

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ

 $[n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{PPh}_3]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{acetone})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]\cdot\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 

В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, В.К. Бежин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием иодида сурьмы с иодидами *n*-пентилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в ацетоне и тетрафенилфосфония (3:2 мольн.) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (этилцеллозольве) получены ионные комплексы  $[n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{PPh}_3]_2[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{acetone})_2]$  и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]\cdot\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, проведенного при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (двухкоординатный CCD – детектор, MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор), кристаллов **1**  $[\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{OPI}_4\text{Sb}]$ , *M* 1020,84; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 10,573(4), *b* = 13,303(5), *c* = 13,569(5) Å;  $\alpha = 117,749(16)$  град.,  $\beta = 95,534(17)$  град.,  $\gamma = 100,715(14)$  град.; *V* = 1622,4(10) Å<sup>3</sup>; размер кристалла 0,32×0,22×0,13 мм; интервалы индексов отражений  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; всего отражений 98254; независимых отражений 13003; *R*<sub>int</sub> 0,0285; *GOOF* 1,037; *R*<sub>1</sub> = 0,0438, *wR*<sub>2</sub> = 0,0745; остаточная электронная плотность 1,25/–2,06 е/Å<sup>3</sup> и **2**  $[\text{C}_{76}\text{H}_{70}\text{I}_9\text{O}_2\text{P}_3\text{Sb}_2]$ , *M* 2493,83; сингония триклинная, группа симметрии *P*-1; параметры ячейки: *a* = 10,881(7), *b* = 16,549(7), *c* = 25,287(12) Å;  $\alpha = 109,03(2)$  град.,  $\beta = 94,67(2)$  град.,  $\gamma = 98,52(3)$  град.; *V* = 4216(4) Å<sup>3</sup>; размер кристалла 0,37×0,11×0,07 мм; интервалы индексов отражений  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-22 \leq k \leq 22$ ,  $-33 \leq l \leq 33$ ; всего отражений 146846; независимых отражений 21003; *R*<sub>int</sub> 0,0708; *GOOF* 1,014; *R*<sub>1</sub> = 0,0763, *wR*<sub>2</sub> = 0,0967; остаточная электронная плотность 1,23/–1,06 е/Å<sup>3</sup> атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами СРС 107,48(11)–111,52(11)° и 106,5(3)–113,3(3)° и близкими длинами связей Р–С 1,795(3)–1,802(2) Å и 1,787(5)–1,809(6) Å в **1** и **2** соответственно. В центросимметричном анионе  $[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{acetone})_2]^{2-}$  атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы 171,476(9)–176,33(3)°, молекула ацетона занимает аксиальную позицию, координируясь атомом кислорода (Sb···O 2,820(10) Å). Связи Sb–I<sub>мост</sub> (3,0997(12) Å) длиннее Sb–I<sub>терм</sub> (2,7780(8)–2,9553(10) Å). В анионе  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  *транс*-углы ISbI изменяются в интервале 169,612(17)–173,426(19)°, связи Sb–I<sub>терм</sub> (2,8613(13)–2,9609(12) Å) короче Sb–I<sub>мост</sub> (3,0986(12)–3,2760(13) Å). Молекулы сольватного этилцеллозольва образуют димеры посредством водородных связей O(1)···H(2A) 2,11 Å. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1984511 (**1**), № 2157456 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Ключевые слова:* комплекс сурьмы(III), *n*-пентилтрифенилфосфониевый, тетрафенилфосфониевый, катион, ацетон, моноэтиловый эфир этиленгликоля, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

## Введение

Аммониевые и фосфониевые комплексы с биядерными Sb,I-содержащими анионами по данным Кембриджской базы структурных данных (CSD) [1] представлены анионами  $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$  [2–4],  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  [5–14], а также комплексами типа  $[\text{Kat}]_3^+[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-} \cdot \text{L}$ , где L – сольватированные молекулы *N,N*-диметилацетамида или *N,N*-диметилформамида [15] и  $[\text{Kat}]_2^+[\text{Sb}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{3-}$ , где L – координированные с атомами сурьмы донорные молекулы, такие как ацетон [16], бипиридил [17], тетрагидрофуран [18], диметилсульфоксид и диоксан [19]. Ранее было установлено, что взаимодействие эквимольных количеств иодида метилтрифенилфосфония с иодидом сурьмы в ацетоне приводит к образованию сольватного комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_3^+[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot \text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ , а изменение в этой же реакции мольного соотношения реагентов на 3:2 приводило к образованию комплекса с биядерным анионом  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  [8].

В настоящей работе продолжено изучение синтеза, особенностей строения, влияния природы растворителя (ацетона и этилцеллозольва), а также мольного соотношения ионной соли и иодида сурьмы на дизайн ионных Sb, I-содержащих комплексов с фосфониевыми катионами.

### Экспериментальная часть

**ИК-спектр** комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** кристаллов комплексов проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [20]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC [21] OLEX2 [22]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника (U<sub>изо</sub>(H) = 1,2U<sub>экви</sub>(C)). Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1984511 (1), 2157456 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Синтез [n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>] (1).** Смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,18 г (0,39 ммоль) иодида *n*-пентилтрифенилфосфония растворяли в 20 мл ацетона. После испарения растворителя наблюдали образование красно-коричневых кристаллов комплекса **1** с т. разл. 98 °С, выход 64 %. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3049, 2949, 2909, 2880, 2866, 1686, 1437, 1362, 1437, 1362, 1335, 1234, 1111, 993, 821, 785, 736, 723, 687, 532, 507, 493, 453, 440.

**Синтез [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (2).** Смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,28 г (0,60 ммоль) иодида тетрафенилфосфония растворяли в 10 мл этилцеллозольва. После испарения растворителя наблюдали образование коричневых кристаллов комплекса **2** с т. разл. 190 °С, выход 82 %. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3422, 2361, 2344, 1481, 1435, 1107, 995, 754, 721, 687, 527.

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

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> OPI <sub>4</sub> Sb	C <sub>76</sub> H <sub>70</sub> I <sub>9</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>
<i>M</i>	1020,84	2493,83
<i>T</i> , К	293,15	293,15
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,573(4)	10,881(7)
<i>b</i> , Å	13,303(5)	16,549(7)
<i>c</i> , Å	13,569(5)	25,287(12)
α, град.	117,749(16)	109,03(2)
β, град.	95,534(17)	94,67(2)
γ, град.	100,715(14)	98,52(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1622,4(10)	4216(4)
<i>Z</i>	2	2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	2,090	1,965
μ, мм <sup>-1</sup>	4,722	4,034
<i>F</i> (000)	948,0	2332,0
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,22 × 0,13	0,37 × 0,11 × 0,07
Область сбора данных по 2θ, град.	5,84–67,66	5,808–56,858
Интервалы индексов отражений	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –33 ≤ <i>l</i> ≤ 33

# Химия элементоорганических соединений

Окончание табл. 1

Параметр	1	2
Измерено отражений	98254	146846
Независимых отражений	13003	21003
$R_{int}$	0,0285	0,0708
Переменных уточнения	301	840
$GOOF$	1,037	1,014
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0312, wR_2 = 0,0695$	$R_1 = 0,0375, wR_2 = 0,0804$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0438, wR_2 = 0,0745$	$R_1 = 0,0763, wR_2 = 0,0967$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	1,25/-2,06	1,23/-1,06

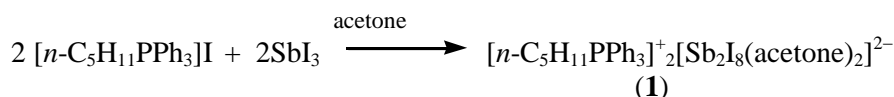
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в соединениях 1 и 2

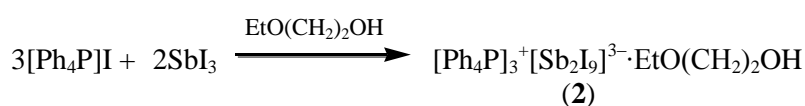
Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
<b>1</b>			
P(1)–C(1)	1,798(2)	C(1)P(1)C(21)	107,48(11)
P(1)–C(11)	1,795(3)	C(21)P(1)C(31)	111,52(11)
P(1)–C(21)	1,796(2)	I(1)Sb(1)I(3a)	176,33(3)
P(1)–C(31)	1,802(2)	I(2)Sb(1)I(3)	171,476(9)
Sb(1)–I(1)	2,8563(9)	I(4)Sb(1)O(1)	171,73(3)
Sb(1)–I(2)	2,9553(10)	I(1)Sb(1)I(2)	95,11(3)
Sb(1)–I(3)	3,0997(12)	I(1)Sb(1)I(3)	91,86(3)
Sb(1)–I(4)	2,7780(8)	I(1)Sb(1)I(4)	93,80(3)
Sb(1)···O(1)	2,820(10)	I(2)Sb(1)I(4)	93,16(3)
		I(3)Sb(1)I(4)	91,25(3)
<b>2</b>			
P(1)–C(1)	1,798(6)	C(1)P(1)C(21)	107,5(3)
P(1)–C(11)	1,797(6)	C(11)P(1)C(31)	110,5(3)
P(1)–C(21)	1,804(6)	C(41)P(2)C(51)	106,5(3)
P(1)–C(31)	1,793(6)	C(41)P(2)C(71)	113,3(3)
P(2)–C(41)	1,787(5)	C(81)P(3)C(91)	108,1(2)
P(2)–C(51)	1,809(6)	C(101)P(3)C(111)	111,7(3)
P(2)–C(61)	1,788(6)	I(1)Sb(1)I(5)	170,564(17)
P(2)–C(71)	1,799(6)	I(2)Sb(1)I(6)	173,426(19)
P(3)–C(81)	1,794(5)	I(3)Sb(1)I(4)	170,473(17)
P(3)–C(91)	1,792(5)	I(4)Sb(2)I(9)	170,802(17)
P(3)–C(101)	1,800(6)	I(5)Sb(2)I(7)	169,612(17)
P(3)–C(111)	1,795(5)	I(6)Sb(2)I(8)	172,000(17)
Sb(1)–I(1)	2,8613(13)	I(1)Sb(1)I(4)	94,04(5)
Sb(1)–I(2)	2,9609(12)	I(1)Sb(1)I(6)	89,51(3)
Sb(1)–I(3)	2,8883(16)	I(3)Sb(1)I(5)	96,29(5)
Sb(1)–I(4)	3,2255(17)	I(3)Sb(1)I(6)	90,00(4)
Sb(1)–I(5)	3,2249(13)	I(4)Sb(1)I(5)	78,18(4)
Sb(1)–I(6)	3,0986(12)	I(5)Sb(1)I(6)	84,12(4)
Sb(2)–I(4)	3,1128(13)	I(4)Sb(2)I(5)	80,29(4)
Sb(2)–I(5)	3,1953(15)	I(4)Sb(2)I(7)	91,75(4)
Sb(2)–I(6)	3,2760(13)	I(4)Sb(2)I(8)	91,73(3)
Sb(2)–I(7)	2,9118(15)	I(5)Sb(2)I(8)	94,33(4)
Sb(2)–I(8)	2,8805(15)	I(5)Sb(2)I(9)	91,58(5)
Sb(2)–I(9)	2,9362(13)	I(1)Sb(1)I(3)	90,66(5)
		I(2)Sb(1)I(3)	95,56(4)
		I(7)Sb(2)I(8)	92,56(4)
		I(7)Sb(2)I(9)	95,79(4)

### Обсуждение результатов

Для синтеза ионных комплексов со Sb, I-содержащими анионами смесь иодидов фосфония и сурьмы растворяли в ацетоне или этилцеллозольве с последующим медленным испарением растворителя. Смешение эквимольных количеств иодидов *n*-пентилтрифенилфосфония и сурьмы приводило к образованию, после удаления растворителя, бис(ацетано)-( $\mu_2$ -иодо)трииодоантимоната *n*-пентилтрифенилфосфония [*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>:



Растворение иодидов тетрафенилфосфония и сурьмы (3:2 мольн.) в этилцеллозольве привело после испарения растворителя к образованию комплекса *трис*( $\mu_2$ -иодо)гексаиододиантимоната тетрафенилфосфония [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub><sup>+</sup>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, содержащего сольватную молекулу этилцеллозольва:



Соединения **1** и **2** – кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха.

Полученные комплексы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и РСА. Установлено, что полоса поглощения при 1715 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы в ИК-спектре чистого ацетона, в спектре комплекса **1** сдвигается в более низкочастотную область 1686 см<sup>-1</sup>. Данное смещение полосы указывает на тип координации ацетона в анионе через атом кислорода карбонильной группы, когда в результате образования координационной связи атома кислорода ацетона с атомом сурьмы происходит ослабление связи С=О. В спектре комплекса **2** наблюдается широкая полоса при 3422 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями связи О–Н в сольватной молекуле этилцеллозольва. Интенсивные полосы поглощения в областях 1437 и 993, а также 1435 и 995 см<sup>-1</sup> в комплексах **1** и **2** характеризуют валентные колебания связей Р–С<sub>Ph</sub> [23].

По данным РСА, кристаллы комплексов **1** и **2** состоят из тетраэдрических катионов *n*-пентилтрифенил- и тетрафенилфосфония, и биядерных анионов [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (рис. 1, 2).

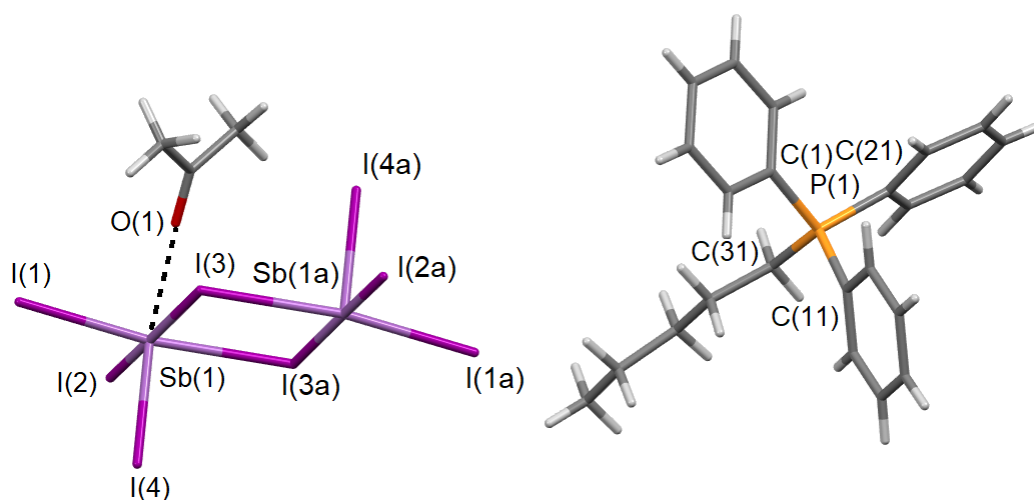


Рис. 1. Строение комплекса **1**

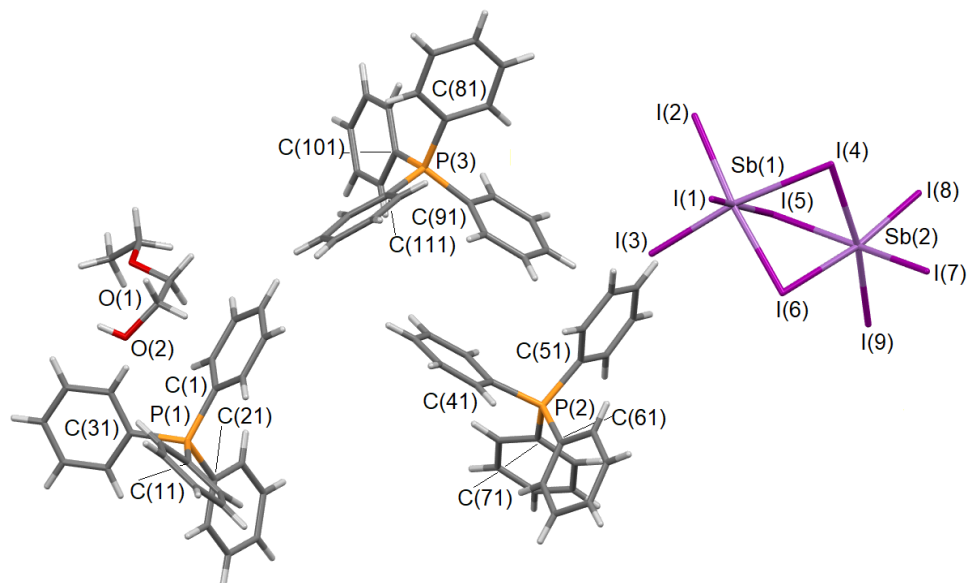


Рис. 2. Строение комплекса 2

Атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию, в комплексе **2** присутствуют три типа кристаллографически независимых катионов. Валентные углы СРС изменяются в интервалах 107,48(11)–111,52(11)° в структуре **1** и 106,5(3)–113,3(3)° в структуре **2**. Связь Р–С<sub>Пентил</sub> (1,802(2) Å) в структуре **1** практически совпадает с длинами связей Р–С<sub>Ph</sub> [1,795(3)–1,798(2) Å], в тетрафенилфосфониевых катионах комплекса **2** длины связей Р–С<sub>Ph</sub> изменяются в интервале 1,787(5)–1,809(6) Å.

В centrosymmetric анионах [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, в экваториальной плоскости расположены атомы иода, а аксиальные позиции занимают атом иода и атом кислорода молекулы ацетона. Длина связи Sb...O (2,820(10) Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,05 Å) [24], но меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,58 Å) [25], *транс*-углы I(2)Sb(1)I(3), I(1)Sb(1)I(3a), I(4)Sb(1)O(1) составляют 171,476(9)°, 176,33(3)° и 171,73(3)° соответственно. Фрагменты [SbI<sub>4</sub>·acetone] димеризуются посредством двух μ<sub>2</sub>-мостиковых атомов иода. Расстояния Sb–I<sub>мост</sub> (3,0997(12) Å) больше Sb–I<sub>терм</sub> (2,7780(8)–2,9553(10) Å). Молекулы ацетона помимо координации на атом сурьмы образуют контакт H<sub>Me</sub>...I<sub>терм</sub> с соседним анионом, что приводит к формированию 1D-цепи, в которой анионы [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> чередуются с молекулами ацетона (рис. 3). Длина контакта H<sub>Me</sub>...I<sub>терм</sub> (3,09 Å) в цепи близка к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода и водорода (3,08 Å) [25].

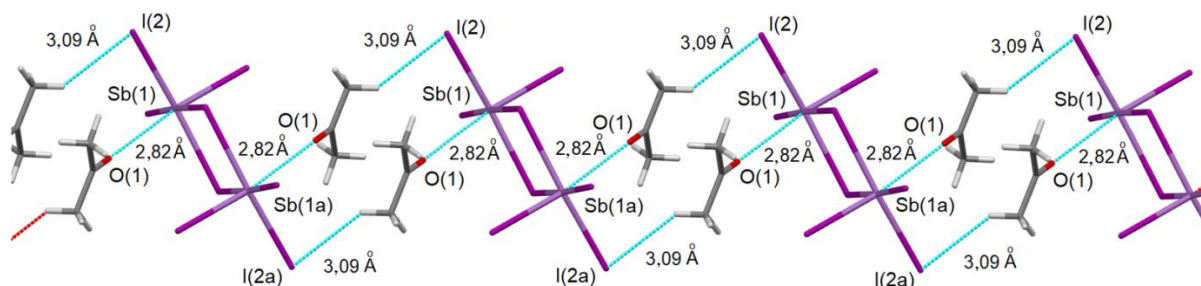


Рис. 3. Система контактов между анионами и молекулами ацетона в **1** (проекция вдоль кристаллографической оси а)

В биядерных анионах [Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию (*транс*-углы ISbI 169,612(17)–173,426(19)°), концевые фрагменты SbI<sub>3</sub> (Sb–I<sub>терм</sub> 2,8613(13)–2,9609(12) Å) находятся в заслоненной конформации и связаны между собой тремя μ<sub>2</sub>-мостиковыми атомами иода (Sb–I<sub>мост</sub> 3,0986(12)–3,2760(13) Å). Структурная организация в кристалле **2** сформирована многочисленными межкатионными контактами С–H...I–Sb 3,08–3,17 Å меж-

ду катионами и анионами. Молекулы сольватного этилцеллозолява не образуют контактов с ионами, однако соединяются в димеры посредством водородных связей O(1)···H(2A) 2,11 Å (рис. 4) при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода (2,62 Å). Подобная димеризация этилцеллозолява наблюдается и в других структурно охарактеризованных комплексах, содержащих сольватные молекулы этилцеллозолява. Однако в структурно охарактеризованных фосфониевом и стибониевом комплексах [*p*-Tol<sub>4</sub>E]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH E = P, Sb подобные контакты менее прочные и равны 2,27–2,33 Å и 2,62 Å [26].

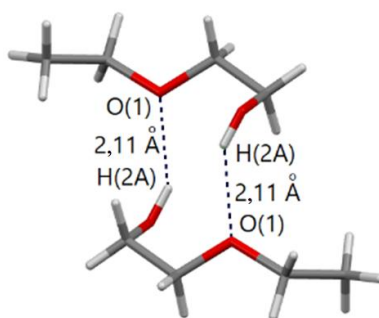


Рис. 4. Димеризация молекул этилцеллозолява в 2

### Вывод

Взаимодействием иодидов фосфония и трииодида сурьмы в ацетоне или этилцеллозоляве получены ионные комплексы сурьмы с биядерными анионами [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.

### Список источников

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2022. (deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).
2. Синтез, кристаллическая структура и спектральнолюминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) с 6-метилхинолином / Б.В. Буквешкий, Т.В. Сторожук, А.Г. Мирочник и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 1. С. 47–54.
3. Influences of *cis*-, *trans*-1,2-cyclohexanediamine configurations on iodoantimonate organic-inorganic hybrid isomers / Z.-W. Liang, H.-R. Chen, H. Yu et al. // Chin. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 35, № 2. P. 337–342. DOI: 10.11862/CJIC.2019.027.
4. Band gap-tunable, chiral hybrid metal halides displaying second-harmonic generation / N. Dehnhardt, M. Axt, J. Zimmermann et al. // Chem. Mater. 2020. Vol. 32, № 11. P. 4801–4807. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01605.
5. Structure–property relationships in hybrid (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] and (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] isomorphs / M. Węclawik, A. Gaḡor, R. Jakubas et al. // Inorg. Chem. Front. 2016. Vol. 3. P. 1306–1316. DOI: 10.1039/C6QI00260A.
6. Ahmed A., Blachnik R., Reuter H. Crystal structure of the low temperature modification of tris(ethylmethylphenylammonium) nanoiododiantimonate(III), [EtMe<sub>2</sub>PhN]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]. Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2000. Vol. 215. P. 253–254. DOI: 10.1515/ncrs-2000-0230.
7. (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> and (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: ferroelastic lead-free hybrid perovskite-like materials as potential semiconducting absorbers / P. Szklarz, R. Jakubas, W. Medycki et al. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 1850–1860. DOI: 10.1039/D1DT03455C.
8. Синтез и строение иодидных комплексов сурьмы: [Ph<sub>3</sub>MeP]<sup>+</sup><sub>2</sub>[SbI<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [Ph<sub>3</sub>MeP]<sup>+</sup><sub>3</sub>[Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>]<sup>3-</sup>·Me<sub>2</sub>C=O, [Ph<sub>3</sub>MeP]<sup>+</sup><sub>3</sub>[Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> и [Ph<sub>3</sub>MeP]<sup>+</sup><sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1334–1341.
9. Narrow band gap and high mobility of lead-free perovskite single crystal Sn-doped MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> / D. Ju, X. Jiang, H. Xiao et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. P. 20753–20759. DOI: 10.1039/C8TA08315K.
10. Синтез и строение комплексов сурьмы [Me<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup><sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> и [Ph<sub>3</sub>PrP]<sup>+</sup><sub>3</sub>[Sb<sub>3</sub>I<sub>12</sub>]<sup>3-</sup>·MeCN / В.В. Шарутин, В.С. Сенчури, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 25–30.

11. Реакции комплексообразования иодидов тетраорганилфосфония (-аммония) с триодидом сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 15–24.
12. Structure, phase transitions and molecular dynamics of  $[C(NH_2)_3]_3[M_2I_9]$ ,  $M = Sb, Bi$  / P. Szklarz, A. Pietraszko, R. Jakubas et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 255221–255233. DOI: 10.1088/0953-8984/20/25/255221.
13. Synthesis and characterization of new organic–inorganic hybrid compounds based on Sb, with a perovskite like structure / G.C. Anyfantis, N.-M. Ganotopoulos, A. Savvidou et al. // Polyhedron. 2018. Vol. 151, № 1. P. 299–305. DOI: 10.1016/j.poly.2018.05.024.
14.  $[NH_2CHNH_2]_3Sb_2I_9$ : a lead-free and low-toxicity organic–inorganic hybrid ferroelectric based on antimony(III) as a potential semiconducting absorber / P. Szklarz, R. Jakubas, A. Gaġor et al. // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7. P. 1780–1789. DOI: 10.1039/D0QI00137F.
15. Designing a new family of oxonium-cation based structurally diverse organic–inorganic hybrid iodoantimonate crystals / S. Parmar, S. Pal, A. Biswas et al. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. P. 7562–7565. DOI: 10.1039/C9CC03485D.
16. Синтез и кристаллическая структура комплекса сурьмы  $[Ph_3BuP]_2^+[Sb_2I_8 \cdot 2Me_2C=O]^{2-}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17, № 5. С. 29–31.
17. 4,4'-Bipyridyl adduct of an iodo-antimonate anion linked by a 4,4'-bipyridinium cation / J.P.H. Charmant, N.C. Norman, A.G. Orpen et al. // Acta Cryst. 2003. Vol. E59. P. m997–m999. DOI: 10.1107/S1600536803022347.
18. Синтез и строение комплекса сурьмы  $[Ph_3BuP]_2^+[Sb_2I_8 \cdot C_4H_8O]^{2-}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 41–43.
19. Синтез и строение комплексов сурьмы  $[Ph_3AmP]_2^+[Sb_2I_8 \cdot 2dmso]^{2-}$ ,  $[Ph_3PrP]_2^+[Sb_2I_8 \cdot C_4H_8O_2]^{2-}$  и  $[(HOCH_2CH_2)_3NH]_4^+[Sb_4I_{16}]^{4-}$  / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 2. С. 235–242.
20. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. data collection and processing software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
21. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341.
23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
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. Vol. 113, iss. 19. P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
26. Synthesis and structure of bismuth complexes  $[pTol_4E]_3[Bi_3I_{12}]^{3-} \cdot HOCH_2CH_2OC_2H_5$   $E=P, Sb$  / V.V. Sharutin, O.K. Sharutina, V.S. Senchurin et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. Т. 7, № 4. С. 44–51. DOI: 10.14529/chem150406.

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

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sharutin50@mail.ru

**Бежин Владислав Константинович** – студент химического факультета, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: pek589@gmail.com

*Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.*

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ANTIMONY COMPLEXES [*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>] AND [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH

V.S. Senchurin, senchurinvs@susu.ru

V.V. Sharutin, sharutin50@mail.ru

V.K. Bezhin, pek589@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of antimony iodide with *n*-pentyltriphenylphosphonium iodide (1:1 mol.) in acetone and tetraphenylphosphonium iodide (3:2 mol.) in ethylene glycol monoethyl ether (ethyl cellosolve) has been used to synthesize ionic complexes [*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>] and [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH. According to the X-ray analysis data obtained on an automatic diffractometer D8 Quest Bruker (MoK<sub>α</sub>-radiation, λ = 0.71073 Å, graphite monochromator) at 293 K, of crystals **1** [C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>OPI<sub>4</sub>Sb, *M* 1020.84, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.573(4) Å, *b* = 13.303(5) Å, *c* = 13.569(5) Å, α = 117.749(16) degrees, β = 95.534(17) degrees, γ = 100.715(14) degrees; *V* = 1622.4(10) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.32 × 0.22 × 0.13 mm; intervals of reflection indexes are -16 ≤ *h* ≤ 16, -20 ≤ *k* ≤ 20, -21 ≤ *l* ≤ 21; total reflections 98254; independent reflections 13003; *R*<sub>int</sub> 0.0285; GOOF 1.037; *R*<sub>1</sub> = 0.0438, *wR*<sub>2</sub> = 0.0745; residual electron density 1.25/-2.06 e/Å<sup>3</sup>] and **2** [C<sub>76</sub>H<sub>70</sub>I<sub>9</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, *M* 2493.83, the triclinic syngony, the symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 10.881(7) Å, *b* = 16.549(7) Å, *c* = 25.287(12) Å, α = 109.03(2) degrees, β = 94.67(2) degrees, γ = 98.52(3) degrees; *V* = 4216(4) Å<sup>3</sup>; the crystal size is 0.37 × 0.11 × 0.07 mm; intervals of reflection indexes are -14 ≤ *h* ≤ 14, -22 ≤ *k* ≤ 22, -33 ≤ *l* ≤ 33; total reflections 146846; independent reflections 21003; *R*<sub>int</sub> 0.0708; GOOF 1.014; *R*<sub>1</sub> = 0.0763, *wR*<sub>2</sub> = 0.0967; residual electron density 1.23/-1.06 e/Å<sup>3</sup>], the phosphorus atoms in cations have a slightly distorted tetrahedral coordination with the CPC bond angles 107.48(11)–111.52(11) and 106.5(3)–113.3(3) degrees and similar P–C bond lengths 1.795(3)–1.802(2) Å and 1.787(5)–1.809(6) Å in **1** and **2**, respectively. In the centrosymmetric [Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> anion, the antimony atoms have a distorted octahedral coordination (*trans*-angles 171.476(9)–176.33(3) degrees, the acetone molecule occupies an axial position being coordinated by the oxygen atom (Sb···O 2.820(10) Å). The Sb–I<sub>b</sub> bonds (3.0997(12) Å) are longer than Sb–I<sub>term</sub>: 2.7780(8)–2.9553(10) Å. In the [Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> anion *trans*-ISbI angles vary in the range 169.612(17)–173.426(19) degrees, Sb–I<sub>term</sub> bonds 2.8613(13)–2.9609(12) Å are shorter than Sb–I<sub>b</sub>: 3.0986(12)–3.2760(13) Å. Solvate ethyl cellosolve molecules form dimers via hydrogen bonds O(1)···H(2A) 2.11 Å. Complete tables of coordinates of atoms, bond lengths and valence angles for structures **1** and **2** are deposited at the Cambridge Structural Data Bank (no. 1984511 (**1**), 2157456 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Keywords:** antimony(III) complex, *n*-pentyltriphenylphosphonium, tetraphenylphosphonium, cation, acetone, ethylene glycol monoethyl ether, synthesis, structure, X-ray analysis

Received 14 November 2022

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Бежин В.К. Синтез и строение комплексов сурьмы [*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>] и [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 58–65. DOI: 10.14529/chem230106

### FOR CITATION

Senchurin V.S., Sharutin V.V., Bezhin V.K. Synthesis and structure of antimony complexes [*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>8</sub>(acetone)<sub>2</sub>] and [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·EtO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(1):58–65. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230106