

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ



© Шарутин Владимир Викторович,*⁺ Егорова Ирина Владимировна,
Пакулина Антонина Павловна, Шарутина Ольга Константиновна
и Пушилин Михаил Александрович

Кафедра химии. Благовещенский государственный педагогический университет.

Ул. Ленина, 104. г. Благовещенск 675000. Россия. E-mail: svlad@amur.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: комплекс, висмут(III), пероксид водорода.

Известно, что взаимодействие иодида тетрафенилфосфония с трийодидом висмута в диметилсульфоксиде при комнатной температуре приводит к образованию комплекса висмута общей формулы $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{BiI}_5 \cdot \text{DMCO}]$ [1].

В настоящей работе описан синтез комплекса $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (**I**), который получали в аналогичных условиях из бромид трифенилметилфосфония и трийодида висмута в присутствии кислорода и влаги воздуха. Показано, что независимо от соотношения исходных реагентов, основным продуктом реакции является комплекс **I**, максимальный выход которого (98%) достигается при мольном соотношении бромид трифенилметилфосфония и трийодида висмута 2:1 соответственно.



По предварительным данным рентгеноструктурного анализа, в кристалле комплекса **I** присутствуют два типа незначительно отличающихся между собой катионов трифенилметилфосфония, а также моноядерные и биядерные висмутсодержащие анионы, в которых атомы висмута имеют октаэдрическую координацию. В моноядерном трехзарядном анионе $[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$ группы атомов иода и брома симметрично располагаются относительно атома – комплексообразователя. В биядерном анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$ группировки BiI_3 и BiBr_3 связаны между собой тремя мостиковыми атомами иода. Атомы кислорода молекул пероксида водорода находятся на одной оси между атомами висмута моно- и биядерных анионов, причем ближайшими атомами галогена к атомам кислорода молекулы H_2O_2 в указанных анионах являются атомы брома ($[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}$) и иода ($[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-}$), однако наименьшие расстояния между атомами водорода молекул пероксида водорода и атомами брома (5.280 Å) и иода (4.275 Å) значительно превышают суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов указанных атомов (4.0 и 3.8 Å [2]), что указывает на отсутствие водородных связей между ними.

Мы нашли, что в растворе ацетона бромид трифенилметилфосфония и трийодид висмута реагируют с образованием комплекса $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6[\text{BiI}_3\text{Br}_3][\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]$, который после перекристаллизации из диметилсульфоксида превращается в комплекс **I**.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бромид трифенилметилфосфония с трийодидом висмута. Смесь 1.00 г бромид трифенилметилфосфония, 0.83 г трийодида висмута и 20 мл диметилсульфоксида выдерживали при комнатной температуре 12 часов. Наблюдали образование 1.72 г крупных оранжевых кристаллов комплекса **I** с т.пл. 160 °С.

Смесь 1.00 г бромид трифенилметилфосфония и 0.83 г трийодида висмута в 50 мл ацетона выдерживали при комнатной температуре 12 часов. Наблюдали образование темно-оранжевых кристаллов массой 1.66 г (95%) с т.пл. 175 °С. 1.5 г полученных кристаллов растворяли в 10 мл диметилсульфоксида. После испарения растворителя получили крупные оранжевые кристаллы комплекса **I** с т.пл. 160 °С.

Литература

[1] Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., Дорофеева О.А., Молоков А.А., Фукин Г.К. *Коорд. химия*. 2005. Т.31. №10. С.791.

[2] Бацанов С.С. *Журн. неорг. химии*. 1991. Т.36. №12. С.3015.