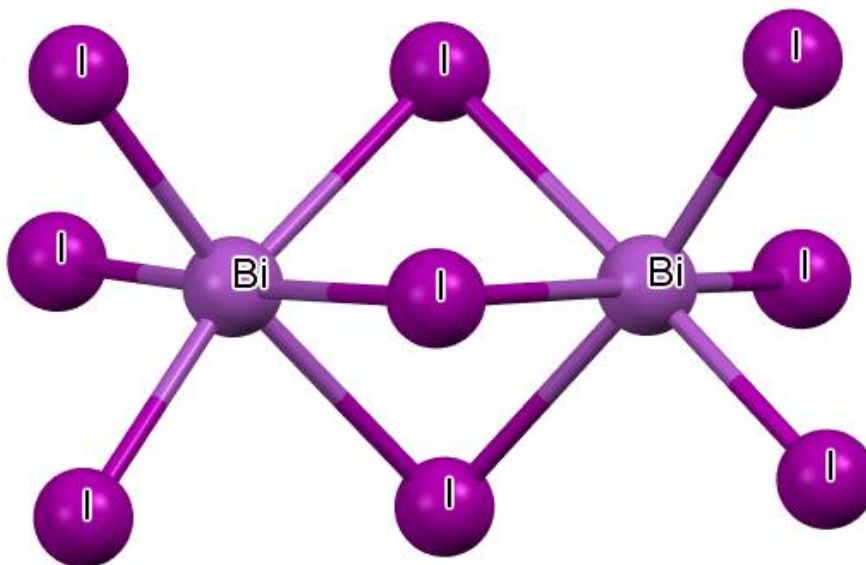


Рисунок 1.8 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$

Ряд комплексов, содержащих данные анионы, описан в работе [2]. В таблице 1.1 представлены параметры длин связей и основных углов.

Таблица 1.1 – Длины связей и углы в центросимметричном анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$

Комплекс	Длины связей, Å		Углы, °			
	Bi–I _T	Bi–I _M	I _T BiI _T	Транс-I _T BiI _M	Цис-I _T BiI _M	I _M BiI _M
[Co-(TMphen) ₃] ₂ [Bi ₂ I ₉][I] [2]	2,968- 2,970	3,300- 3,301	90,90- 90,93	170,28- 170,32	90,36- 98,69	79,92- 79,94
[Co(tpy) ₂] ₂ [Bi ₂ I ₉][I] [2]	2,927- 2,997	3,189- 3,259	90,54- 96,17	169,75- 176,86	86,95- 97,12	82,65- 86,28
[Zn(tpy) ₂] ₂ [Bi ₂ I ₉][I] [2]	2,924- 2,994	3,192- 3,260	90,34- 96,37	169,78- 176,40	88,16- 97,25	82,97- 85,85

В рассмотренных комплексах $[\text{Co}(\text{tpy})_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}]$, $[\text{Zn}(\text{tpy})_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}]$ катионам с близким строением соответствуют анионы с близкими друг к другу геометрическими параметрами. В то же время катион в комплексе $[\text{Co}(\text{TMphen})_3]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}]$, является более сложным и наблюдается меньшее искажение октаэдрической конфигурации атомов висмута в анионе. Стоит отметить, что для всех трёх комплексов характерна центросимметричность аниона.

В двух работах [21, 22] описывается получение неорганических соединений содержащих анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. В соединении $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ длины мостиковых связей Bi–I являются почти равноценными, четыре из них составляют 3,246 Å, а две другие – 3,247 Å. Терминальные связи, в свою очередь эквивалентны полностью и составляют 2,923 Å. Для углов I_MBiI_M наблюдается аналогичная длинам связей картина, они составляют 85,20° и 85,21°. Для *цис*-I_TBiI_M углов значения также практически идентичные и составляют 90,14° и 90,16°, *транс*-углы I_TBiI_T принимают значения 173,68 и 173,70°. Мало отличаются и значения I_TBiI_T углов, составляющие 94,13 и 94,15.

Ранее описанные случаи демонстрировали центросимметричность в вопросе строения аниона, однако существуют также примеры показывающие их способность к проявлению меньшей строгости.

Комплекс $[\text{Ph}_3\text{PEt}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$, представленный в работе [23], является примером реализации аниона с нецентросимметричностью. Так, все шесть мостиковых связей Bi–I в нём различны по своим длинам, они лежат в диапазоне 3,189–3,360 Å. Длины терминальных связей Bi–I входят в диапазон 2,924–2,952 Å. Углы I_MBiI_M изменяются в пределах 79,96–82,50°. Для *транс*-I_TBiI_M углов диапазон принимаемых значений составляет 167,10–174,60°. Углы *цис*-I_TBiI_M демонстрируют достаточно высокое различие в значениях, формирующих диапазон 87,45–98,51°. В свою очередь углы I_TBiI_T обладают чуть меньшей разрозненностью, однако также отличаются друг от друга по значениям и лежат в диапазоне 90,37–93,01°.

Для соединений, описанных в работах [24, 25], представляющих собой комплексы, содержащие аммонийные катионы, также наблюдается значительная разнородность геометрических параметров анионов, они представлены в таблице 1.2

Таблица 1.2 – Длины связей и углы в нецентросимметричном анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, в комплексах с аммонийными катионами

Комплекс	Длины связей, Å		Углы, °			
	Bi–I _T	Bi–I _M	I _T BiI _T	Транс- I _T BiI _M	Цис- I _T BiI _M	I _M BiI _M
$[\text{((C}_4\text{S)}_2\text{S(CH}_2)_2\text{)NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ [23]	2,889– 2,984	3,200– 3,365	92,71– 96,83	169,70– 174,25	86,60– 96,67	82,10– 85,66
$[\text{EtMe}_2\text{PhN}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ [24]	2,927– 2,993	3,200– 3,274	88,65– 96,53	167,10– 174,60	87,55– 96,85	79,87– 82,39

Из приведённых данных видно, что нецентросимметричные анионы реализуются в комплексах содержащих анионы простого и сложного строения и наблюдаются для катионов различного строения.

Комплексы, содержащие данные ионы описаны также в ряде работ [26–34]

1.3.3 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$

По структурному мотиву анион $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ схож с анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$. В нём также присутствуют два мостиковых атома йода, но структура дополняется двумя атомами йода в аксиальных положениях. Строение аниона представлено на рисунке 1.9.

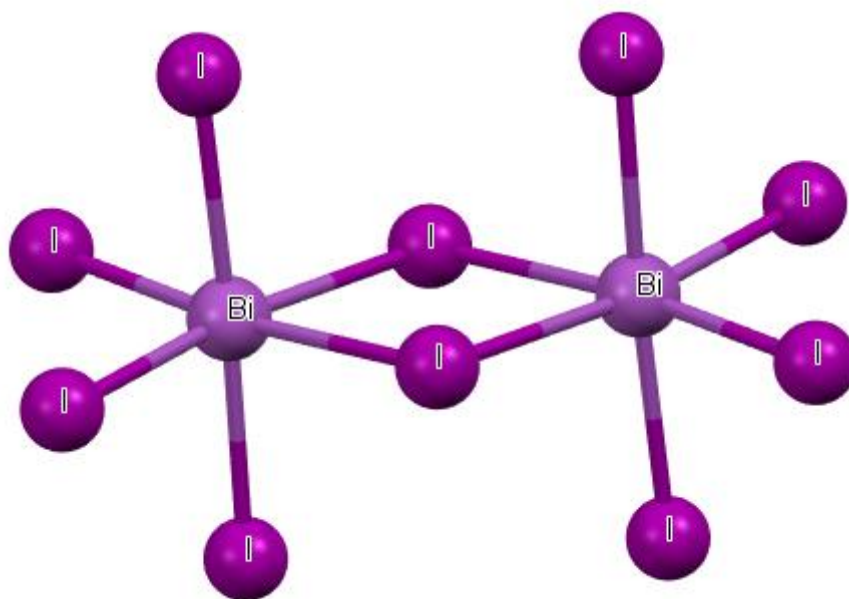


Рисунок 1.9 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$

Для атомов висмута в данном анионе реализуется искажённая октаэдрическая конфигурация.

Получение соединения $[\text{BzV}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (где BzV^{2+} это N,N'-добензил-4,4'-бипиридиний), содержащего анион $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, описано в работе

[11]. Мостиковые связи Vi-I составляют 3,264 Å и 3,280 Å. Экваториальные связи Vi-I практически идентичны и составляют 2,965 Å и 2,966 Å. Длины аксиальных связей Vi-I , в свою очередь, не являются настолько же равноценными и составляют 3,054 Å и 3,109 Å. Углы I_mViI_m составляют $85,98^\circ$, *цис*-углы I_mViI_T лежат в диапазоне $86,43-95,67^\circ$, *транс*-углы I_mViI_T практически идентичны и составляют $173,20^\circ$ и $173,90^\circ$. Значения длин *цис*-углов I_TViI_T изменяются в пределах $86,23-94,40^\circ$, а *транс*-угол I_aViI_a составляет $177,17^\circ$. Представленные параметры показывают, что анион является центросимметричным, однако проявляется нетипичная для моноядерных анионов разница в длинах аксиальных связей.

Для соединения $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{NH}_3)_2][\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описанного в работе [35] наблюдается иное распределение длин связей и углов в анионе. Мостиковые связи Vi-I составляют 3,110 Å и 3,383 Å, длины аксиальных связей почти идентичны и принимают значения 3,044 Å и 3,054 Å, в то же время экваториальные связи обладают более выраженным различием в своих длинах которые равны 2,931 Å и 3,048 Å. Углы I_mViI_m принимают значения $96,79^\circ$ и $96,80^\circ$, *цис*-углы I_mViI_T изменяются в довольно широких пределах $83,93-98,12^\circ$, для *транс*-углов также наблюдается различие, что не отмечалось в предыдущем комплексе, содержащем данный анион, в данном случае они составляют $170,62^\circ$ и $175,05^\circ$. Для *цис*-углов I_TViI_T наблюдается меньшее различие в значениях, которые лежат в диапазоне $90,54-94,26^\circ$, *транс*-угол I_aViI_a несколько меньше ранее описанного и составляет $173,60^\circ$.

В работе [36] описано получение комплекса $[\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}]_4[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$. Синтез проводился путём смешивания BiI_2Ph (0,100 г, 0,185 ммоль) и $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (0,020 г, 0,21 ммоль) в смеси тетрагидрофурана и гексана. В данном случае также наблюдается центросимметричное строение аниона. Длины мостиковых связей Vi-I , подобно первому примеру, вновь весьма близки по своим значениям и составляют 3,210 Å и 3,220 Å, аналогично для аксиальных связей Vi-I наблюдается различие и их длины принимают значения 3,050 Å и 3,106 Å. Экваториальные связи не демонстрируют высокой сходимости, по длинам, как это описано для первого примера, они равны 2,966 Å и 3,008 Å. Углы I_mViI_m составляют $89,09^\circ$, для *цис*-углов I_mViI_T диапазон значений меньше ранее описанных и составляет $86,94-92,67^\circ$, *транс*-углы I_TViI_m имеют значения $174,50^\circ$ и $177,04^\circ$. *Цис*-углы I_TViI_T лежат в достаточно широких пределах $85,81-95,43^\circ$, для *транс*-углов I_aViI_a значение составляет $176,31^\circ$.

Представленный в работе [37] комплекс содержит анион, в котором вновь наблюдается отличное, от предыдущих случаев распределение геометрических параметров. Длины мостиковых связей Vi-I , демонстрируют значительное различие, подобно второму примеру, и составляют 3,139 Å и 3,278 Å, экваториальные связи Vi-I подобно предыдущему примеру не демонстрируют близких значений и составляют 2,964 Å и 3,009 Å. Аналогичная картина наблюдается и для аксиальных связей Vi-I , которые принимают значения 3,037 Å и 3,077 Å. Для углов I_mViI_m значение составляет $83,80^\circ$, а *цис*-углы I_mViI_T демонстрируют достаточно большую схожесть друг с другом и входят в диапазон

87,48-93,96°. *Транс*-углы $I_M\text{Vi}_T$ составляют 172,46° и 176,62°. Диапазон *цис*-углов $I_T\text{Vi}_T$ достаточно мал 88,99-93,46°, а *транс*-угол $I_a\text{Vi}_a$ близок к соответствующему из предыдущего примера и равен 176,13°. Подобно ранее описанным анионам данного строения рассматриваемый анион является центросимметричным.

Все описанные анионы обладают различным соотношением длин связей и углов, что демонстрирует зависимость геометрических параметров аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ от катионов, входящих в состав комплексов. Стоит также отметить, что параметры не демонстрируют взаимного влияния, и для каждого случая их взаимоотношение является уникальным.

1.3.4 Комплексы содержащие анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$

Анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$ (L – координированная молекула растворителя) структурно схож с $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, но конфигурация более искажена, а органические лиганды размещаются в аксиальных положениях по разные стороны от плоскости, определяемой атомами висмута и мостиковыми атомами йода.

В работах [38–40] описаны примеры получения комплексов содержащих анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, строение которого представлено на рисунке 1.10. Все три работы описывают схожий способ получения рассматриваемых комплексов путём смешивания иодида висмута и соответствующего иодида органилониевого соединения в диметилсульфоксиде (схема 1.1).

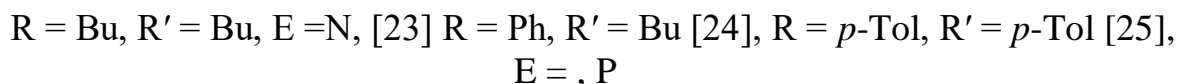
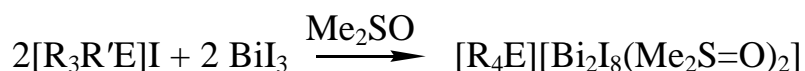


Схема 1.1

Геометрические параметры данных анионов представлены в таблице 1.3. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ в двух первых анионах рассматриваемых комплексов достаточно близки, для первого они составляют 2,456 Å, в то время как для второго 2,430 Å. В комплексе, описываемом в работе [40], соответствующая связь значительно отличается от указанных выше и составляет 2,577 Å. Почти идентичными, для комплексов $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]$ [38] и $[\text{Ph}_3\text{BuP}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]$ [39], являются длины связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{акс}}$ составляющие 3,008 Å и 3,005 Å соответственно. Для комплекса $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]$, вновь наблюдается отличие данного параметра, длина рассматриваемой связи составляет 2,906 Å. Стоит отметить влияние, оказываемое включением молекулы растворителя в анион, на длины связей внутри молекулы растворителя. Если длина связи $\text{S}=\text{O}$ для первых двух комплексов одинакова и составляет 1,526 Å, то длины связей $\text{S}-\text{C}$ различны, и составляют 1,759 Å и 1,775 Å для первого комплекса и 1,782 Å и 1,784 Å для второго. Однако в третьем комплексе

наблюдается не только отличие длин связей S–C, составляющих 1,750 Å и 1,782 Å, которые имеют ещё и наиболее выраженное различие, по своим значениям, среди рассматриваемых примеров, но также в данном анионе наблюдается отличное от предыдущих значение длины связи S=O равное 1,489 Å.

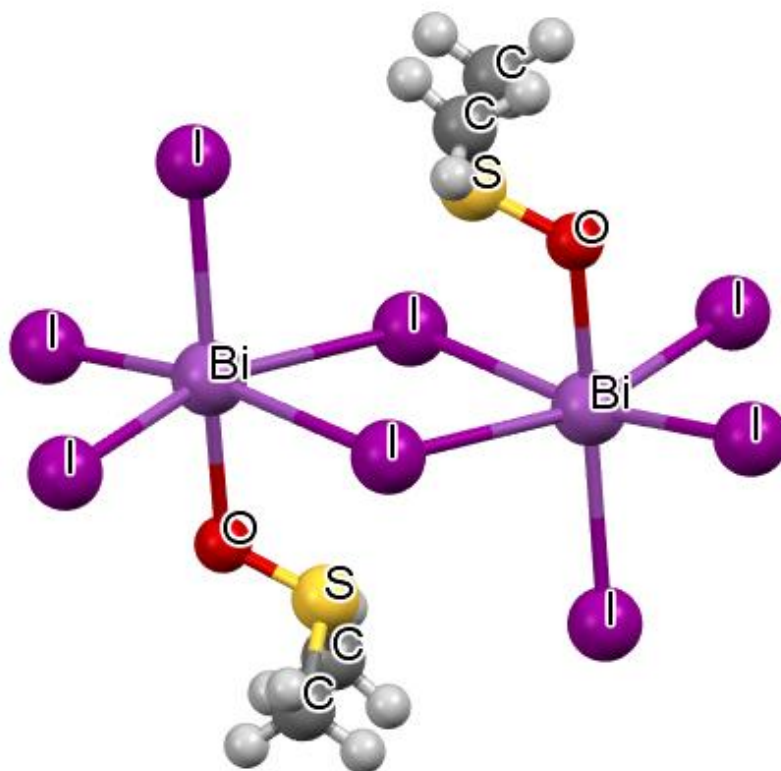


Рисунок 1.10 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]^{2-}$

Таблица 1.3 – Длины связей и углы в анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]^{2-}$

Комплекс	Длины связей, Å		Углы, °				
	Bi–I ₃	Bi–I _M	I ₃ BiI ₃	I _a BiO	Транс- I ₃ BiI _M	Цис- I _T BiI _M	I _M BiI _M
[Bu ₄ N][Bi ₂ I ₈ (Me ₂ S=O) ₂] [38]	2,939; 2,953	3,278; 3,316	91,53	171,97	163,374; 169,647	85,55– 99,99	80,99
[Ph ₃ BuP][Bi ₂ I ₈ (Me ₂ S=O) ₂] [39]	2,956; 2,987	3,156; 3,259	95,03	170,41	165,97; 172,63	81,58– 97,17	86,94– 86,93
[<i>p</i> -Tol ₄ P] ₂ [Bi ₂ I ₈ (Me ₂ S=O) ₂] [40]	2,935; 2,981	3,137; 3,196	98,39	177,99	169,05; 170,24	89,64– 93,24	81,59

Рассматриваемые анионы являются центросимметричными, однако представленные геометрические параметры для них различны, что позволяет предположить о влиянии катиона входящего в комплекс на их строение.

В работе [39] рассматривается также ещё один комплекс содержащий анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$ – $[\text{Ph}_3\text{BuP}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]$. Структура его представлено на рисунке 1.11

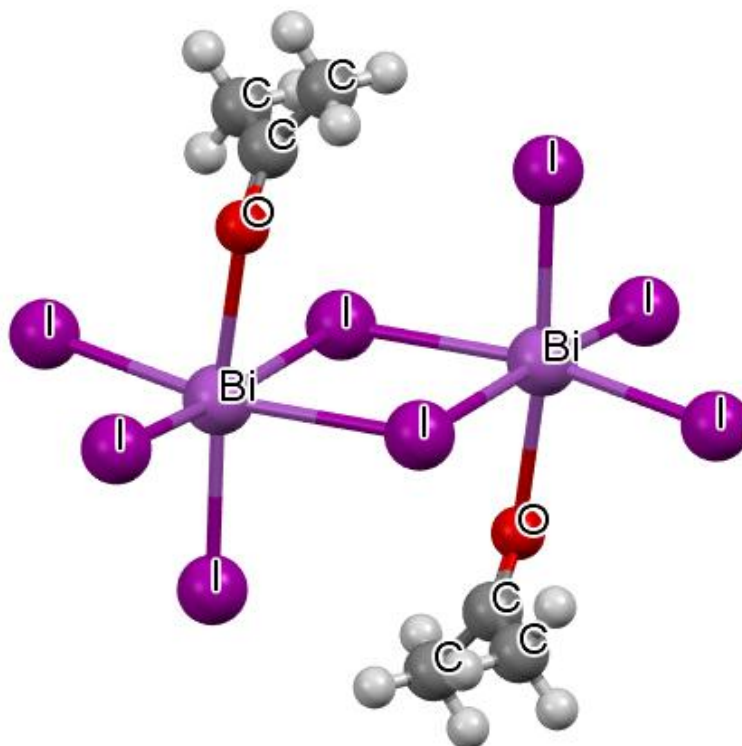


Рисунок 1.11 – Структура аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$

В данном анионе длины мостиковых связей $\text{Bi}-\text{I}$ принимают значения 3,151 Å и 3,282 Å. Для экваториальных связей, составляющих 2,926 Å и 2,995 Å, наблюдается большее различие в длинах, чем в анионах содержащих молекулы диметилсульфоксида. Длины аксиальной связи $\text{Bi}-\text{I}$ и связи $\text{Bi}-\text{O}$ демонстрируют большую схожесть друг с другом, за счёт уменьшения первой и увеличения второй, в сравнении с предыдущими примерами. Составляют они 2,853 Å и 2,747 Å соответственно. Углы I_mBiI_m равны $85,08^\circ$, для *цис*-углов I_TBiI_m диапазон составляет $86,14-92,60^\circ$. *Транс*-углы I_BBiI_m лежат в пределах $169,27-174,17^\circ$. Угол I_BBiI_B имеет значение $95,55^\circ$. Значение угла I_aBiO составляет $171,36^\circ$.

Ещё один вид комплексов, включающих анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$, содержит в качестве лигандов молекулы тетрагидрофурана. Структура аниона представлена в рисунке 1.12.

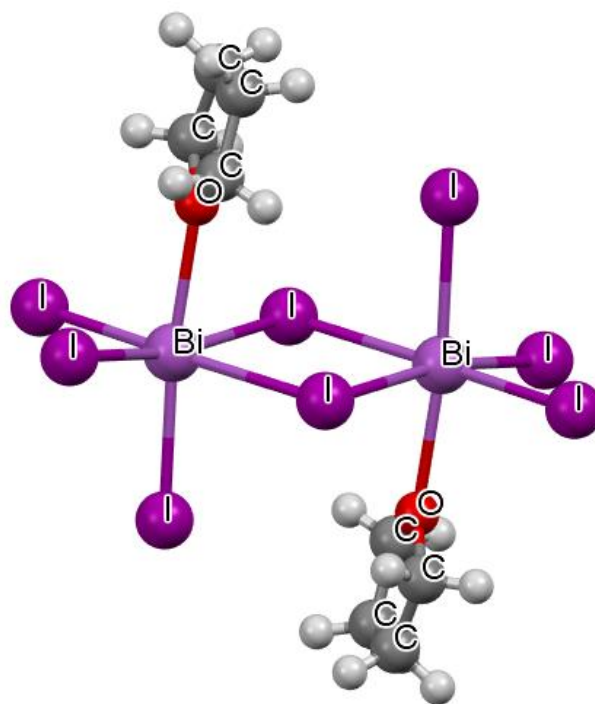


Рисунок 1.12 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$

Соединения, содержащие анионы такого рода представлены в работах [19, 39]. Геометрические параметры данных анионов отображены в таблице 1.4. Стоит отметить, что длины связей Bi–O в рассматриваемых комплексах больше соответствующих значений для комплексов включающих диметилсульфоксид и близки к значению для комплекса содержащего ацетон. В соединении $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ [20] длина связи Bi–O имеет значение 2,638 Å, для комплексов $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ и $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ [40] она составляет 2,752 Å, и 2,713 Å соответственно. Для аксиальных связей Bi–I в двух комплексах, описанных в источнике [40], наблюдаются практически идентичные значения длин 2,897 Å и 2,898 Å. В третьем из рассматриваемых комплексов длина соответствующей связи составляет 2,924 Å, что всё ещё достаточно близко к соответствующему параметру в предыдущих комплексах.

Таблица 1.4 – Длины связей и углы в анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$

Комплекс	Длины связей, Å		Углы, °				
	Bi–I ₃	Bi–I _M	I _T BiI _T	I _a BiO	Транс- I ₃ BiI _M	Цис- I _T BiI _M	I _M BiI _M
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ [20]	2,934; 2,965	3,231; 3,244	91,51– 97,81	173,65	170,19; 177,24	85,36– 91,98	89,01
$[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ [40]	2,926	3,189– 3,245	93,44– 95,49	176,71	169,63; 170,88	89,49– 95,34	83,13
$[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]$ [40]	2,945– 2,984	3,145; 3,266	91,28– 97,23	177,11	168,13; 169,15	84,21– 96,00	85,25

Рассматриваемые анионы являются центросимметричными, их параметры демонстрируют взаимное различие. На основании чего можно заключить о

влиянии состава катиона на данные величины. Стоит отметить, что в работе [40] описан метод синтеза аналогичный получению комплексов с анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_2]^{2-}$. В свою очередь комплекс описанный в работе [20] получен при смешивании растворов BiI_3 и NaI в тетрагидрофуране с последующим добавлением $(\text{Ph}_4\text{P})\text{PF}_6$ и гептана.

Другой пример аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$, который содержит молекулы диметилсульфида в качестве лигандов описан в работе [41]. Его строение представлено на рисунке 1.13. В данном анионе мостиковые связи $\text{Bi}-\text{I}$ близки по значениям и составляют 3,228 Å и 3,234 Å. В свою очередь длины экваториальных связей $\text{Bi}-\text{I}$ практически идентичны и составляют 2,954 Å и 2,955 Å. Для аксиальных связей длина $\text{Bi}-\text{I}$ равна 2,934 Å, $\text{Bi}-\text{S}$ имеет значение 3,054 Å. Углы $\text{I}_{\text{мост}}\text{Bi}_{\text{мост}}\text{I}_{\text{мост}}$ составляют $84,03^\circ$, *цис*-углы $\text{IBi}_{\text{мост}}$ лежат в узком диапазоне $92,31-94,99^\circ$, *транс*-углы $\text{IBi}_{\text{мост}}$ также обладают близкими значениями и составляют $169,78^\circ$ и $170,44^\circ$, углы IBiI имеют величину $94,95^\circ$. Угол SBiI составляет $171,36^\circ$.

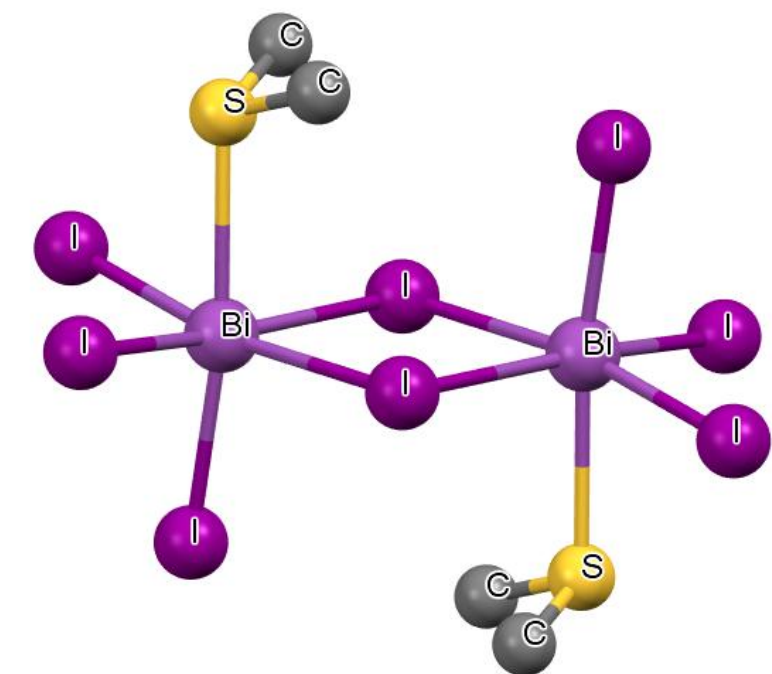


Рисунок 1.13 – Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{SMe}_2)_2]^{2-}$

Описанные примеры демонстрируют способность к формированию различных анионов, которые способны содержать различное количество атомов йода в составе. Также вариативным является количество мостиковых атомов йода. Биядерные анионы демонстрируют центросимметричное строение, равенство геометрических параметров мало выражена, для большинства рассмотренных примеров. Наблюдаемые сходства и различия параметров не всегда связаны со строением анионов, но также могут зависеть от строения катионов.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

С целью синтеза новых комплексов с Bi,I-содержащими анионами нами были проведены реакции между иодидом висмута и иодидами органилфосфония в различных растворителях (диэтилсульфоксид, диметилсульфоксид, диметоксиэтан, диметилформамид, диоксан). Так, взаимодействие иодида висмута (III) с иодидом тетрафенилфосфония в диэтилсульфоксиде (1:1 мольн.) сопровождалось, после испарения растворителя, образованием кристаллов красного цвета (схема 2.1):

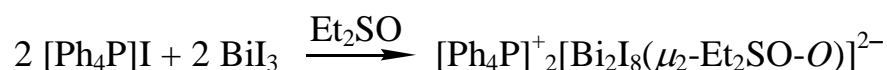


Схема 2.1 – Синтез соединения **1**

В полученном соединении наблюдается уникальный случай бидентантного координирования молекулы растворителя на биядерном Bi,I-содержащем анионе. Молекула диэтилсульфоксида координируется на атомы висмута, посредством атома кислорода, выступая в качестве μ_2 -мостикового лиганда. Строение аниона и катиона комплекса **1** представлено на рисунке 2.1.

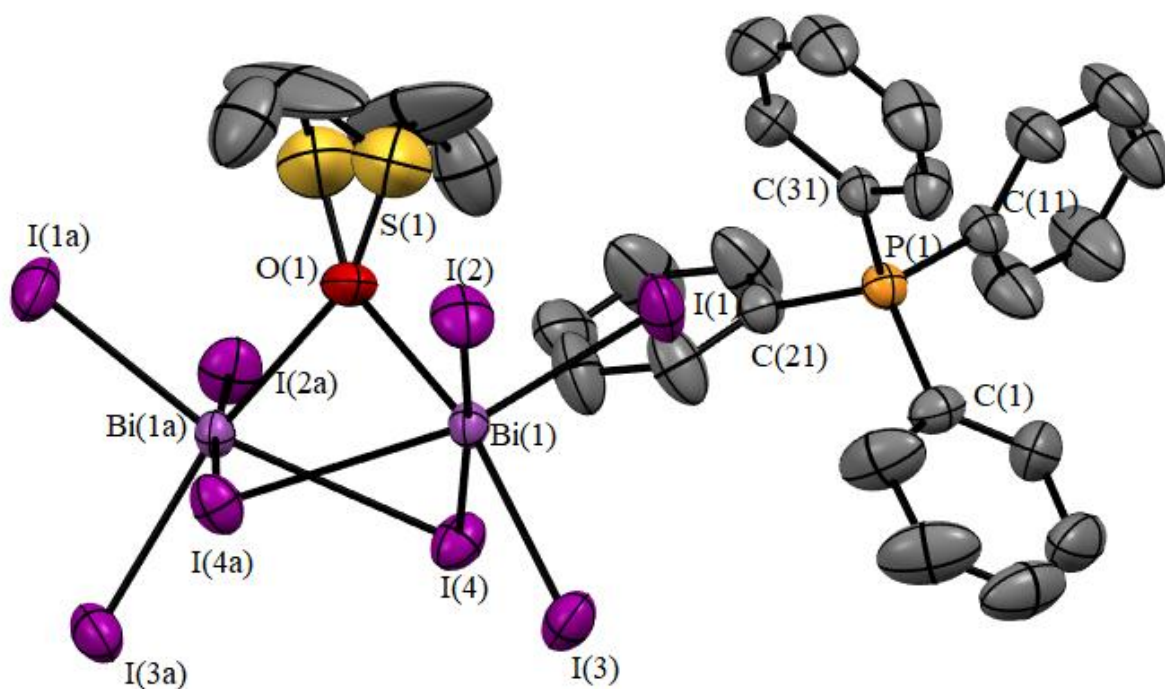


Рисунок 2.1 – Строение аниона и катиона комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

По данным РСА, атомы фосфора в катионе соединения **1** имеют искаженную тетраэдрическую координацию. *Цис*-углы СРС лежат в диапазоне 107,7(3)–112,8(4)°. Длины связей Р–С изменяются в пределах 1,771(7)–1,823(8) Å.

В анионе рассматриваемого комплекса отмечается заметная тенденция к неоднородности длин связей $\text{Bi}-\text{I}_T$, так они составляют $2,8882(14)$ – $2,9892(17)$ Å, в то время как длин связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{мост.}}$ составляют $3,2210(19)$ Å и $3,2829(18)$ Å. Наличие третьего мостикового атома, в роли которого выступает кислород, входящий в состав молекулы диэтилсульфоксида, обеспечивает меньшее различие в длинах мостиковых связей, чем в длинах терминальных связей, что нехарактерно для биядерных иодовисмутатных анионов. Следует отметить, что атом кислорода является равноудаленным относительно атомов висмута в анионе, а длина связи $\text{Bi}-\text{O}$ составляет $2,747(5)$ Å. Значение для угла I_MBiI_M составляет $86,22(3)^\circ$, а для углов I_MBiO – $75,18(9)^\circ$ и $76,23(9)^\circ$. Величины *транс*-углов I_MBiI_T имеют заметное различие $163,52(2)^\circ$ и $176,05(17)^\circ$, что демонстрирует искажение октаэдрической конфигурации атомов висмута. Ещё большее отличие от значения соответствующего неискаженной октаэдрической конфигурации демонстрирует *транс*-угол I_TBiO , составляющий $162,71(11)^\circ$. *Цис*-углы I_TBiI_T лежат в диапазоне $92,87(3)$ – $99,78(5)^\circ$, а *цис*-углы I_TBiI_M изменяются в пределах $88,40(4)$ – $96,24(4)^\circ$.

Катионы и анионы данного комплекса упорядоченно располагаются в кристалле, вдоль оси *b*, образуя слои, что демонстрируется на рисунке 2.2. Это позволяет предположить наличие электрической проводимости в полученном соединении.

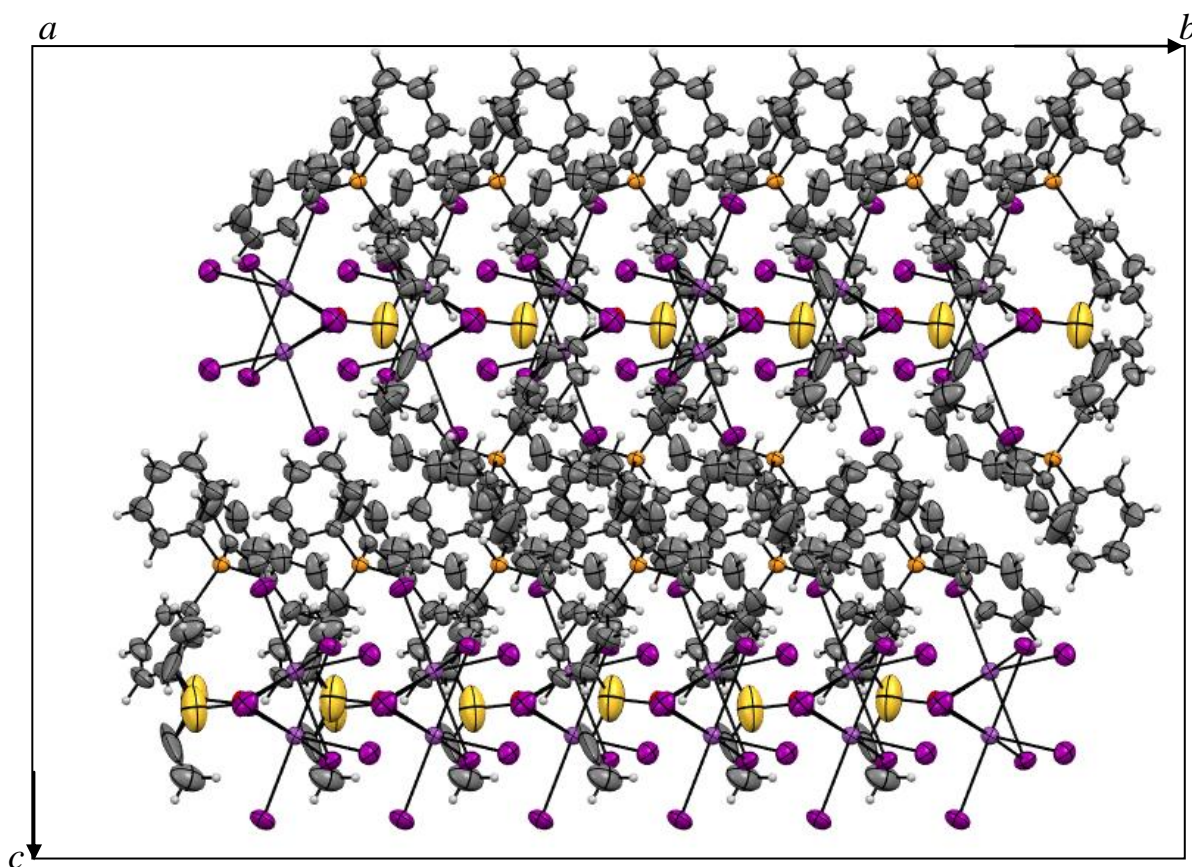


Рисунок 2.2 Упаковка ионов комплекса **1** в кристалле (проекция вдоль кристаллографической оси *a*)

2.2 Описание комплекса $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ {}_2\text{trans}-[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO}-\text{O})_2]^{2-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}$

Аналогичная, рассмотренной выше, реакция в диметилсульфоксиде между иодидом висмута (III) и иодидом тетрафенилфосфония (1:1 мольн.), привела к образованию кристаллов рыжего цвета (схема 2.2).

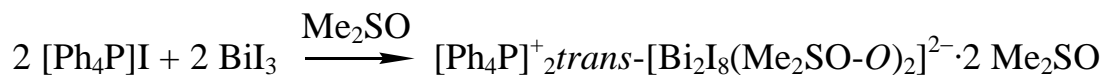


Схема 2.2 – Синтез соединения **2**

В полученном комплексе присутствует биядерный анион, содержащий две молекулы растворителя на двух атомах висмута в *транс*-положении. Несмотря, на схожесть использованных в указанных реакциях растворителей, наблюдается различное их координирование на анионах, и реакция в диметилсульфоксиде приводит к получению комплекса, содержащего анион вида $[\text{Bi}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$. Строение аниона и катиона комплекса **2** представлено на рисунке 2.3.

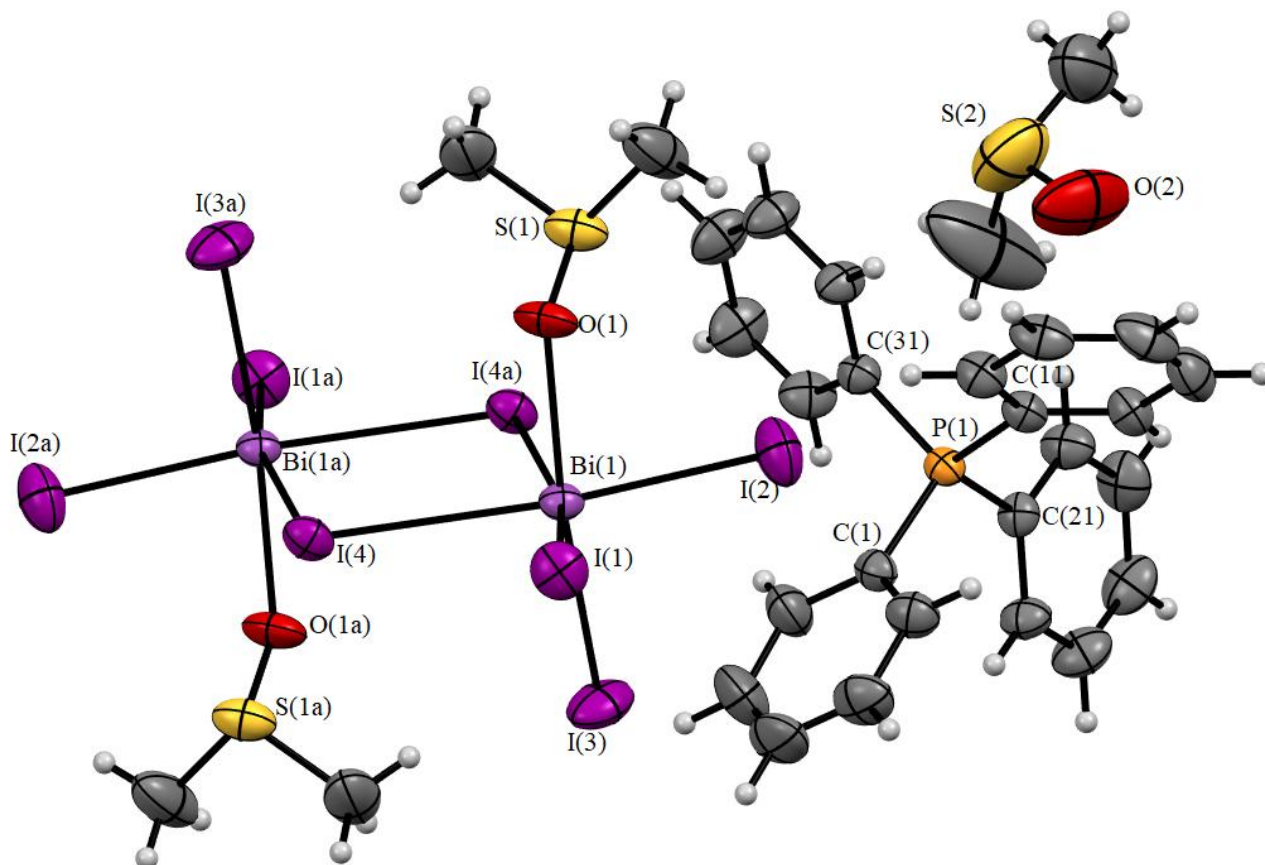


Рисунок. 2.3 – Строение аниона, катиона и сольватной молекулы ДМСО комплекса **2**

В катионе данного комплекса наблюдается искажённая тетраэдрическая координация для атомов фосфора углы СРС лежат в диапазоне $107,2(3)111,2(3)^\circ$, а длины связей Р–С изменяются в интервале $1,786(6)–1,804(5)$ Å. Таким образом, в данном соединении наблюдается меньшее искажение катиона, чем в комплексе **1**.

Для аниона наблюдаются меньшее различие длин связей Vi–I_T , чем в комплексе **1**. Они лежат в пределах $2,928(2)–2,959(2)$ Å. В свою очередь длины связей Vi–I_M напротив имеют большее различие и составляют $3,202(3)$ Å и $3,364(3)$ Å. Атомы кислорода за счёт которых происходит координация молекул диметилсульфоксида занимают аксиальные положения на атомах висмута. Длина связи Vi–O составляет $2,572(5)$ Å, что больше значения наблюдаемого для данной связи в комплексе **1**. Объясняется это тем, что в данном случае атом кислорода не выступает в качестве мостикового атома. Связи O–S в молекуле растворителя координированного на атомы висмута в данном комплексе также короче и имеют значение $1,535(4)$ Å, однако это превышает значение, наблюдаемое для молекулы растворителя входящей в кристаллическую ячейку, которое составляет $1,470(8)$ Å. Наблюдается заметная однородность в длинах терминальных связей, при этом аксиальная является более короткой, чем экваториальные связи (Vi–I_a – $2,928(2)$ Å, Vi–I_e – $2,932(3)$ Å и $2,959(2)$ Å). Угол I_MViI_M составляет $80,43(8)^\circ$, *транс*-углы I_MViI_T имеют значения $166,927(18)^\circ$ и $174,648(15)^\circ$, *цис*-углы I_MViI_T изменяются в пределах $88,02(7)–95,30(8)^\circ$, а *цис*-углы I_TViI_T лежат в диапазоне $91,34(8)–95,86(8)^\circ$. *Транс*-угол I_TViO равен $174,34(11)^\circ$, для *цис*-углов I_TViO значения составляют $83,07(14)^\circ$ и $86,60(12)^\circ$, *цис*-углы I_MViO – $88,01(13)^\circ$ и $93,51(14)^\circ$.

Свободные молекулы диметилсульфоксида содержащиеся в кристаллической ячейке связываются с катионами, причём каждый катион связан с двумя молекулами растворителя, а каждая молекула растворителя с двумя катионами (рисунок 2.4). Наблюдаемые межмолекулярные контакты $\text{C–H}\cdots\text{O–S}$ составляют $2,37$ Å и $2,57$ Å, что меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода $2,7$ Å [42, 43]. Для атомов иода, входящих в анионы данного комплекса также отмечается реализация межмолекулярных контактов $\text{Vi–I}\cdots\text{H–C}$ $3,16$ Å и $3,18$ Å (рисунок 2.5). Данные значения, близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и иода 3.3 Å [42, 43].

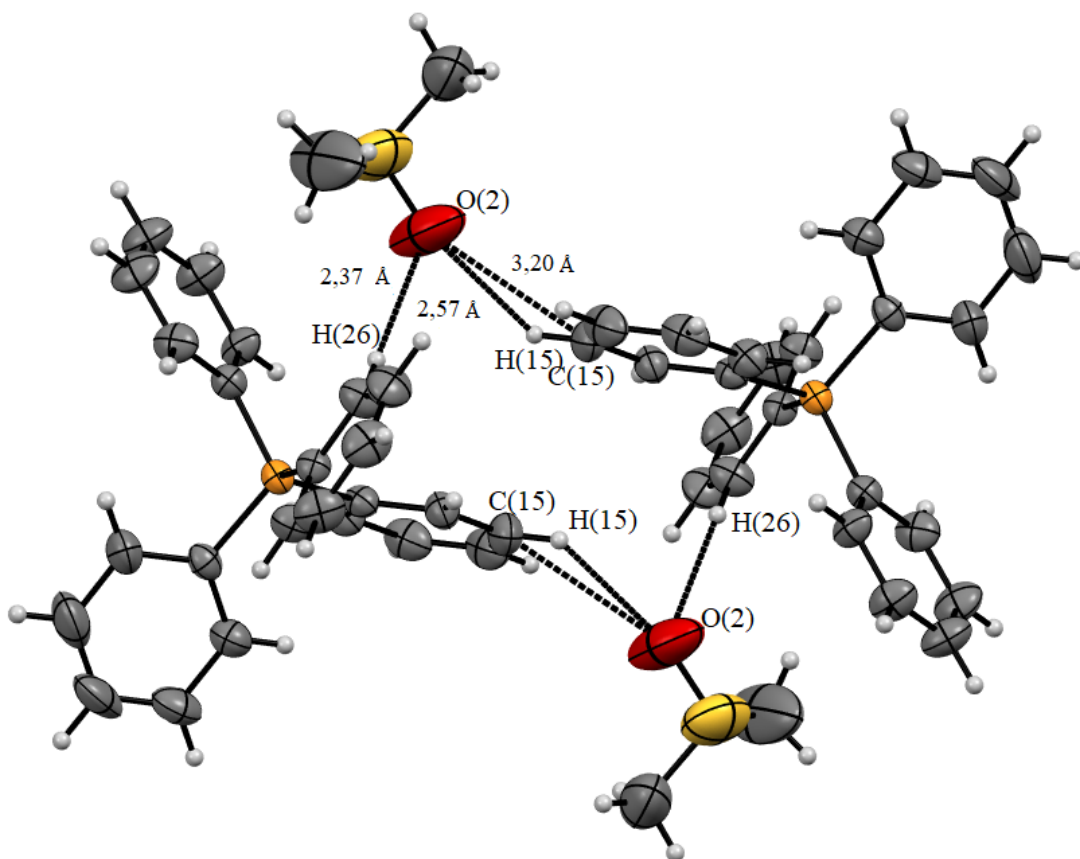


Рисунок 2.4 Межионные контакты C–H...O–S соединения 2

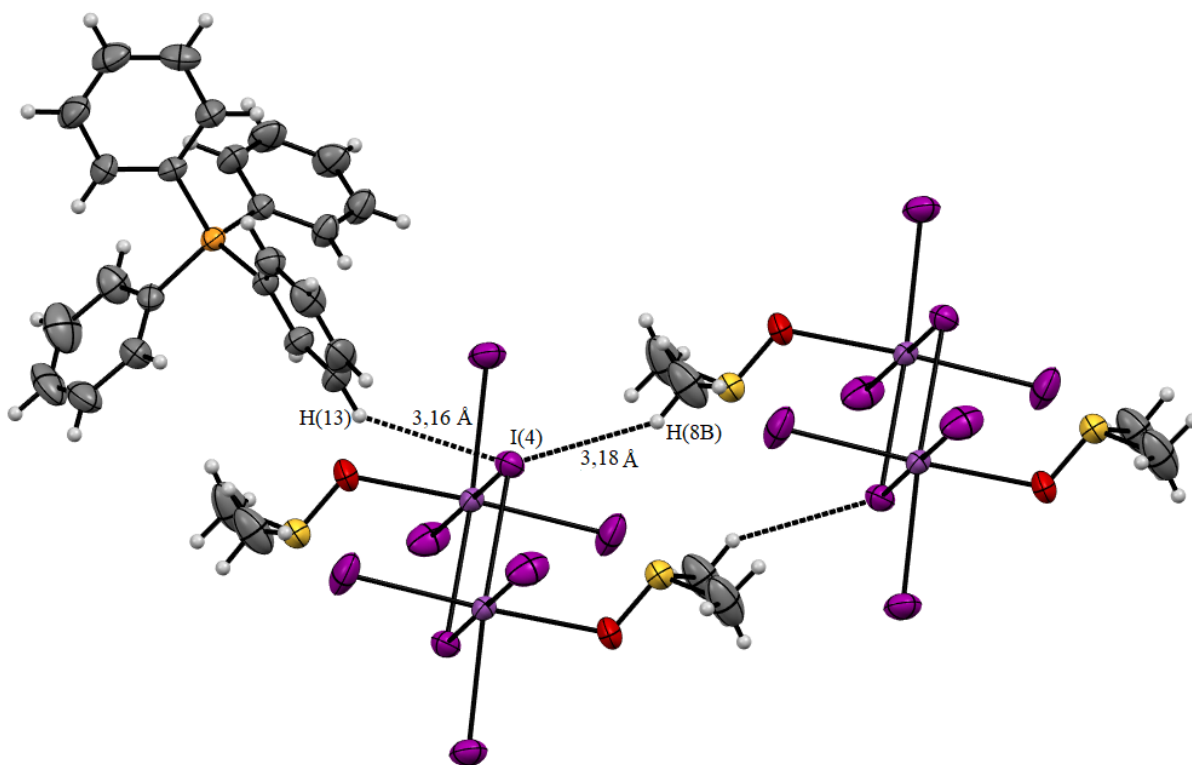


Рисунок 2.5 Межионные контакты Bi–I...H–C соединения 2

В комплексе **2** наблюдается упаковка ионов вдоль оси *a*. Аналогично комплексу **1** наблюдается послойное распределение анионов и катионов, однако слой катионов является двойным за счёт координации катионов посредством свободной молекулы растворителя (рисунок 2.6).

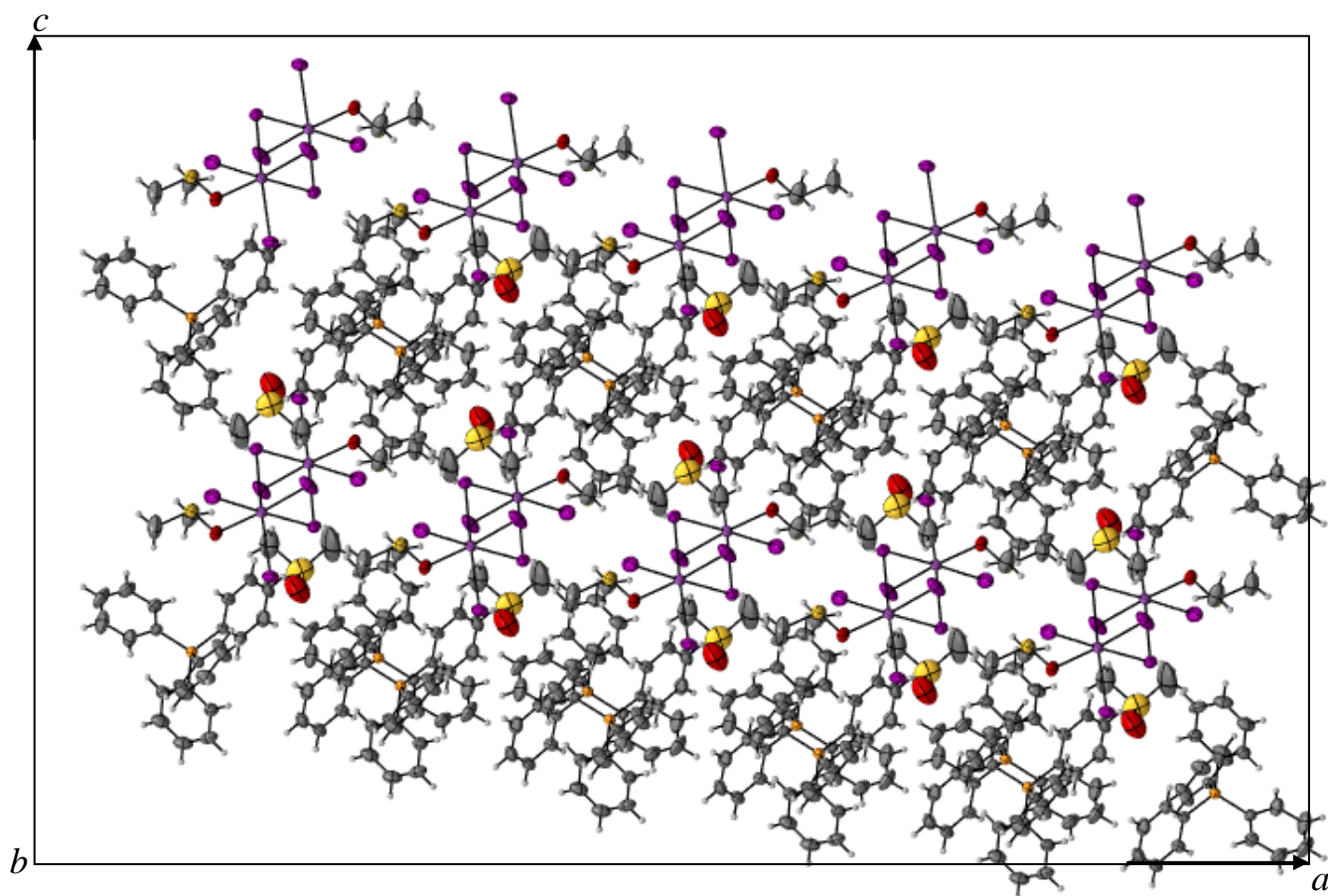


Рисунок 2.6 Упаковка ионов комплекса **2** в кристалле (проекция вдоль кристаллографической оси *b*)

2.3 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe}-\text{O})]^{2-}$

Для соединения $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe}-\text{O})]^{2-}$, представляющего собой кристаллы красного цвета, полученные взаимодействием иодида висмута (III) с иодидом аилтрифенилфосфония в диметоксиэтаноле (1:1 мольн.) по реакции, представленной на схеме 2.3, наблюдается уникальный структурный мотив. Молекулы растворителя подобно молекулам диметилсульфоксида координируются за счёт атомов кислорода на атомы висмута биядерного аниона. Однако наличие второго атома кислорода, способного к координации такого рода, в молекуле растворителя, приводит к связыванию биядерного иодида висмутатного аниона в цепочную структуру. На рисунке 2.7 представлено строение аниона.

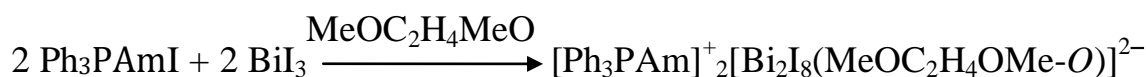


Схема 2.3 – Синтез соединения **3**

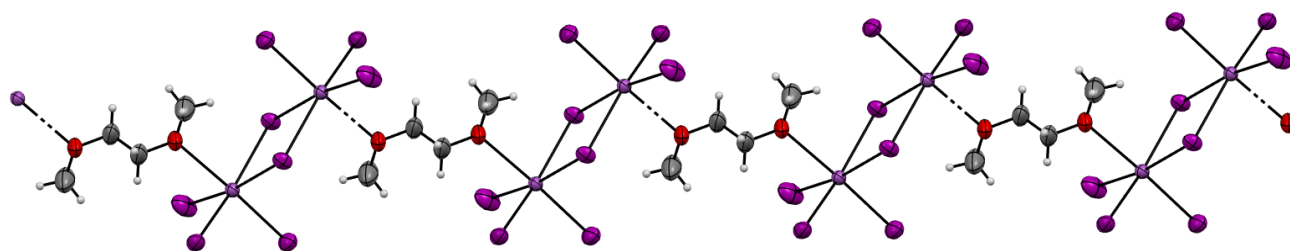


Рисунок. 2.7 – Строение полимерной структуры аниона комплекса **3**

Искажение тетраэдрической координации атомов фосфора в катионе данного соединения меньше, чем в ранее рассмотренных. Углы СРС лежат в диапазоне 107,2(17)–111,7(17)°. Длины связей С_ф–Р изменяются в пределах 1,792(4)–1,802(4) Å. Значение длины связи С_{алк}–Р мало отличается и составляет 1,805(4) Å.

В анионе комплекса **3** длина связи Bi–O составляет 2,837 Å. Увеличение длины этой связи в сравнении с аналогичной в комплексе **1** может быть обусловлено строением молекулы растворителя. Длины мостиковых связей Bi–I составляют 3,2844(14) и 3,1990(12) Å. В отличие от мостиковых длин связей в анионе комплекса **2** они демонстрируют большую однородность, однако являются более короткими и по своим значениям ближе к аналогичным связям аниона комплекса **1**. Экваториальные связи Bi–I_Т короче мостиковых, их длины составляют 2,9322(13) Å и 2,9753(12) Å. Они, в свою очередь, более разнородны, чем соответствующие связи комплекса **2**. Длина аксиальной связи Bi–I_а меньше экваториальных и составляет 2,8704(9) Å. Угол I_МBiI_М составляет 81,95(4)°, что больше, чем соответствующий угол в анионе комплекса **2**. *Цис*-углы I_ТBiI_Т лежат в диапазоне 93,88(4)–95,74(4)°. Эти значения весьма близки к соответствующим значениям в комплексе **2**. *Транс*-углы I_МBiI_Т более близки по своим значениям, чем аналогичные углы комплекса **2** и составляют 167,32° и 172,39°. *Цис*-углы I_ТBiO также менее разнородны в сравнении с представленными в предыдущем комплексе их значения 83,55° и 84,76°. *Транс*-угол I_ТBiO – 177,42°, в свою очередь несколько больше, что связано со строением молекулы растворителя входящего в анион. Строение, рассмотренных катиона и аниона, представлено на рисунке 2.8.

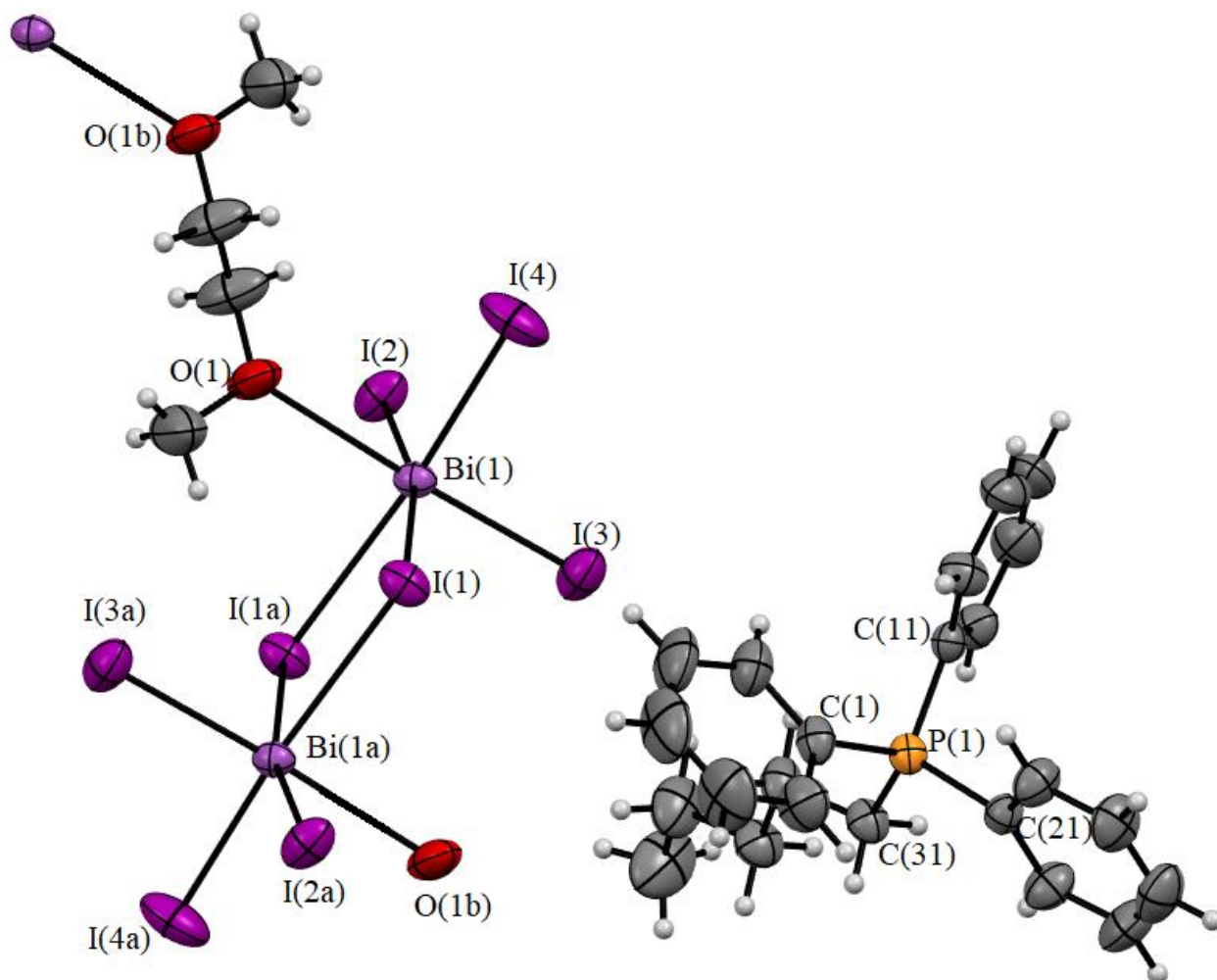


Рисунок. 2.8 – Строение аниона и катиона комплекса **3**

В данном комплексе присутствует большое количество межйонных контактов. На атомы иода в анионе ассоциируются восемь катионов посредством $\text{Bi-I}\cdots\text{H-C}$ контактов (3,09-3,18 Å). Данные значения близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.3 Å [42, 43]. Наиболее прочная связь образуется при участии атома водорода Н(31А) метиленовой группы амильного лиганда и атома иода I(2), что показано на рисунке 2.9.

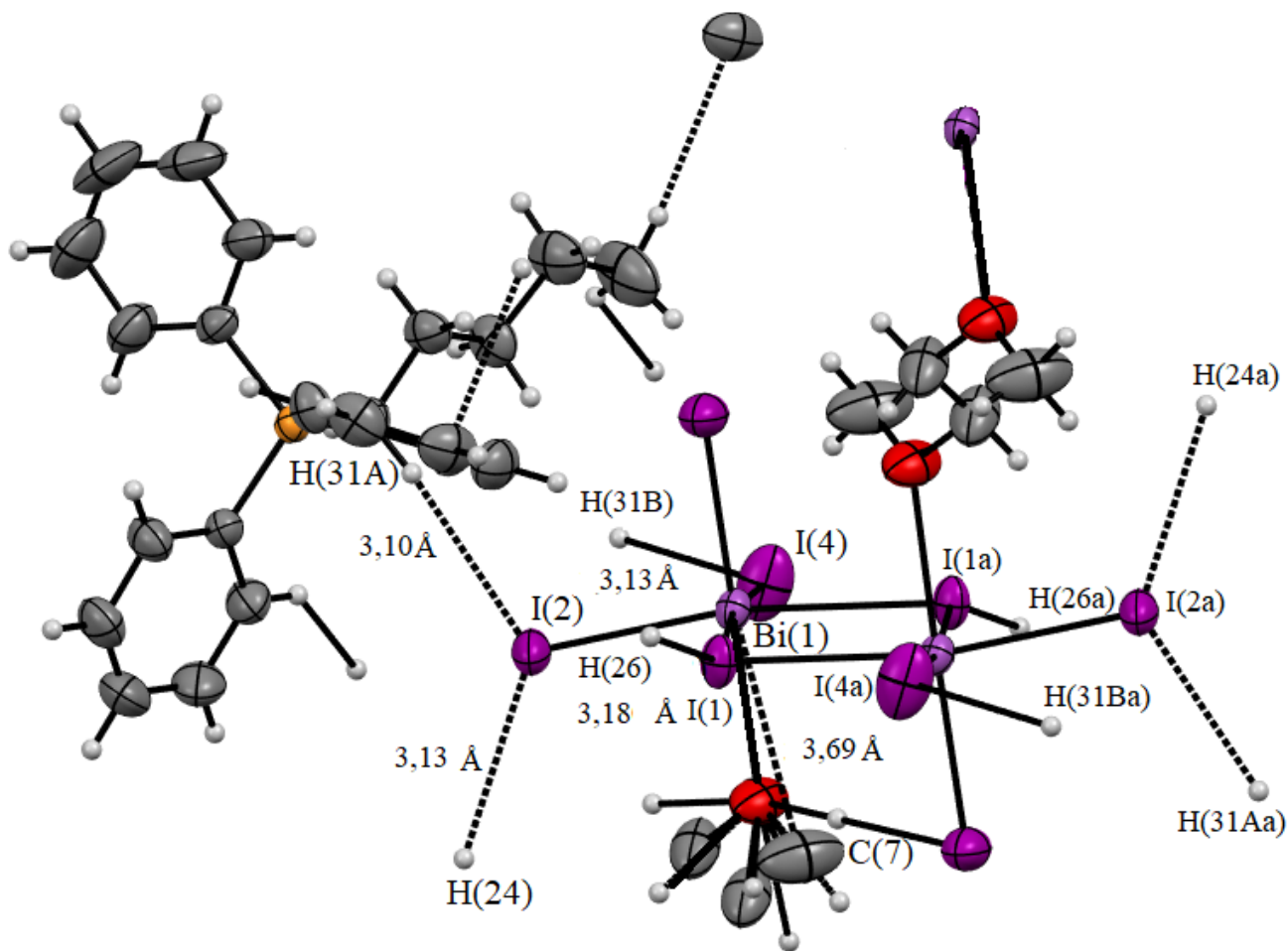


Рисунок 2.9 Межионные контакты $\text{Bi-I} \cdots \text{H-C}$ и $\text{I-Bi} \cdots \text{C-O}$ соединения **3**

Отмечается также наличие межионных контактов между атомами, входящими в катионы комплекса. Один из метильных водородов амильного лиганда участвует в образовании межионного контакта $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$ $2,33 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов водорода $2,4 \text{ \AA}$ [42, 43]). Другой межионный контакт, составляющий $2,79 \text{ \AA}$, реализуется между углеродом фенильного лиганда C(14) и ещё одним метильным водородом амильного лиганда H(35B). Для атомов углерода и водорода сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,82 \text{ \AA}$ [44] (рисунок 2.10).

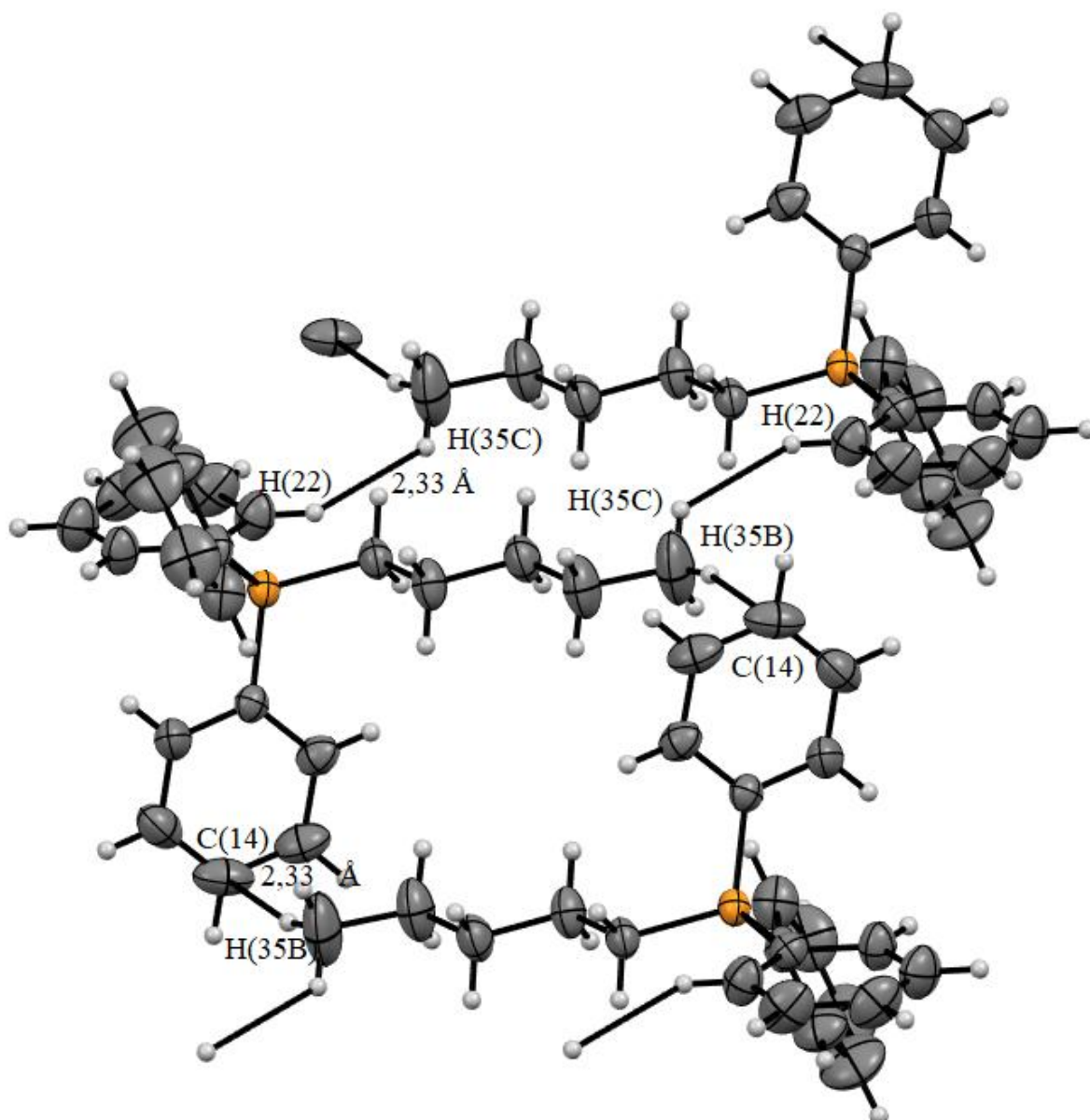


Рисунок 2.10 Межионные контакты $\text{Vi-I}\cdots\text{H-C}$ и $\text{I-Vi}\cdots\text{C-O}$ соединения **3**

Наращивание линейной структуры, из связанных, посредством диметоксиэтана, биядерных анионов, наблюдается вдоль оси a . В отличие от предыдущих случаев послойного расположения катионов и анионов не наблюдается, так как этому препятствует амильный лиганд (рисунок 2.11).

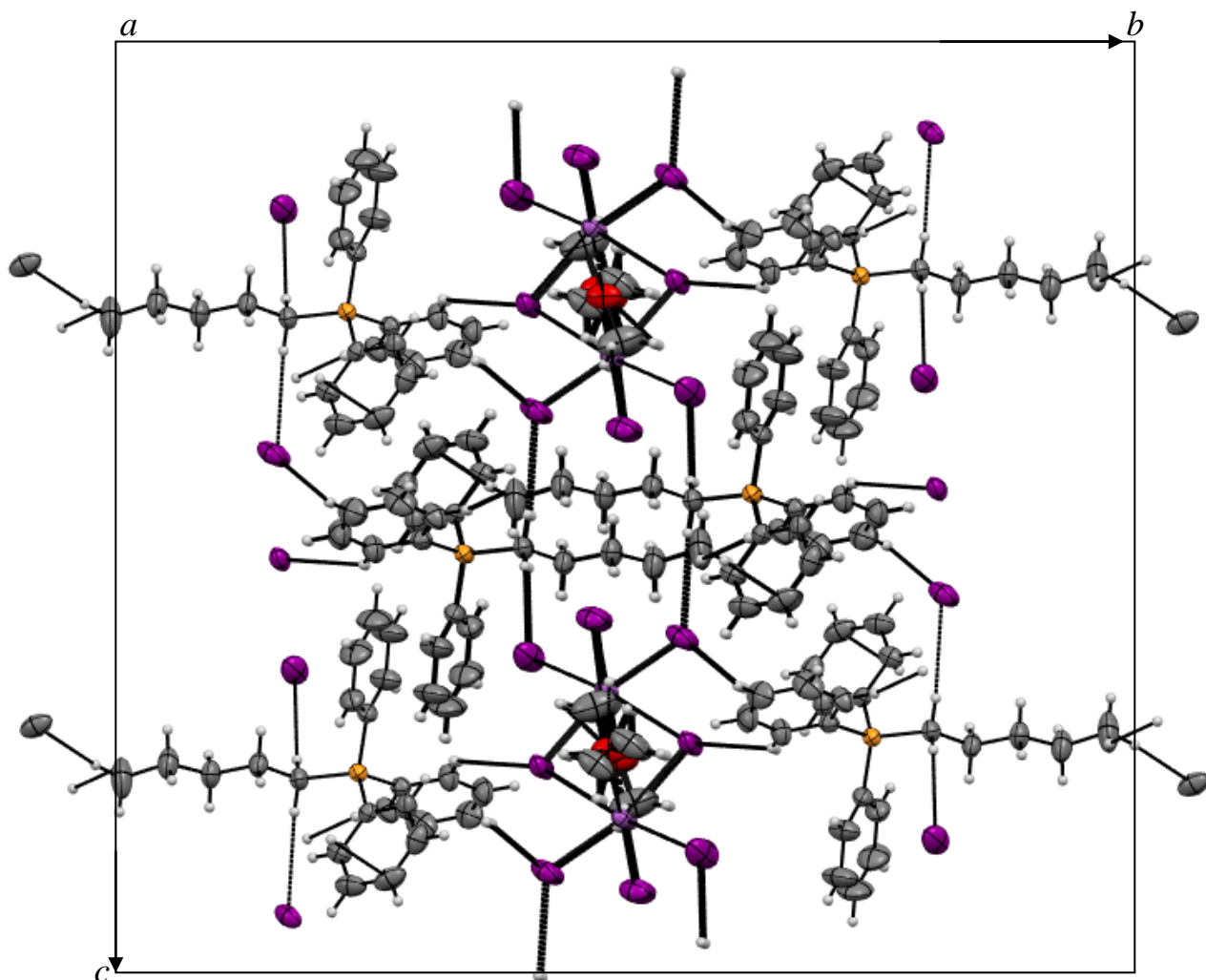


Рисунок 2.11 Упаковка ионов комплекса **3** в кристалле вдоль оси *a*

2.4 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+{}_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$

По реакции представленной на схеме 2.4 был проведён синтез соединения с предполагаемой формулой $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_2]^{2-}$. Предположение о реализации указанного типа структуры основано на склонности к координированию молекул тетрагидрофурана за счёт атомов кислорода. Предполагается аналогичное координирование молекул диоксана. При взаимодействии иодида висмута (III) с иодидом трифенилбензилфосфония (1:1 мольн.) было получено кристаллическое вещество красного цвета.

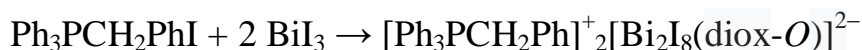


Схема 2.4—Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+{}_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$

Для соединения был получен ИК-спектр (ПРИЛОЖЕНИЕ В5). Присутствующие в нём частоты 2848 см^{-1} , 1251 см^{-1} и 869 см^{-1} являются характерными для диоксана, что подтверждает его наличие в структуре комплекса [45–48]. Присутствие в молекуле диоксана двух атомов кислорода

позволяет предположить, что они могут обеспечивать связывание биядерных анионов в цепочные структуры, аналогично диметоксиэтану, однако отсутствие данных РСА не позволяет подтвердить или опровергнуть данное предположение, равно как и установить входит ли молекула растворителя в состав аниона или содержится в комплексе в качестве свободной молекулы.

Рассмотренные данные демонстрируют широкий спектр возможных структурных организаций Bi,I-содержащих анионов и комплексов, их включающих. Пример получения комплексов **1** и **2** показывает, что использование растворителей одного гомологического ряда может приводить к совершенно разным структурам анионов при соблюдении равенства прочих условий синтеза. Однако как демонстрирует получение комплекса **5** для реакций проводимых в одном и том же растворителе могут реализовываться различные анионы. Также синтез этого комплекса демонстрирует, что обеспечение определённых мольных соотношений не всегда позволяет направить синтез по пути образования конкретного аниона в получаемом комплексе. Полученный в комплексе **1** Bi,I-содержащий анион $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ демонстрирует, что ещё не всё их структурное многообразие было открыто и изучено. А реализующееся для аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-}$ комплекса **3**, связывание в линейную структуру, за счёт атомов кислорода координированных молекул растворителя, показывает ещё не изученные особенности известных типов анионов.

2.5 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$

Комплекс $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$ был получен по реакции представленной на схеме 2.5. Выделенное вещество представляло собой кристаллы красного цвета. Несмотря на обеспеченные мольные соотношения (2:1), реакция протекала по пути образования продукта, предполагаемого для соотношения реагентов (3:2 мольн.).

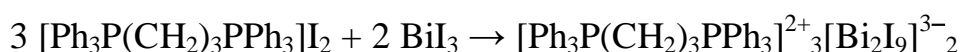


Схема 2.5—Синтез соединения **5**

Биядерный анион, входящий в состав молекулы, относится к известному типу $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. Ранее комплексы, включающие анион такого типа были получены в реакциях, с использованием в качестве растворителей ацетона, диметилформамида и этанола. Использование диэтилсульфоксида в качестве растворителя не привело к ожидаемому аниону $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$.

Комплекс **4** содержит дифосфониевый катион, атомы фосфора в нём имеют искажённую тетраэдрическую конфигурацию и не являются полностью эквивалентными друг другу. Углы $\text{SP}(1)\text{C}$ лежат в диапазоне $107,2(17)\text{--}111,7(17)^\circ$, а углы $\text{SP}(2)\text{C}$ – $105(2)\text{--}112,3(19)^\circ$. Длины связей C-P варьируются в диапазоне $1,69(3)\text{--}1,90(4)$ Å. Однако наблюдается различная однородность по длинам связи

фосфониевых центров. Так, для одного из центров, связи атома фосфора и атомов углерода, входящих в фенильные фрагменты, составляют 1,82(3) Å, 1,83(5) Å, 1,83(4) Å. В то же время длины соответствующих связей на другом ониевом центре 1,69(3) Å, 1,70(4) Å и 1,90(4) Å. Таким образом, значения длин связей и углов на одном из атомов фосфора более однородны, чем на другом.

Связи $\text{Vi}-\text{I}_M$ лежат в диапазоне 3,03(4)–3,26(2) Å, при этом, длины связей, определяющие данный диапазон являются соответствующими относительно одного из мостиковых атомов йода. Две другие пары связей относительно мостиковых атомов йода лежащих в центре аниона более однородны и составляют 3,19(3) Å, 3,13(3) Å и 3,14(4) Å, 3,179(16) Å. Таким образом, один из мостиковых атомов йода смещен от условного центра симметрии аниона в значительной степени. Для длин терминальных связей $\text{Vi}-\text{I}_T$ наблюдается достаточно высокая однородность относительно каждого из атомов висмута. Связи $\text{Vi}-\text{I}_T$ меньше связей $\text{Vi}-\text{I}_M$. При этом наблюдается различие этих длин для каждого из атомов Vi . Так для одного из атомов эти длины лежат в диапазоне 2,91(2)–2,95(2) Å, а для второго 2,97(2)–2,98(3) Å, стоит отметить, что смещение одного из мостиковых атомов йода происходит как раз к данному атому висмута. Для углов I_MViI_M наблюдается различие в зависимости от атома висмута составляющего угол. Углы $\text{I}_M\text{Vi}(1)\text{I}_M$ лежат в диапазоне 79,36–83,17°, а углам $\text{I}_M\text{Vi}(2)\text{I}_M$ соответствуют значения 83,40–85,65°. Для углов *транс*- I_MViI_T также наблюдаются различные диапазоны значений на разных атомах висмута (*транс*- $\text{I}_M\text{Vi}(1)\text{I}_T$ изменяются в пределах 169,50–171,25°, $\text{I}_M\text{Vi}(2)\text{I}_T$ – 169,09–174,62°), что отражает не одинаковый характер искажения октоэдрической конфигурации на двух центрах биядерного аниона. Строение катиона и аниона данного комплекса представлены на рисунке 2.12.

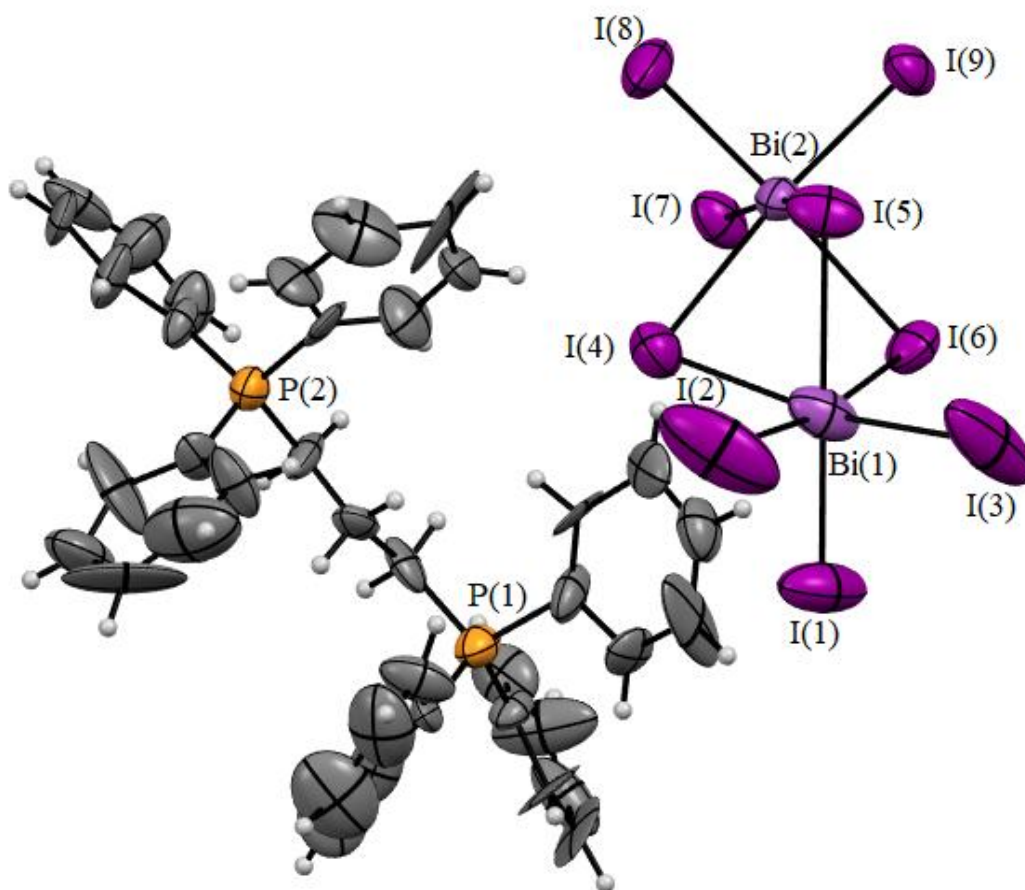


Рисунок. 2.12 – Строение аниона и катиона комплекса **5**

В комплексе **5** также как и в комплексе **3** наблюдается большое количество межионных контактов. Для анионов наблюдается восемь контактов $\text{Bi}-\text{I}\cdots\text{H}-\text{C}$, (наиболее прочный из которых $\text{I}(7)\cdots\text{H}(7\text{A})$ 3,09 Å рисунок 2.13) и один $\text{I}\cdots\text{C}$ ($\text{I}(8)\cdots\text{C}(16)$ 3,63 Å) которые обеспечивают связывание с четырьмя различными катионами. Каждый катион в свою очередь также связан межионными контактами с четырьмя анионами и двумя катионами. В образовании контактов между катионами участвуют атомы углерода и водорода фенильных лигандов. Наиболее прочные контакты образуют $\text{C}(6)\cdots\text{C}(14)$ 3,37 Å, и $\text{C}(36)\cdots\text{H}(44)$ 2,63 Å. Полные данные по имеющимся в молекуле межионным контактам и сравнение их с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов [42–44] приведены в таблице 2.1.

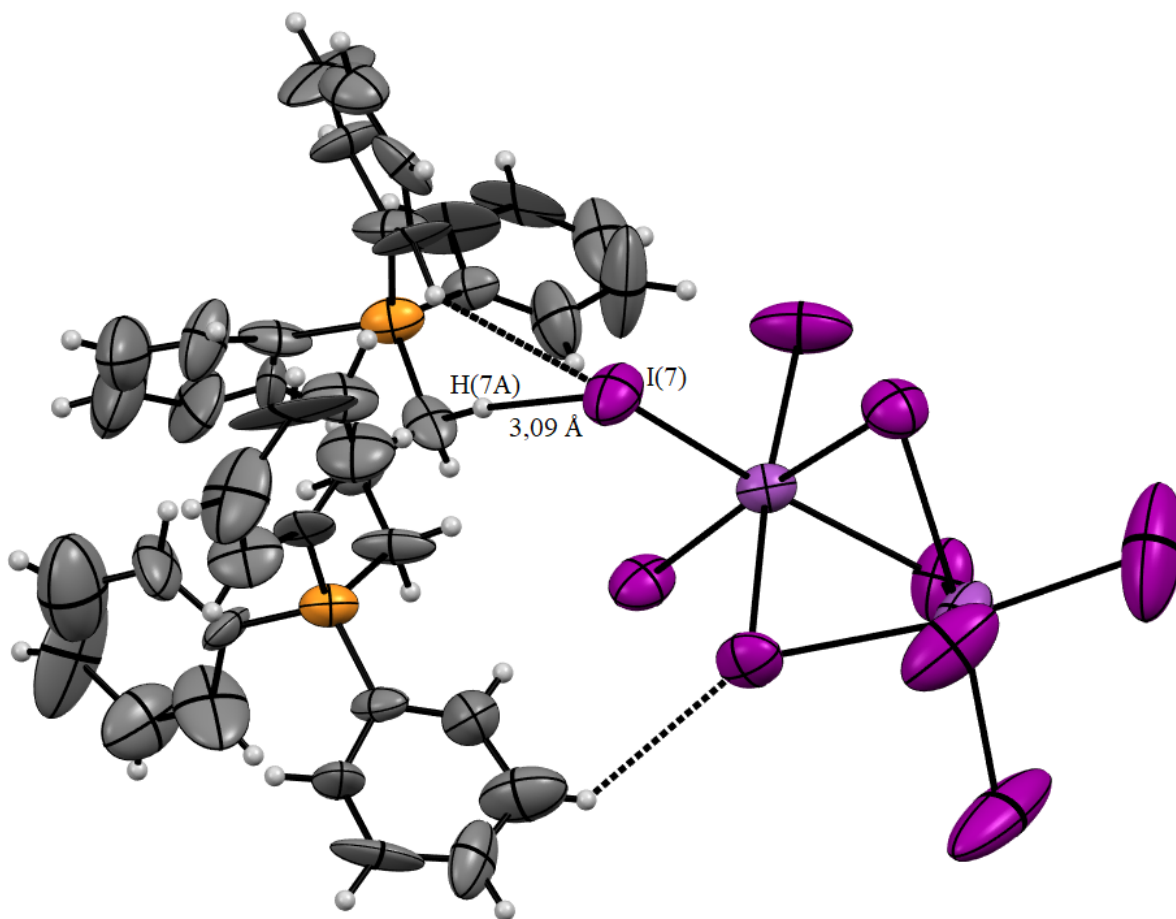


Рисунок. 2.13 – Межионный контакт I(7)···H(7A) комплекса **5**

Таблица 2.1 межионные контакты в комплексе **5**

Межионный контакт	Длина контакта, Å	Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, Å
I(1)···H(4)	3,13	3,3
I(6)···H(23)	3,11	3,3
I(6)···H(43)	3,10	3,3
I(7)···H(2)	3,13	3,3
I(7)···H(3)	3,15	3,3
I(7)···H(7A)	3,09	3,3
I(8)···H(16)	3,11	3,3
I(8)···H(53)	3,12	3,3
I(8)···C(16)	3,63	3,8
C(1)···H(14)	2,89	2,9
C(1)···C(14)	3,38	3,4
C(6)···H(13)	2,80	2,9
C(6)···H(14)	2,88	2,9
C(6)···C(14)	3,37	3,4
C(31)···H(44)	2,86	2,9
C(35)···H(44)	2,77	2,9
C(36)···H(44)	2,63	2,9

2.6 Описание комплекса $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2 \cdot \text{DMF}$

Был осуществлён синтез, аналогичный проводимому для получения комплекса **5**, с использованием в качестве растворителя диметилформаида (схема 2.5). Для полученного соединения не удалось определить структуру методом РСА, однако на основании склонности к образованию аниона $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ в диметилформаиде и обеспечения соотношения реагирующих иодида висмута (III) и иодида проп-1,3-диилбис(трифенилфосфония) (3:2 мольн.) выдвинуто предположение о формировании комплекса с формулой $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2 \cdot \text{DMF}$.

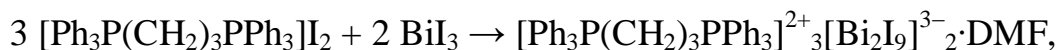


Схема 2.6–Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2 \cdot \text{DMF}$

Для полученного соединения представляющего собой красные кристаллы был получен ИК-спектр (ПРИЛОЖЕНИЕ В4). В спектре присутствует сильная полоса поглощения 1663 см^{-1} , которая соответствует валентному колебания $\text{C}=\text{O}$ в третичных амидах, что свидетельствует о наличии в полученном соединении диметилформаида[45–48].

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений были использованы иодиды тетраорганилфосфония: иодид тетрафенилфосфония, иодид амилтрифенилфосфония, иодид проп-1,3-диилбис(трифенилфосфония) и иодид бензилтрифенилфосфония; иодид висмута (III) и органические растворители: диоксан, *N,N*-диметилформамид, диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид и 1,2-диметоксиэтан. Используемые растворители имели квалификацию ХЧ.

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 *SAINTE-Plus* [49]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [50] и *OLEX2* [51]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в ПРИЛОЖЕНИИ А, длины связей и валентные углы приведены в ПРИЛОЖЕНИИ Б.

Регистрация ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr. Полные ИК-спектры соединений представлены в ПРИЛОЖЕНИИ В.

Определение температур плавления комплексов проводили на приборе Stuart SMP-30.

3.1 Синтез ViI_3

Навеску трихлорида висмута растворяли в соляной кислоте, с последующей обработкой концентрированной иодоводородной кислотой. Выпавший осадок отфильтровали на фильтре Шотта и промыли концентрированной иодоводородной кислотой. Кристаллы высушили в вакуумном эксикаторе над P_4O_{10} , и возгоняли с дальнейшей очисткой в вакууме водоструйного насоса. Получили небольшое количество темных кристаллов с металлическим блеском. [52]

3.2 Очистка диоксана

Диоксан перегоняли над алюмогидридом лития. Для этого в колбу помещали растворитель, кипелки и осушитель, нагревали с обратным холодильником. Затем собирали перегонную установку и осуществляли перегонку. [53]

3.3 Очистка 1,2-диметоксиэтана

Диметоксиэтан выдерживали с гидридом кальция [54]. Отфильтрованный растворитель помещали в колбу, добавляли полоски нарезанного натрия и кипятили с обратным холодильником. Собирали перегонную установку и перегоняли растворитель при температуре 85,2 °С [55].

3.4 Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}]^+{}_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ (1)

Навеску иодида висмута (III) массой 111 мг (0,188 ммоль) и навеску иодида тетрафенилфосфония массой 88 мг (0,188 ммоль) растворили в 5 мл диэтилсульфоксида и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов реакции. Получили 211 мг (51%) кристаллов красного цвета с т. пл. 194 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 2928, 2853, 1585, 1481, 1439, 1312, 1184, 1163, 1109, 1072, 997, 926, 754, 719, 689, 527.

3.5 Синтез $[\text{Ph}_4\text{P}]^+{}_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-} \cdot 2 \text{Me}_2\text{SO}$ (2)

Навеску иодида висмута (III) массой 107 мг (0,181 ммоль) и навеску иодида тетрафенилфосфония массой 85 мг (0,181 ммоль) растворили при перемешивании в 5 мл диметилсульфоксида и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов. Получили 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.

3.6 Синтез $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+{}_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{MeO-O})]^{2-}$ (3)

Навеску иодида висмута (III) массой 100 мг (0,170 ммоль) и навеску иодида амилтрифенилфосфония массой 78 мг (0,169 ммоль) растворили в 5 мл диметоксиэтана при перемешивании и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов. Получили кристаллы красного цвета, 151 мг (82%), т. пл. 98 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2914, 1585, 1485, 1456, 1439, 1335, 1186, 1113, 1070, 993, 907, 737, 723, 687, 532, 507, 494.

3.7 Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^+{}_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$ (4)

Навеску иодида висмута (III) массой 102 мг (0,173 ммоль) и навеску иодида бензилтрифенилфосфония массой 83 мг (0,173 ммоль) растворили в 20 мл диоксана и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов реакции. Были получены красные кристаллы. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3055, 2882, 2849, 1585, 1483, 1454, 1437, 1398, 1252, 1186, 1161, 1111, 995, 870, 831, 785, 748, 718, 689, 583.

3.8 Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$ (5)

Навеску иодида висмута (III) массой 116 мг (0,197 ммоль) и навеску иодида проп-1,3-диилбис(трифенилфосфония) массой 81 мг(0,10 ммоль) растворили в 5 мл диэтилсульфоксида и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов реакции. Получили кристаллы красного цвета.

3.9 Синтез $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2 \cdot \text{DMF}$ (6)

Навеску иодида висмута (III) массой 98 мг (0,166 ммоль) и навеску иодида проп-1,3-диилбис(трифенилфосфония) массой 84 мг(0,10 ммоль) растворили в 5 мл диметилформамида и оставили до испарения растворителя и кристаллизации продуктов реакции. Получили кристаллы красного цвета. Массой 85 мг, т. пл. 202 °С и т. разл. 235 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 2916, 2887, 1663, 1585, 1483, 1437, 1385, 1337, 1317, 1188, 1163, 1113, 995, 961, 725, 687, 538, 509, 496.

Благодарности

Выражаю признательность проф. В.В. Шарутину за рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **1–3, 5**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Взаимодействием иодидов тетраорганилфосфония с иодидом висмута (III) в различных растворителях синтезировано шесть новых комплексов с Bi,I-содержащими анионами, структура четырех из них: $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-} \cdot 2\text{Me}_2\text{SO}$, $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{MeO})]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2$ установлена методом РСА.

2) В реакции иодида тетрафенилфосфония с иодидом висмута в эквимольном соотношении в диэтилсульфоксиде наблюдалось образование комплекса с биядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$ в котором молекула сульфоксида выступает в качестве μ_2 -мостикового лиганда координируясь на атомы висмута. В аналогичной реакции в диметилсульфоксиде продуктом реакции является комплекс с анионом $\text{trans-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{Me}_2\text{SO-O})_2]^{2-}$ в котором две молекулы растворителя занимают *транс*-аксиальные положения в анионе.

3) В диметоксиэтаноле взаимодействие иодида амилтрифенилфосфония с иодидом висмута привело к образованию комплекса с биядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe-O})]^{2-}$, в котором бидентантная молекула растворителя координируясь атомами кислорода на атомы висмута соседних анионов обеспечивает их связывание в полимерную цепочку ориентированную вдоль кристаллографической оси *a*.

4) В диэтилсульфоксиде реакцией между иодидом проп-1,3-диилбис(трифенилфосфония) и иодидом висмута (2:1 мольн.) получен комплекс с биядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. Внедрения молекулы растворителя в координационную сферу аниона не наблюдается.

5) Установлено, что растворители с координирующими центрами способны входить в координационную сферу Bi,I-содержащих анионов по типу μ_1 - и μ_2 -лигандов, в то же время, присутствие объемных фосфониевых катионов может оказывать стерические препятствия данному процессу.

6) По результатам работы опубликована статья в журнале входящим в список научных журналов ВАК:

Михайлов С.А. 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 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 58–65.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Elfaleh, N. Structural Characterization, Vibrational Studies and Optical Properties of a New Luminescent Organic-Inorganic Material $[C_6H_{20}N_3]BiI_6 \cdot H_2O$ / N. Elfaleh, S. Kamoun // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 819. – P. 95–102.
- 2 Goforth, A.M. Structural Diversity and Thermo-chromic Properties of Iodobismuthate Materials Containing d-Metal Coordination Cations: Observation of a High Symmetry $[Bi_3I_{11}]^{2-}$ Anion and of Isolated I^- Anions / A.M. Goforth, M. A. Tershansy, M. D. Smith et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, N 3. – P. 603–612.
- 3 Hrizi, C. α - to β - $[C_6H_4(NH_3)_2]_2Bi_2I_{10}$ Reversible Solid-State Transition, Thermo-chromic and Optical studies in the *p*-phenylenediamine-based iodobismuthate (III) material / C. Hrizi, A. Trigui, Y. Abid, et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184, N 12. – P. 3336–3344.
- 4 Garcia-Fernandez, A. Diimidazolium Halobismuthates $[Dim]_2[Bi_2X_{10}]$ ($X = Cl^-, Br^-,$ or I^-): A New Class of Thermo-chromic and Photoluminescent Materials / A. Garcia-Fernandez, I. Marcos-Cives, C. Platas-Iglesias et al. // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57, N. 13. P. 7655–7664.
- 5 Fejani, H. Broad-band Luminescence Involving Fluconazole antifungal drug in a Lead-Free Bismuth Iodide perovskite: Combined experimental and Computational Insights / H. Ferjani, R. Bechaied, W. Abd El-Fattah et al. // Spectrochim. Acta A. – <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118354>.
- 6 Usoltsev, A.N. Polymeric hybrid iodoplumbates and iodobismuthates containing mono- and bisalkylated derivatives of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene: structural and optical features / A.N. Usoltsev, S.A. Adonin, P.A. Abramov et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – V. 462, P. 323–328.
- 7 Lyu, M. Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites / M. Lyu, J.-H. Yun, M. Cai et al. // Nano Res. – 2016. – V. 9, N. 3. P. 1–11.
- 8 Usoltsev, A.N. Polymeric iodobismuthates $\{[Bi_3I_{10}]\}$ and $\{[BiI_4]\}$ with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices / A.N. Usoltsev, M. Elshobaki, S.A. Adonin et al. // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7 – P. 5957–5966.
- 9 Tianyue, L. Study of Bismuth-based Perovskite-like Materials for Solar Cell and Supercapacitor Applications.: thesis for a postgraduate degree / L. Tianyue. – Edinburgh, 2017. – 202 P.
- 10 Шарутин, В.В. Синтез и строение висмутсодержащих комплексов: $[Ph_3MeP]_2^+[BiI_5]^{2-}$ и $[Ph_4MeP]_2^+[BiI_5 \cdot C_5H_5N]^{2-} \cdot C_5H_5N$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 468–472.
- 11 Chen, Y. Iodine-Induced Solvothermal Formation of Viologen Iodobismuthates / Y.Chen, Z. Yang, C.X. Guo et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – N 33. – P. 5326–5333.

12 Peng, Y. Bis(1-acetylpyridinium) pyridinium hexaiodobismuth(III) / Y. Peng, S. Lu, D. Wu et al. // *Acta Crystallographica Section C: Cryst. Struct. Comm.* – 2000. – V. 56, N 5. – P. e183–e184.

13 Bi, W. Type structure, which is composed of organic diammonium, triiodide and hexaiodobismuthate, varies according to different structures of incorporated cations / W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, et al. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2007. – V. 9, N 4. – P. 298–303.

14 Lindsjö, M. Anionic Diversity in Iodobismuthate Chemistry / M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631, N 8. – P. 1497–1501.

15 Шарутин, В.В. Синтез и строение фосфорсодержащих комплексов: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$ / В.В. Шарутин, И.В. Егорова, О.К. Шарутина и др. // *Коорд. химия.* – 2005. – Т. 31, № 10. – С. 791–795.

16 Carmalt, C.J. Cationic, arylbismuth(III) complexes of the form $[\text{BiR}_2\text{L}_2]^+$ and $[\text{BiRL}_4]^{2+}$ where L is a neutral two-electron donor ligand / C.J. Carmalt, L.J. Farrugia, N.C. Norman // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996, N 4. – P. 443–454.

17 Li, F. Bis(morpholinium) tetraiodo(morpholine-4-carbodithioato- κ^2S,S')bismuth(III) / F. Li, H. Yin, D. Wang // *Acta Crystallogr. E.* – 2006. – V. 62, N 3. – P. m566–m567.

18 Adonin, S.A. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties / S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin // *Coordin. Chem. Rev.* – 2016. – V. 312. P 1–21.

19 Liu, B. Three inorganic–organic hybrids of bismuth (III) iodide complexes containing substituted 1, 2, 4-triazole organic components with characterizations of diffuse reflectance spectra / B. Liu, X. Ling, G. C. Guo, J.S. Huang // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179, N 6. – P. 1611–1617.

20 Krautscheid, H. $(\text{Bzl}_4\text{P})_2[\text{Bi}_2\text{I}_8]$ —ein Iodobismutat mit fünffach koordiniertem Bi^{3+} – Ion / H. Krautscheid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – V. 625, N 2. – P. 192–194.

21 Lindqvist, O. The Crystal Structure of Caesium Bismuth Iodide, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ / O. Lindqvist // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – V. 22, N 9. – P. 2943–2952.

22 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. Section B.* – 1978. – V. 34, N 2. – P. 645–648.

23 Sharutin, V.V. Reactions of bismuth iodide with ammonium, phosphonium, and bismuthonium salts / V.V. Sharutin, I. V. Egorova, E.A. Boyarkina et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2008. – V. 78, N 7. – P. 1320–1325.

24 Zhu, X. H. 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, N 17. – P. 5330–5339.

25 Eickmeier, H. Tris (ethyl-dimethylphenylammonium) nonahalogenodibismuthates (III) / H. Eickmeier, B. Jaschinski, A. Hepp, et al. // *Z. Naturforsch. B.* – 1999. – V. 54, N 3. – P. 305–313.

- 26 Bowmaker, G.A. 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. 54, N. 4. – P. 285–292.
- 27 Chai, W.-X. Three Iodometalate Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Methylene Blue Cation: Syntheses, Structures, Properties and DFT Calculations / W.-X. Chai, J. Lin, L. Song et al. // *Solid State Sci.* – 2012. – V. 14. – P. 1226–1232.
- 28 Chen, Y. Iodobismuthates with N-alkyl- or N,N0-dialkyl-4,40-bipyridinium: Syntheses, Structures and Dielectric Properties // Y. Chen, Z. Yang, X.-Y. Wu et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 5659–5667.
- 29 Feldmann, C. Crystal structure of tris(tetramethylammonium) dibismuth nonaiodide, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ / C. Feldmann // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2001. – V. 216. P. 465–466.
- 30 Goforth, A.M. Preparation and Characterization of Novel Inorganic-Organic Hybrid Materials Containing Rare, Mixed-Halide Anions of Bismuth(III) / A.M. Goforth, M.D. Smith, L. Peterson et al. // *Inorg. Chem.* – 2004. V. 43. P. 7042–7049.
- 31 Li, H.-H. Preparation and Characterization of Two Bismuth(III) Iodide Inorganic/Organic Hybrid Solids / H.-H. Li, M. Wang, S.-W. Huang et al. // *Synth. React. Inorg. M.* – 2011. – V. 41. P. 1351–1357.
- 32 Mishra, S. Heterometallic, Hybrid, Heavy Main-Group Iodometallates Containing Lanthanide Complexes: Template Synthesis, Structures, Thermal, Optical, Luminescent and Magnetic Properties / S. Mishra, E. Jeanneau, O. Iasco // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P. 2749–2758.
- 33 Schulz, A. Binary Pnictogen Azides—An Experimental and Theoretical Study: $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4]^-$, and $[\text{Bi}(\text{N}_3)_5(\text{dmsO})]^{2-}$ / A. Schulz, A. Villinger // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. P. 2902–2911.
- 34 Szklarz P. Structure, Phase Transitions and Molecular Dynamics of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}_2\text{I}_9]$, M = Sb, Bi / P. Szklarz, A. Pietraszko, R. Jakubas et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2008. V. 20. P.20.
- 35 Dobrzycki, L. 1D vs 2D Crystal Architecture of Hybrid Inorganic–Organic Structures with Benzidine dication / L. Dobrzycki, K. Woźniak // *J. Mol. Struct.* – 2009. – V. 921, N 1. – P. 18–33.
- 36 Charmant, J.P. H., Norman N. C., Starbuck J. A bis [pentaiodobismuthate (III)] salt of 4-hydroxypyridinium / J. P. H. Charmant, N. C. Norman, J. Starbuck // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online.* – 2002. – V. 58, N 4. – P. m144–m146.
- 37 Bowmaker, G.A. Synthetic, Structural and Vibrational Spectroscopic Studies in Bismuth (III) Halide/N,N'-Aromatic Bidentate Base Systems. I. large-cation (2, 2' – Bipyridinium and 1, 10-phenanthroline) Salts of Polyhalobismuthate (III) Ions / G.A. Bowmaker, P.C. Junk, A.M. Lee et al. // *Aust. J. Chem.* – 1998. – V. 51, N 4. – P. 293–309.
- 38 Sharutin, V.V. Synthesis and Structure of Bismuth Complex $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56, N 8. – P. 1272–1275.

39 Sharutin, V.V. Bismuth Compounds $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+\Gamma$, $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}]^{2-}$, and $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$: Syntheses and Crystal Structures / V.V. Sharutin, I.V. Egorova, N.N. Klepikov et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2009. – V. 35, N 3. – P. 186–190.

40 Sharutin, V.V. Bismuth Complexes $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$: Synthesis and Structure / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, R.M. Khisamov, V.S. Senchurin // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62, N 6. – P. 782–793.

41 Clegg, W. Synthesis and Structure of $[\text{SMe}_3]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{SMe}_2)_2]$: a Dimethylsulphide Somplex of Bismuth (III) / W. Clegg, N. C. Norman, N. L. Pickett // Polyhedron. – 1993. – V. 12, N 10. – P. 1251–1252.

42 Бацанов, С.С. Атомные радиусы элементов / С.С. Бацанов // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3015–3037.

43 Mantina, M. 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.

44 Зефиоров, Ю.В. Новые применения ванн-дер-ваальсовых радиусов в химии / Ю.В. Зефиоров, П.М. Зоркий // Успехи химии. – 1994. – Т. 64, № 5 – С. 446–461.

45 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; пер. с англ. Н.Б. Куплетская, Л.М. Эпштейн – М.: Мир, 1965. – 219 с.

46 Кросс, А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А. Кросс; пер. с англ. Ю.А. Пентина. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 113 с.

47 Беламми, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ. В.М. Акимова, Э.Г. Тетерина. – М.: Мир, 1971. – 320 с.

48 Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. Пособие для вузов / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

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

50 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.

51 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.

52 Руководство по неорганическому синтезу. В 6 т. Т. 2 / под ред. Г. Брауэра; пер. с нем. Н.А. Добрынина, С.И. Троянов, Б.С. Захарова. – М.: Мир, 1985. – 338 с.

53 Кейл, Б. Лабораторная техника органической химии / Б. Кейл; пер. с чеш. В.А. Вавер, Ц.А. Егорова, А.Н. Ушакова. – М.: Мир, 1966. – 752 с.

54 Электрохимия металлов в неводных растворах / под ред. Я. М. Колотрыкина; пер. с англ. Т.Р. Агладзе, Е.Г. Кузнецова. – М.: Мир, 1974. – 440 с.

55 Комплексы фторированных β -дикетонатов неодима для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов / Л.Б. Безруков, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович и др. // Ж. неорг. химии. – 2018, Т. 63, № 12. – с. 1555–1560

ABSTRACT

Mikhaylov S.A. Complexes with Bi, I-containing anions. Synthesis and Structure – Chelyabinsk: SUSU, ET-241, 2020. – 55 p., 6 scheme, 26 fig., 5 tables, 55 references, 3 app.

Bismuth iodide, tetraorganylphosphonium iodide, diethyl sulfoxide, dimethyl sulfoxide, dimethoxyethane, dioxan, dimethylformamide, X-ray crystallography (XRC), synthesis, structure

The research objects are complexes with Bi, I-containing anions.

The aim of the study are synthesis and determination of structure of complexes with iodobismuthates anions.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to synthesize complexes by reaction of bismuth iodide with tetraorganylphosphonium iodide;
- to identify the compound structure with the use of X-ray crystallography
- to study influence of different solvent and tetraorganylphosphonium at structure of anions.

Field of application includes: further investigation in structural diversity of Bi, I-containing anions.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов

Таблица А.1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	1	2
Формула	$C_{26}H_{24}O_{0,5}SI_4BiP$	$C_{28}H_{32}O_2S_2I_4BiP$
<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)	0,43 × 0,35 × 0,19	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 $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0539, <i>wR</i> ₂ = 0,1231	<i>R</i> ₁ = 0,0599, <i>wR</i> ₂ = 0,1134
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0852, <i>wR</i> ₂ = 0,1380	<i>R</i> ₁ = 0,1366, <i>wR</i> ₂ = 0,1369
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-3,19/2,61	-2,9/2,59

Таблица А.2 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **3** и **4**

Параметр	Соединение	
	3	5
Формула	$C_{25}H_{31}O_4BiP$	$C_{39}H_{36}P_2I_9Bi_2$
M	1095,05	2126,68
T , К	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$
a , Å	11,026(5)	13,41(8)
b , Å	12,875(8)	13,98(10)
c , Å	13,419(6)	23,6(4)
α , град	62,580(15)	98,0(5)
β , град	76,155(14)	99,8(6)
γ , град	79,07(2)	110,2(2)
V , Å ³	1634,8(14)	4005(71)
Z	2	2
ρ (выч.), г/см ³	2,225	1,763
μ , мм ⁻¹	9,233	7,912
$F(000)$	998,0	1886,0
Форма кристалла (размер, мм)	0,31 × 0,22 × 0,2	0,37 × 0,13 × 0,06
Область сбора данных по θ , град	6,18–66,1	5,62–57,24
Интервалы индексов отражений	$-41 \leq h \leq 41$, $-13 \leq k \leq 13$, $-43 \leq l \leq 42$	$-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений	93637	68110
Независимых отражений	13068	18883
R_{int}	0,0454	0,3094
Переменных уточнения	291	469
GOOF	1,064	1,156
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0367$, $wR_2 = 0,0693$	$R_1 = 0,1534$, $wR_2 = 0,4043$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0661$, $wR_2 = 0,0766$	$R_1 = 0,3382$, $wR_2 = 0,4876$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	1,03/–2,04	4,30/–2,51

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Геометрические параметры комплексов

Таблица Б.1 – Основные длины связей и валентные углы в комплексе **1**

Связь	d, Å	Угол	ω, град
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)
P(1)–C(1)	1,823(8)	I(2)Bi(1)I(3)	93,23(4)
P(1)–C(11)	1,771(7)	I(3)Bi(1)I(4)	88,40(4)
P(1)–C(21)	1,823(8)	I(3)Bi(1)I(4a)	96,24(4)
P(1)–C(31)	1,790(7)	O(1)Bi(1)I(1)	88,35(10)
S(1)–O(1)	1,604(8)	O(1)Bi(1)I(2)	101,63(9)
		O(1)Bi(1)I(3)	162,71(11)
		O(1)Bi(1)I(4)	76,23(9)
		O(1)Bi(1)I(4a)	75,18(9)
		Bi(1)O(1)S(1)	112,0(2)
		Bi(1)O(1)S(1a)	149,8(3)
		S(1)O(1)S(1a)	38,7(4)

Преобразования симметрии: a)1-X,+Y,1/2-Z

Таблица Б.2 – Основные длины связей и валентные углы в комплексе 2

Связь	d, Å	Угол	ω, град
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)
B1(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)B1(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)
		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)
Преобразования симметрии: а) 2-X,2-Y,2-Z			

Таблица Б.3 – Основные длины связей и валентные углы в комплексе 3

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Bi(1)–I(1a)	3,2844(14)	I(1)Bi(1)I(1a)	81,95(4)
Bi(1)–I(1)	3,1990(12)	I(1)Bi(1)I(2)	167,314(11)
Bi(1)–I(2)	2,9753(12)	I(1)Bi(1)I(3)	94,37(4)
Bi(1)–I(3)	2,8704(9)	I(1)Bi(1)I(4)	93,21(4)
Bi(1)–I(4)	2,9322(13)	I(1)Bi(1)O(1)	87,34
Bi(1)–O(1)	2,837	I(1a)Bi(1)O(1)	90,34
O(1)–C(7)	1,387(6)	I(2)Bi(1)O(1)	84,76
O(1)–C(8)	1,436(5)	I(3)Bi(1)O(1)	177,42
C(8)–C(8b)	1,463(9)	I(4)Bi(1)O(1)	83,55
P(1)–C(1)	1,792(4)	I(2)Bi(1)I(3)	93,88(4)
P(1)–C(11)	1,793(3)	I(2)Bi(1)I(4)	95,74(4)
P(1)–C(21)	1,802(4)	I(3)Bi(1)I(4)	94,41(3)
P(1)–C(31)	1,805(4)	I(1a)Bi(1)I(2)	88,18(4)
		I(1a)Bi(1)I(3)	91,82(3)
		I(1a)Bi(1)I(4)	172,393(11)
		Bi(1)I(1)Bi(1a)	98,05(4)
		Bi(1)O(1)C(7)	117,33
		Bi(1)O(1)C(8)	121,03
		C(8b)C(8)O(1)	110,2(5)
Преобразования симметрии: а) 1-X,1-Z; б) 2-X,1-Y,1-Z			

Таблица Б.4 – Основные длины связей и валентные углы в комплексе 5

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Bi(1)–I(1)	2,95(2)	I(1)Bi(1)I(2)	97,4(5)
Bi(1)–I(2)	2,92(4)	I(1)Bi(1)I(3)	91,2(4)
Bi(1)–I(3)	2,91(2)	I(1)Bi(1)I(4)	96,0(4)
Bi(1)–I(4)	3,19(3)	I(1)Bi(1)I(5)	171,23(19)
Bi(1)–I(5)	3,26(2)	I(1)Bi(1)I(6)	89,6(5)
Bi(1)–I(6)	3,14(4)	I(2)Bi(1)I(3)	98,2(8)
Bi(2)–I(4)	3,13(3)	I(2)Bi(1)I(4)	88,5(9)
Bi(2)–I(5)	3,03(4)	I(2)Bi(1)I(5)	90,0(6)
Bi(2)–I(6)	3,179(16)	I(2)Bi(1)I(6)	169,6(2)
Bi(2)–I(7)	2,98(3)	I(3)Bi(1)I(4)	169,49(17)
Bi(2)–I(8)	2,975(15)	I(3)Bi(1)I(5)	92,5(4)
Bi(2)–I(9)	2,97(2)	I(3)Bi(1)I(6)	89,4(8)
P(1)–C(1)	1,83(4)	I(4)Bi(1)I(5)	79,3(4)
P(1)–C(7)	1,78(4)	I(4)Bi(1)I(6)	83,1(8)
P(1)–C(11)	1,82(3)	I(5)Bi(1)I(6)	82,5(6)
P(1)–C(21)	1,83(5)	I(4)Bi(2)I(5)	83,9(9)
P(2)–C(9)	1,78(3)	I(4)Bi(2)I(6)	83,4(5)
P(2)–C(31)	1,90(4)	I(4)Bi(2)I(7)	85,7(10)
P(2)–C(41)	1,69(3)	I(4)Bi(2)I(8)	92,8(5)
P(2)–C(51)	1,70(4)	I(4)Bi(2)I(9)	173,55(11)
		I(5)Bi(2)I(6)	85,6(6)
		I(5)Bi(2)I(7)	169,09(16)
		I(5)Bi(2)I(8)	90,2(6)
		I(5)Bi(2)I(9)	95,6(9)
		I(6)Bi(2)I(7)	89,8(6)
		I(6)Bi(2)I(8)	174,61(15)
		I(6)Bi(2)I(9)	90,1(5)
		I(7)Bi(2)I(8)	93,7(6)
		I(7)Bi(2)I(9)	94,3(9)
		I(8)Bi(2)I(9)	93,7(5)
		C(1)P(1)C(7)	107,2(17)
		C(1)P(1)C(11)	108,5(17)
		C(1)P(1)C(21)	110(2)
		C(7)P(1)C(11)	111,7(17)
		C(7)P(1)C(21)	108,9(16)
		C(11)P(1)C(21)	110,4(18)
		C(9)P(2)C(31)	111,8(17)
		C(9)P(2)C(41)	112,3(19)
		C(9)P(2)C(51)	105(2)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ИК-спектр соединений

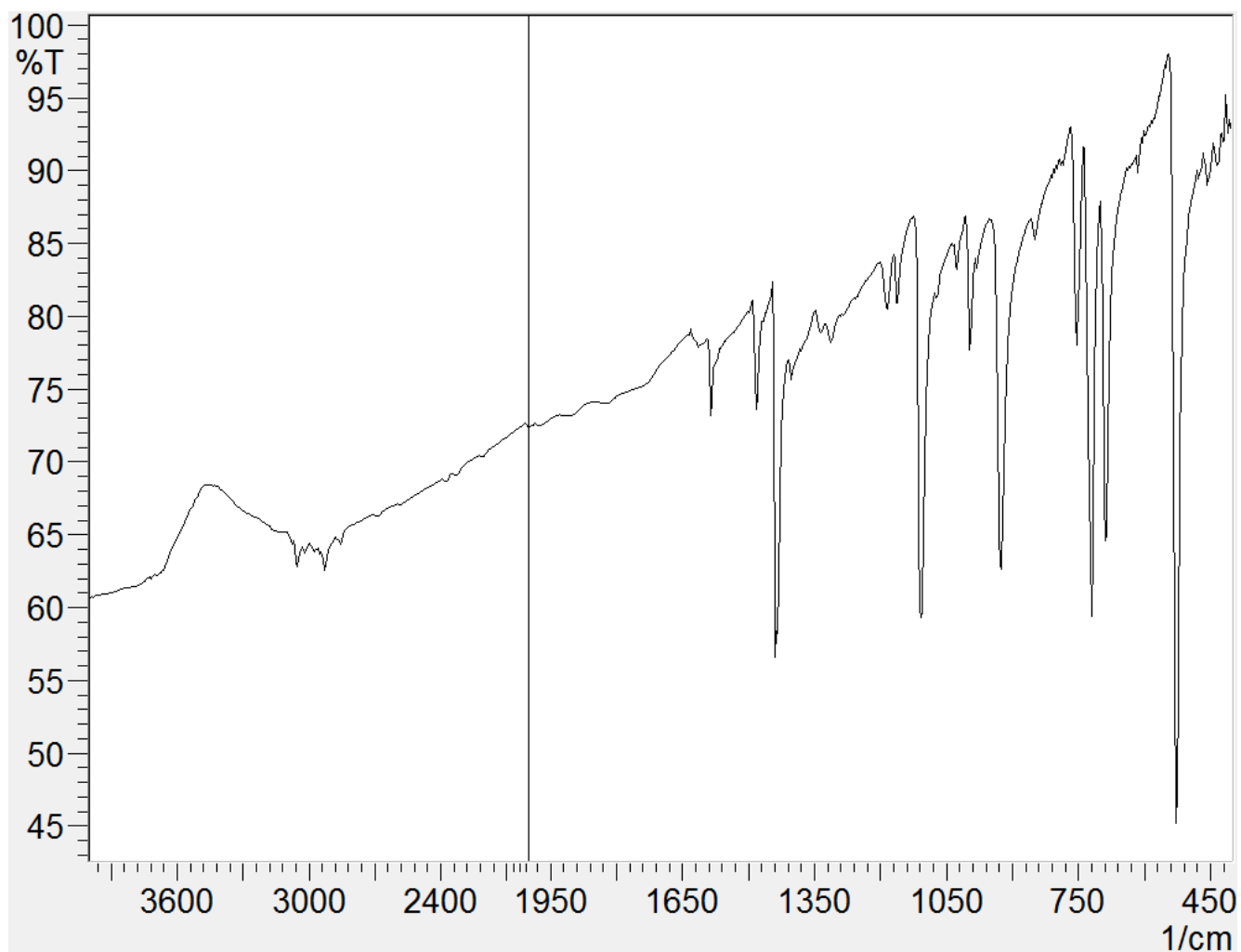


Рисунок В.1 ИК-спектр соединения $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\mu_2\text{-Et}_2\text{SO-O})]^{2-}$

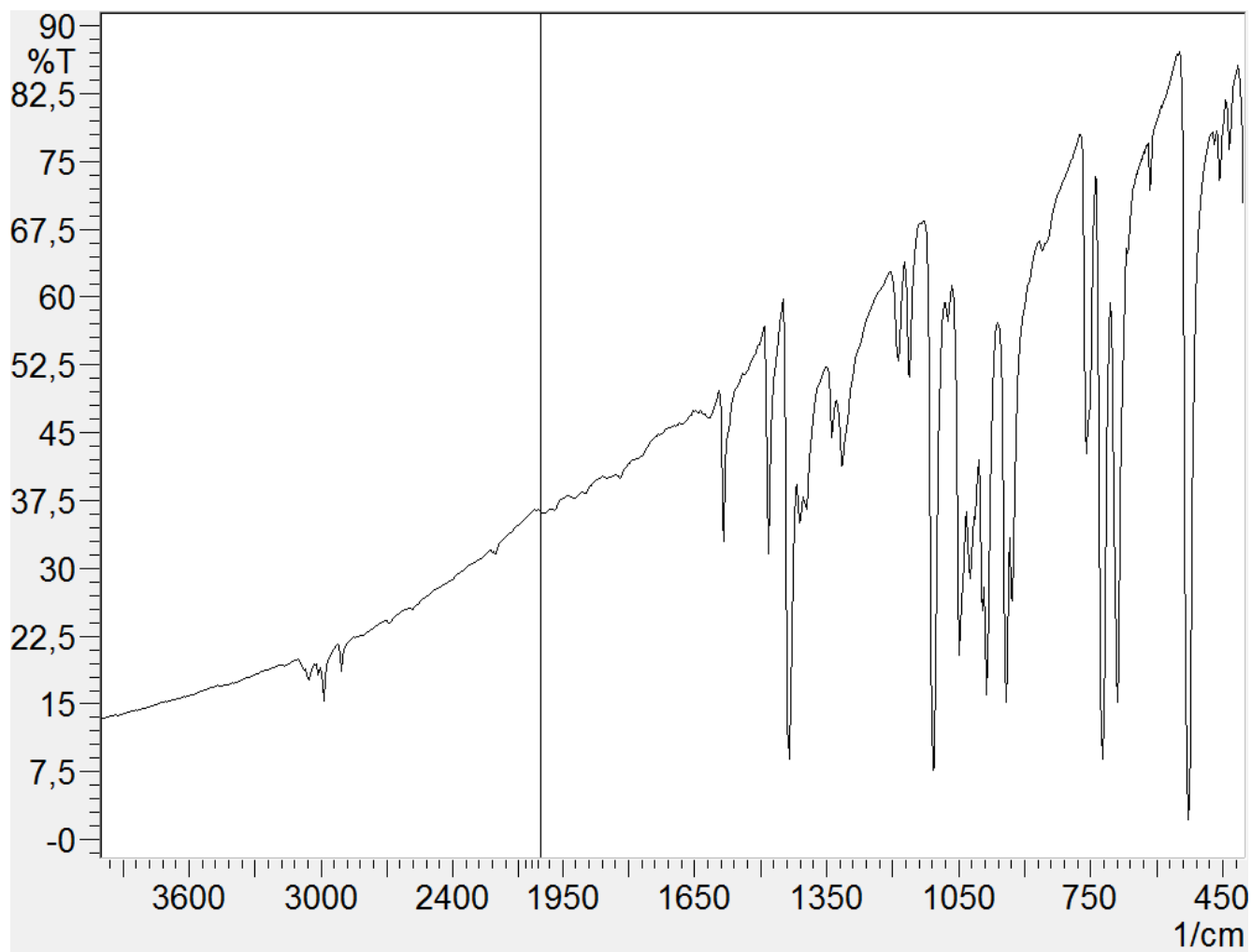


Рисунок В.2 ИК-спектр соединения $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_{2\text{trans}}\text{-}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{dmsO-O})_2]^{2-}$

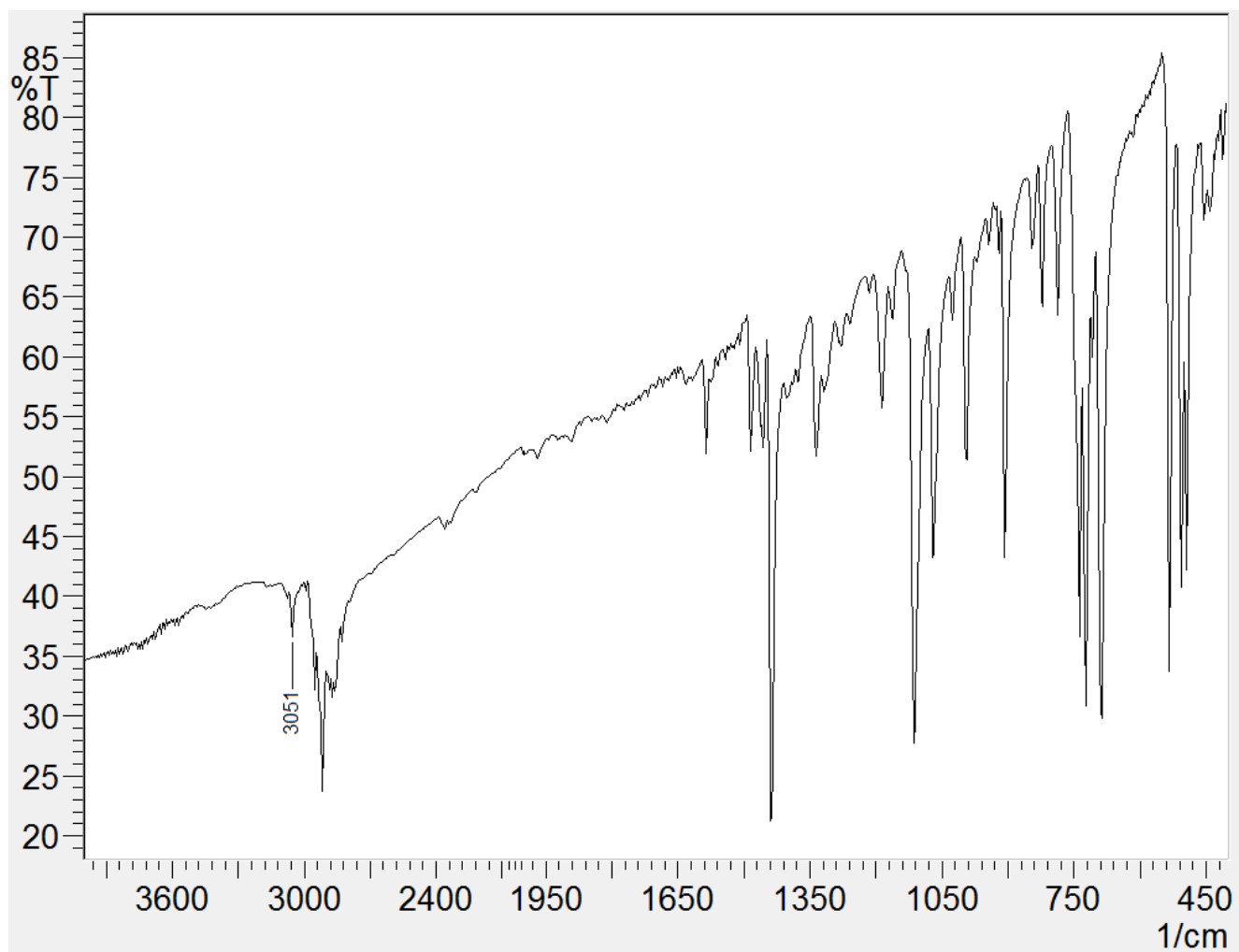


Рисунок В.3 ИК-спектр соединения $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+_2[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{OMe-O})]^{2-}$

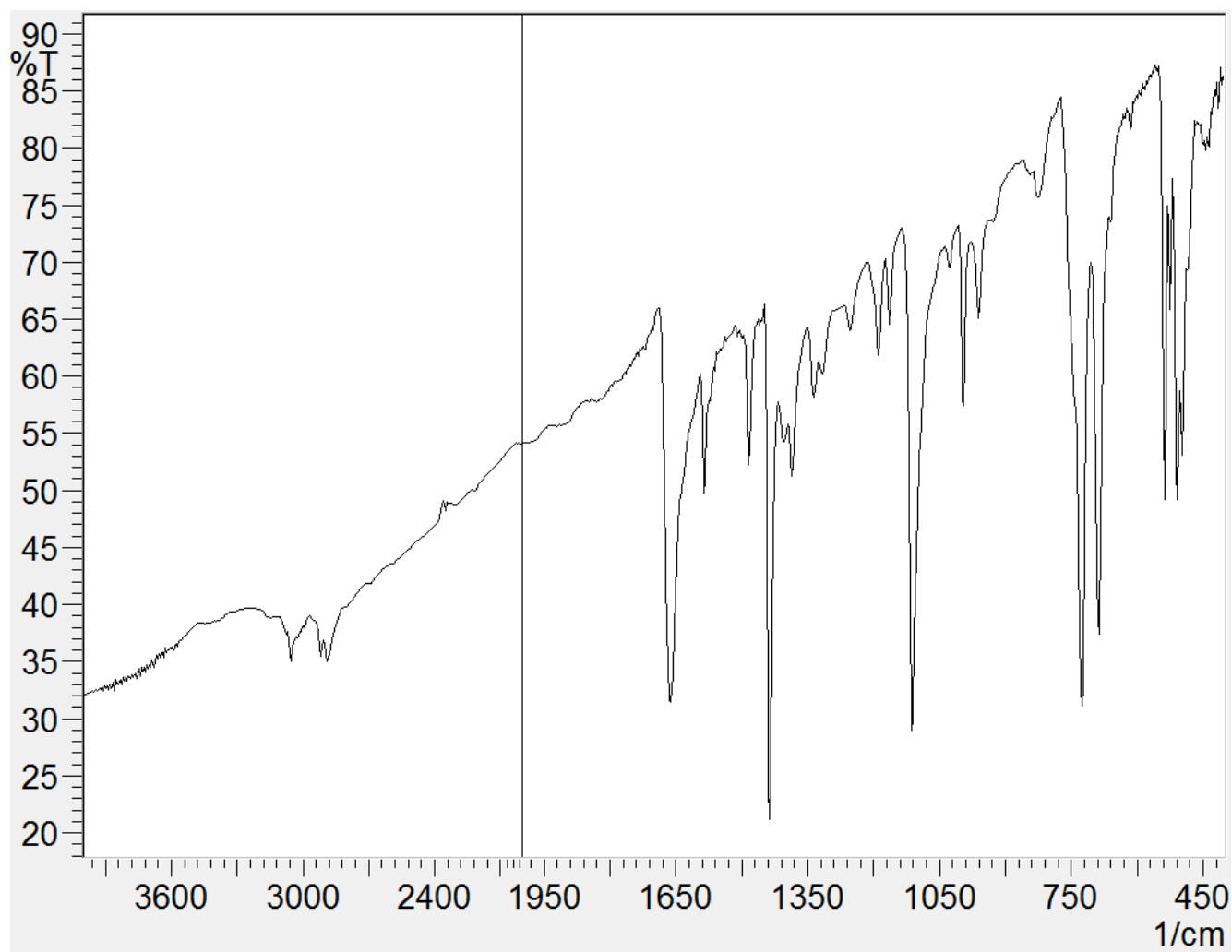


Рисунок В.4 ИК-спектр соединения $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^{2+}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}_2 \cdot 2\text{DMF}$

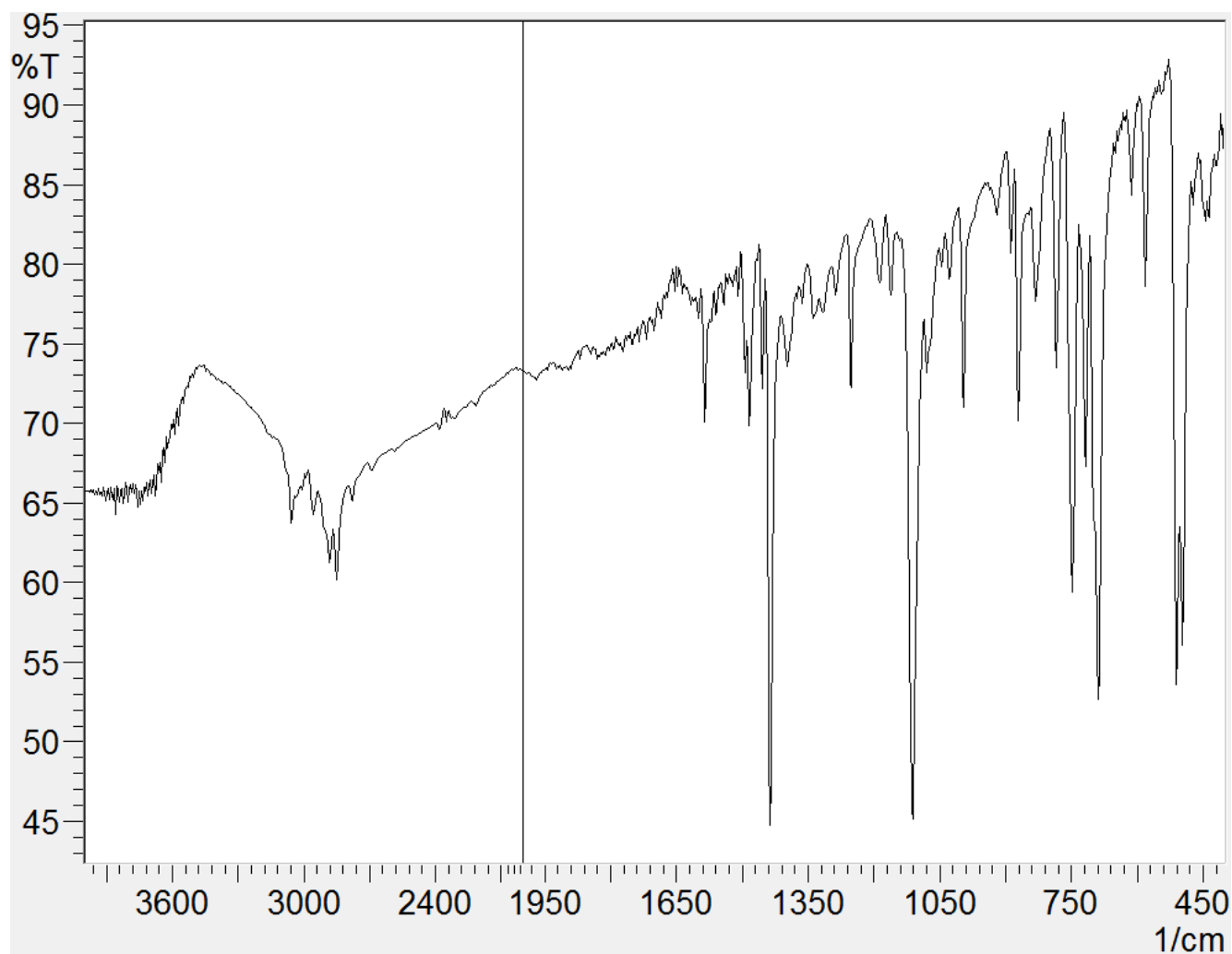


Рисунок В.5 ИК-спектр соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]^{2+}[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{diox-O})]^{2-}$