

**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, к.х.н.,
с.н.с. кафедры МиФХМ ЮУрГУ
_____ Д.А. Жеребцов
«__» _____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К.Шарутина
«__» _____ 2020 г.

**КОМПЛЕКСЫ С SB,I-СОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ.
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2020.306-03-004. ВКР**

Руководитель, д.х.н.,
доц. кафедры «ТиПХ»:
_____ В.С.Сенчурин
_____ 2020 г.

Автор
студент группы ЕТ-431:
_____ А.А. Титаренко
_____ 2020 г.

Нормоконтролер, к.х.н., доц.
_____ О.Н. Груба
_____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Титаренко А.А. Комплексы с Sb,I-содержащими анионами. Синтез и строение. – Челябинск: ЮУрГУ. ЕТ–431, 46 с., 37 ил., 1 табл., библиогр. список – 36 наим., 2 прил.

Комплексы с Sb,I-содержащими анионами, комплексы сурьмы(III) с аммониевыми, фосфониевыми и стибониевыми катионами, иодид амилтрифенилфосфония, иодид тетратолилфосфония.

Объектом исследования являются комплексные соединения с Sb,I-содержащими анионами.

Цель работы – синтез и установление строения аммониевых, фосфониевых и стибониевых комплексных соединений с Sb,I-содержащими анионами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) взаимодействие иодидов аммония, фосфония и стибония с иодидом сурьмы(III) в различных мольных соотношениях и различных растворителях;
- 2) выявить влияние различных факторов: мольного соотношения и растворителя, которые влияют на дизайн аниона;
- 3) установить строение полученных в процессе синтеза комплексных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Область применения – полученные результаты исследования могут применяться для дальнейшей разработки методов синтеза комплексных соединений с Sb,I-содержащими анионами, являющихся соединениями для дальнейшего элементарного синтеза.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Синтез и строение комплексов с Sb,I-содержащими анионами.....	8
1.1.1 Комплексы с моноядерными анионами.....	8
1.1.2 Комплексы с биядерными анионами.....	10
1.1.3 Комплексы с олигоядерными анионами.....	13
1.1.4 Комплексы с полиядерными анионами.....	20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	38
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	39
ABSTRACT.....	40
ПРИЛОЖЕНИЯ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	43
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	46

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к ионным комплексам с Sb, Hal-содержащими анионами обусловлен некоторыми практически полезными физическими свойствами, в частности оптическими, обуславливающими перспективы использования таких комплексов в качестве современных материалов, также возможность применения комплексов в качестве селективных катализаторов тонкого органического синтеза. Также, некоторые комплексные соединения с Sb-содержащими анионами способны проявлять фото-, термо-, сольвохромизм и люминесценцию [1].

Вопросы синтеза и строения таких соединений рассматривались во многих работах, однако эти сведения не были систематизированы.

Целью данной работы является синтез и установление строения аммониевых, фосфониевых и стибониевых комплексных соединений с Sb, I-содержащими анионами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) взаимодействие иодидов аммония, фосфония и стибония с иодидом сурьмы(III) в различных мольных соотношениях и различных растворителях;
- 2) выявить влияние различных факторов: мольного соотношения и растворителя, которые влияют на дизайн аниона;
- 3) установить строение полученных в процессе синтеза комплексных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез и строение комплексов с Sb,I-содержащими анионами

К настоящему времени структурно охарактеризовано большое число комплексов с Sb,I-содержащими анионами. Связь Sb–I в комплексах относительно слабополярная, поэтому октаэдры имеют склонность к искажениям.

В зависимости от числа атомов сурьмы в анионе комплексы можно классифицировать на моно-, би-, олиго- и полиядерные. В пределах каждого типа анионы отличаются количеством атомов иода и структурой.

В настоящее время можно выделить несколько методов синтеза комплексов с Sb,I содержащими анионами: взаимодействие иодида какого-либо катиона с иодидом сурьмы(III), взаимодействие соли какого-либо катиона или соответствующего основания с иодоводородом и иодидом сурьмы(III). Кроме этого существуют некоторые частные методы синтеза с использованием различных реагентов и методик.

1.1.1 Комплексы с моноядерными анионами

В литературе описано небольшое количество комплексов сурьмы с моноядерными анионами среди которых можно выделить анионы нескольких структурных типов: $[\text{SbI}_5]^{2-}$ [2], $[\text{SbI}_6]^{3-}$ [3], $[\text{SbI}_4(\text{L})_2]^-$ [4] (L – молекула органического лиганда).

Анион $[\text{SbI}_5]^{2-}$ с координацией тетрагональной пирамиды описан в работе [2]. Комплекс с данным анионом получен при реакции иодида тетраметилфосфония и иодида сурьмы(III) в среде ацетона. Длина аксиальной связи Sb–I составляет 2,779(11) Å, тогда как длины экваториальных связей лежат в интервале 3,0022(1)–3,0030(1) Å. Каждый анион взаимодействует с соседним анионом через связь Sb···I (3,462(13) Å). Строение аниона представлено на рисунке 1.1.

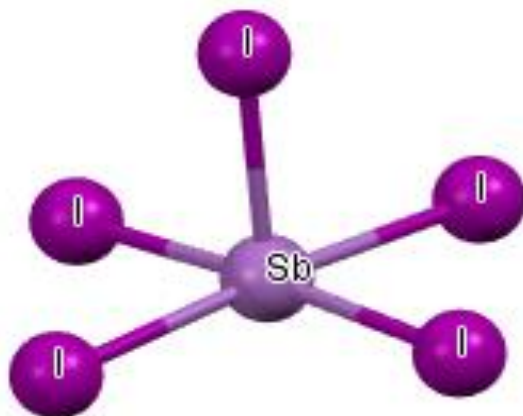


Рисунок 1.1 – Строение тетрагонально-пирамидального аниона $[\text{SbI}_5]^{2-}$

Анион $[\text{SbI}_6]^{3-}$ с координацией тетрагональной бипирамиды описан в работе [3]. Строение аниона представлено на рисунке 1.2.

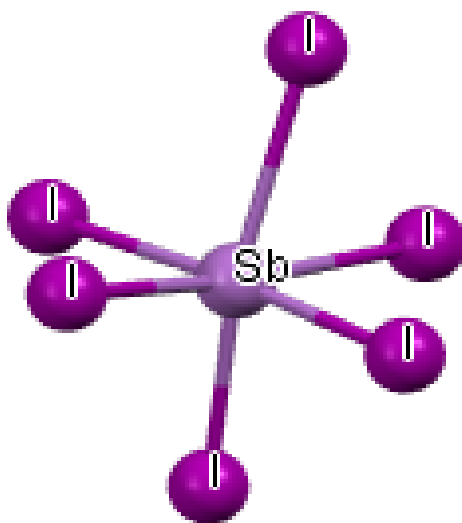


Рисунок 1.2 – Строение аниона $[\text{SbI}_6]^{3-}$

Длины аксиальных связей $\text{Sb}-\text{I}$ лежат в интервале $2,915(5)-3,220(8) \text{ \AA}$, тогда как длины экваториальных связей находятся в интервале $2,851(10)-3,274 \text{ \AA}$.

Анионы с органическими лигандами имеют искаженную координацию. Анион с двумя бидентантными органическими лигандами $[\text{SbI}_4(\text{L})_2]^-$ описан в работе [4]. Комплекс был получен при взаимодействии иодида сурьмы и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в среде тетрагидрофурана. Катион $[\text{H}(\text{py})_2]^+$ содержит протонированный пиридин который является водородом, связанным со вторым

пиридином. Анион принимает структуру, в которой центр сурьмы примерно октаэдрически координирован атомами йода и двумя атомами фосфора лиганда. Угол PSbP в анионе составляет $78,58(13)^\circ$, аксиальный угол ISbI $170,47(4)^\circ$, угол между экваториальными атомами иода $123,93(4)^\circ$. Строение аниона представлено на рисунке 1.3.

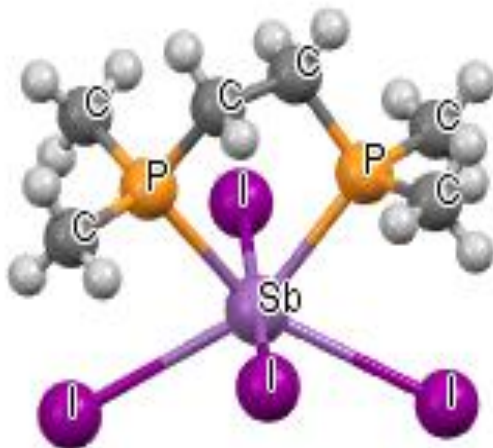


Рисунок 1.3 – Строение аниона $[\text{SbI}_4(\text{L})_2]^-$

1.1.2 Комплексы с биядерными анионами

Структурно охарактеризованы комплексы с анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-}$ [5,6], $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ [7 – 9], $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ [10] и содержащие координированные лиганды отличные от иода $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2\text{I}_6]^{2-}$ [11].

Анионы построены из двух фрагментов, в которых атомы сурьмы соединены между собой двумя, в случае $[\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-}$ и $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, или тремя, в случае $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$, μ_2 -мостиковыми атомами иода.

Анион $[\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-}$, построен из двух фрагментов, связанных между собой μ_2 -мостиковыми атомами иода. Атом сурьмы имеет квадратно-пирамидальную координацию. Аксиальные атомы иода расположены в *транс*-положении относительно друг друга.

Длины мостиковых связей Sb–I находятся в интервале $3,249(2)$ – $3,353(2)$ Å. Тогда как длины терминальных экваториальных и аксиальных связей Sb–I соответственно равны $2,861(2)$ – $2,872(2)$ Å и $2,757$ – $2,770(1)$ Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.4. Синтез комплексов с подобным ионом описан в литературе [5, 6].

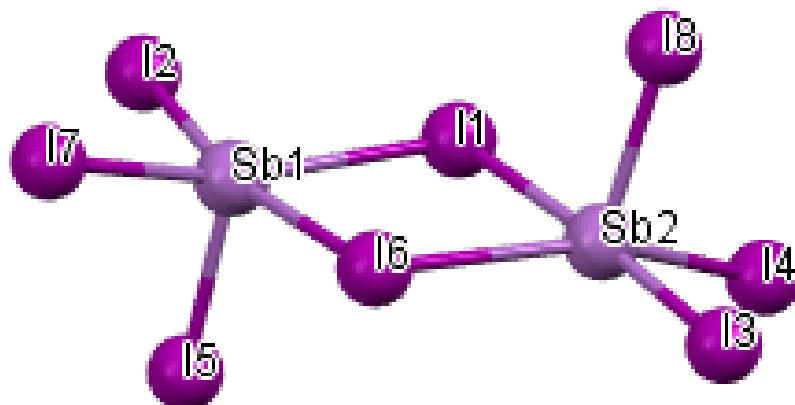


Рисунок 1.4 – Строение комплекса $[\text{Sb}_2\text{I}_8]^{2-}$

Анион $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$, описан в работах [7 – 9]. Данный анион построен из двух фрагментов $\{\text{SbI}_6\}$ соединенных между собой тремя μ_2 -мостиковыми атомами иода. Атомы сурьмы в анионе имеют искаженную октаэдрическую координацию. Длины мостиковых связей лежат в интервале 3,191(3)–3,375(3) Å. Длины терминальных экваториальных связей Sb–I соответственно равны 2,829(2) Å и 2,889(1) Å. Аксиальные углы ISbI составляют 169,9(1)–174,2(1)°. В свою очередь углы между терминальными (концевыми) и мостиковыми связями $\text{I}_\text{к}\text{--Sb--I}_\text{м}$ меняются в интервале 81,96(1)–95,88(1)°; углы между терминальными связями $\text{I}_\text{к}\text{--Sb--I}_\text{к}$ колеблются от 90,78(1) до 95,55(1)°. Строение аниона показано на рисунке 1.5.

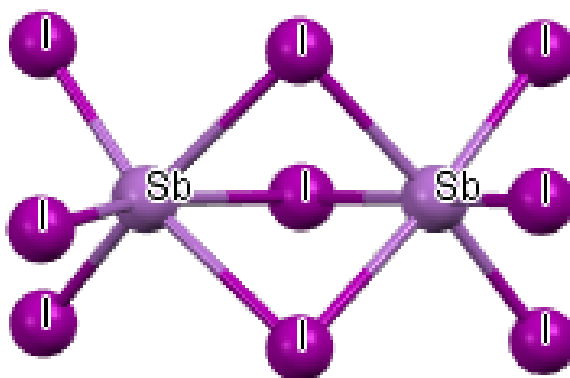


Рисунок 1.5 – Строение аниона $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$

Комплексы с анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ получены при взаимодействии иодида триметиламмония с иодидом сурьмы(III) в ацетоне [7] и при взаимодействии соли фосфония с эквимольным количеством иодида сурьмы в ацетоне [8].

Буквецким с сотрудниками [10] синтезированы комплексы с Sb, Hal содержащими анионами: $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ и $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$. Система водородных связей $\text{N-H}\dots\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$) выделяет элементарные структурные фрагменты, которые посредством Ван-Дер-Ваальсова взаимодействия укладываются в трехмерное построение. Особенностью строения комплексов является то, что катионы $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NH})^+$ связаны посредством N-H водородных связей и формируют бесконечные линейные цепочки, ориентированные вдоль кристаллографической оси c . Анион $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ получен при взаимодействии иодида сурьмы(III) с 6-метилхинолином (схема 1.1). Атомы сурьмы имеют октаэдрическое окружение из двух мостиковых и четырех терминальных атомов иода. Данный анион построен из двух фрагментов $\{\text{SbI}_4\}$, соединенных посредством двух μ_2 -мостиковых атомов иода. Расстояния Sb-I_m 3,253(2)–3,264(2) Å больше длин связей Sb-I_t 2,872–3,016 Å. Строение аниона показано на рисунке 1.6.

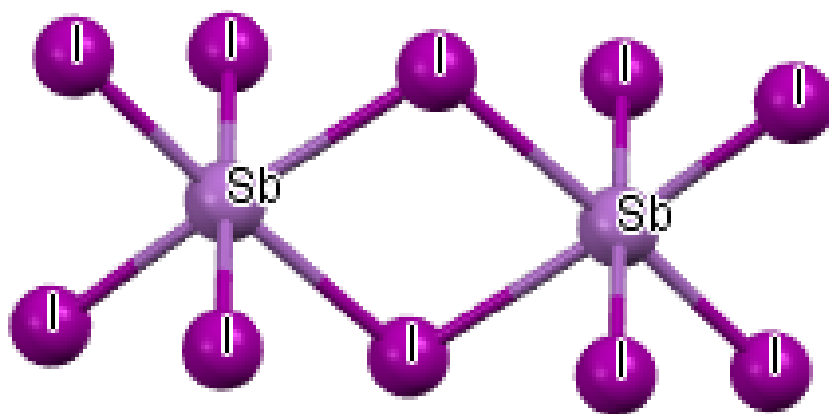
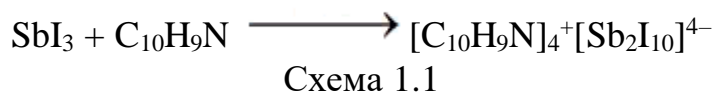


Рисунок 1.6 – Строение аниона $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$

Анион $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2\text{I}_6]^{2-}$ получен при взаимодействии иодидов PhSbI_2 и Me_4SbI в смеси этанола с ацетоном (1 : 1), кристаллы были получены в виде желтых игл [11]. Атомы сурьмы в анионе имеют тетраэдрическую координацию. Атомы сурьмы фрагментов соединены между собой двумя μ_2 -мостиковыми атомами сурьмы. Аксиальные фенильные группы расположены в *цис*-положении. Длины мостиковых связей Sb-I лежат в интервале 3,269(9)–3,321(10) Å. Длины терминальных экваториальных и аксиальных связей Sb-I соответственно равны 2,844(2)–2,852(2) Å и 2,174(1) Å. Строение аниона с некоординированными молекулами фенильного кольца представлены на рисунке 1.7.

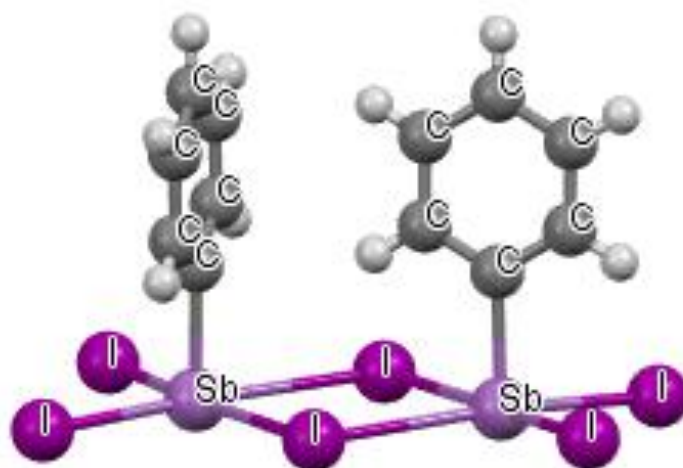


Рисунок 1.7 – Строение аниона $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2\text{I}_6]^{2-}$

1.1.3 Комплексы с олигодерными анионами

Комплексы с олигодерными анионами имеют разнообразное строение, среди которых можно выделить трехъядерные, тетра-, пента-, гекса- и октаядерные анионы, которые отличаются друг от друга как количеством атомов сурьмы, так и строением.

Анион $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ представлен двумя изомерами: *цис*- $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ и *транс*- $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$. Синтез комплекса с *цис*- $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ описан в работе [12]. Соединение было получено взаимодействием эквимолярных количеств иодида метилтрифенилфосфония и иодида сурьмы в ацетоне с выходом 87% (схема 1.2). Атомы сурьмы в анионе имеют искаженную октаэдрическую координацию, длины терминальных связей $\text{Sb}-\text{I}_T$ составляют 2,812(3)–2,849(3) Å, мостиковых $\text{Sb}-\mu_2-\text{I}$ 2,939(3)–3,096(3) Å и $\text{Sb}-\mu_3-\text{I}$ 3,260(3)–3,370(3) Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.8.

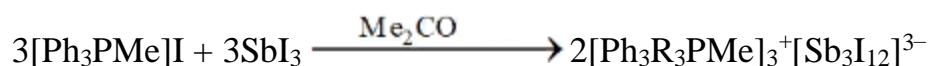


Схема 1.2

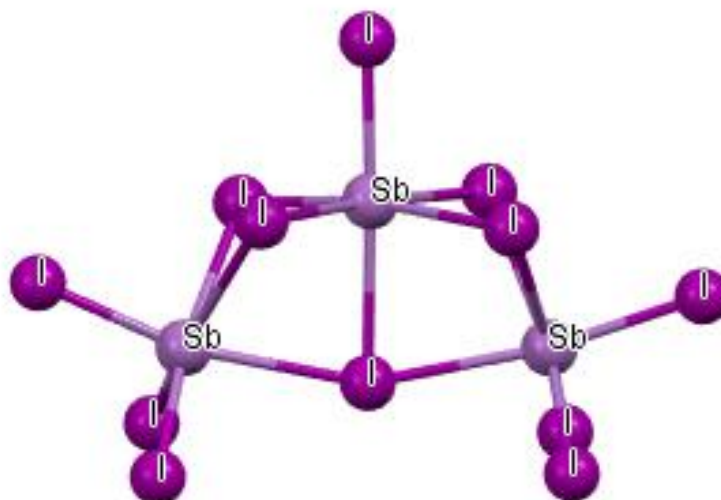


Рисунок 1.8 – Строение *цис*-[Sb₃I₁₂]³⁻ аниона

Комплекс с *транс*-[Sb₃I₁₂]³⁻ анионом описан в работе [13]. К раствору иодида калия и иодида сурьмы(III) в 20 мл ацетонитрила медленно по каплям добавляют 15-краун-5, образуются оранжевые кристаллы (схема 1.3). Анион имеет линейное строение. Атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, соединены между собой посредством μ_2 -мостиковых атомов иода. Длины терминальных связей Sb–I_т составляют 2,806(10)–2,842(10) Å, мостиковых Sb– μ_2 -I 3,025(10)–3,342(11) Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.9.

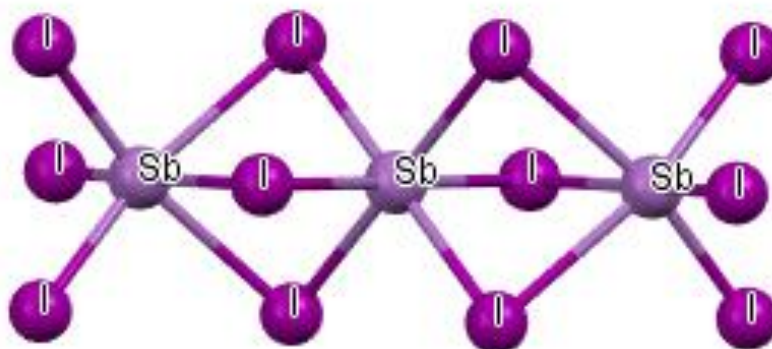
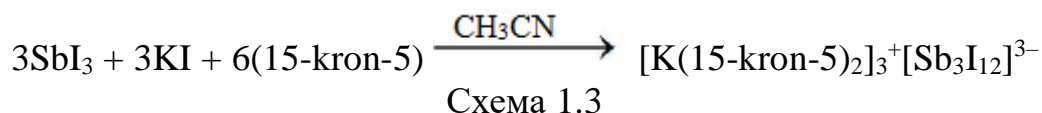


Рисунок 1.9 – Строение *транс*-[Sb₃I₁₂]³⁻ аниона.

Анионы [Sb₄I₁₆]⁴⁻ были описаны в работах [14, 15]. Комплексы были синтезированы получены путем взаимодействия хлорида сурьмы(III),

1,4-дизабициклооктана, иодоводородной кислоты и воды [14], также солей тетрафенилстибония с иодидом сурьмы(III) в ацетоне [15]. Анион данного типа состоит из фрагментов $\{Sb_2I_8\}$, которые соединены μ_2 - и μ_3 -мостиковыми атомами иода. μ_3 -I находятся в *транс*-положении относительно терминальных атомов иода. Длины терминальной связи $Sb-I_T$ лежат в интервале 2,838(17)–2,865(15) Å, мостиковых $Sb-\mu_2-I$ 3,259(17) Å и $Sb-\mu_3-I$ 3,289(17) Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.10.

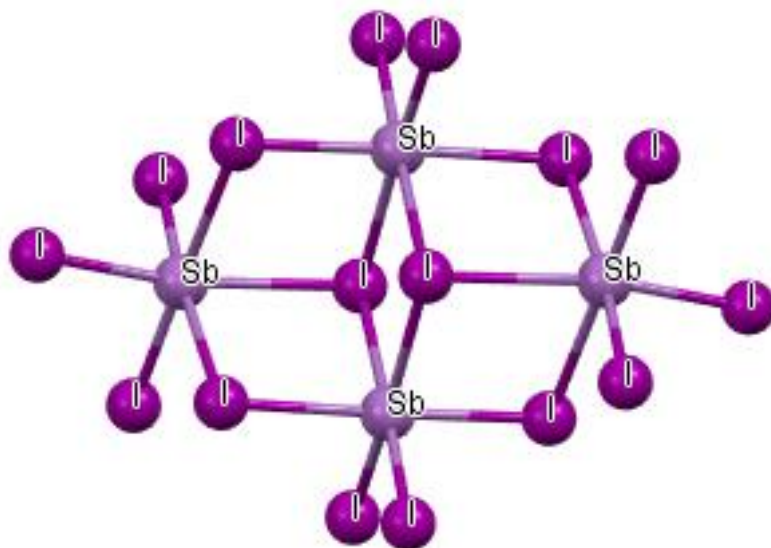
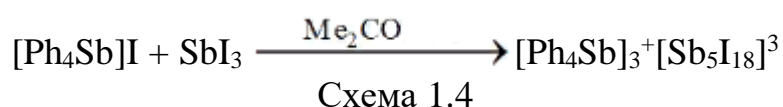


Рисунок 1.10 – Строение аниона $[Sb_4I_{16}]^{4-}$

Анионы $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ были получены двух видов: линейные $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ [16] и с μ_2 -мостиковыми атомами иода $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ [17]. Комплекс линейного строения $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ был получен взаимодействием иодида тетрафенилстибония с триоидом сурьмы в ацетоне [16] (схема 1.4). Анион имеет линейное строение, содержит μ_2 -мостиковые атомы иода, длины терминальной связи $Sb-I_T$ 2,764(8)–2,786(8) Å, мостиковых связей $Sb-I_M$ 3,028(12)–3,164(10) Å. Строение $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ представлено на рисунке 1.11. Анион иного строения показан на рисунке 1.12. Длины терминальной связи $Sb-I_T$ 2,721(8)–3,027(10) Å короче мостиковых связей $Sb-I_M$ 3,418 Å.



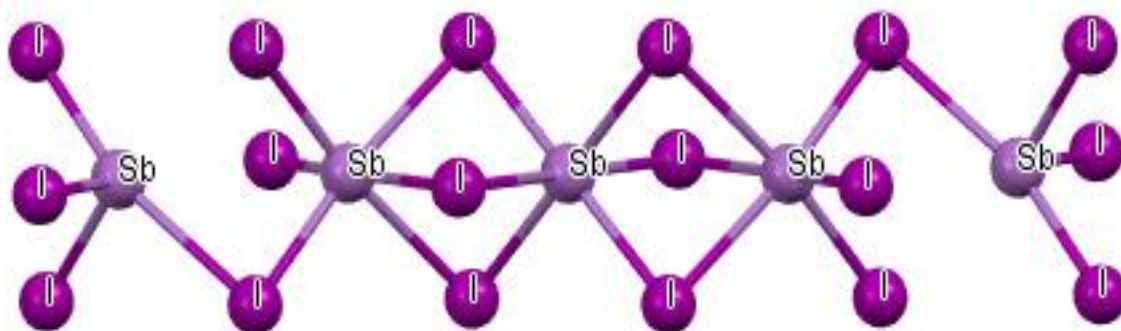


Рисунок 1.11 – Строение линейного аниона $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$

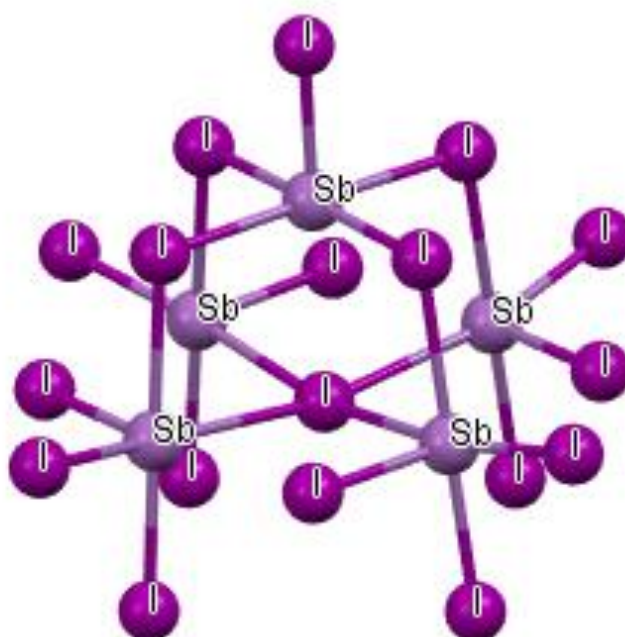


Рисунок 1.12 – Строение аниона $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$

Гексаядерные анионы, описываемые формулой $[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ представлены тремя изомерами, структуры которых приведены на рисунках 1.13 – 1.15.

Изомер $[\alpha\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ в настоящее время получен только в составе комплекса с бензилтриэтиламмонийным катионом $[\text{PhCH}_2\text{NEt}_3]_4[\text{Sb}_6\text{I}_{22}]$ (схема 1.5) [18]. Длины терминальной связи $\text{Sb}-\text{I}_\text{T}$ 2,762(8)–2,806(10) Å короче мостиковых $\text{Sb}-\mu_3-\text{I}_\text{M}$ 3,007(8)–3,424(9) Å (рис.1.15). Изомер $[\beta\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ описан в работе [19]. По данным РСА терминальные длины связи $\text{Sb}-\text{I}_\text{T}$ лежат в диапазоне 2,755(12)–2,811(12) Å, мостиковые длины связи $\text{Sb}-\mu_4-\text{I}$ 3,318–3,404 Å (рис.1.16). Анион $[\gamma\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ представлен на рисунке (рис. 1.17) [20]. Длины терминальной связи $\text{Sb}-\text{I}_\text{T}$ 2,806(13)–3,399(16) Å, мостиковые $\text{Sb}-\mu_3-\text{I}_\text{M}$ 3,003(10)–3,429(15) Å.

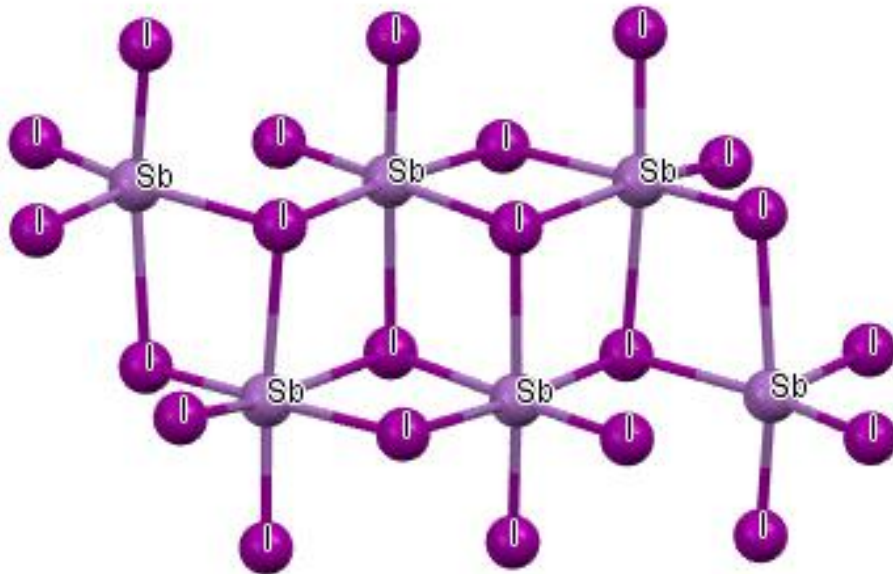
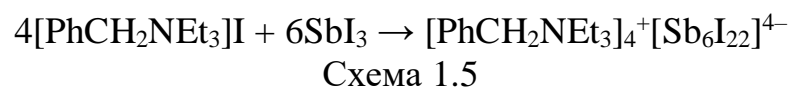


Рисунок 1.13 – Строение аниона $[\alpha\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$

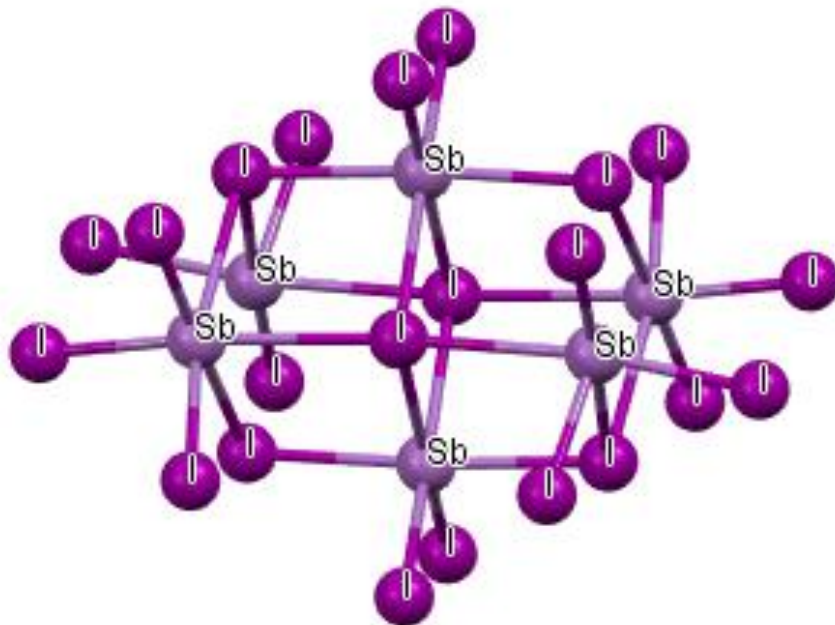


Рисунок 1.14 – Строение аниона $[\beta\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$

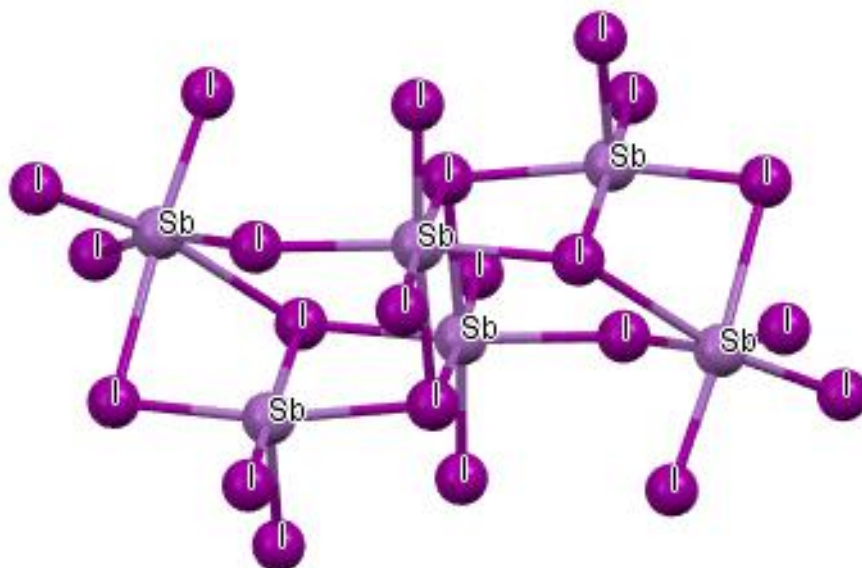
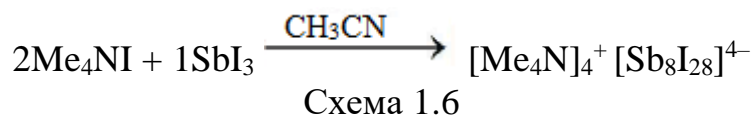


Рисунок 1.15 – Строение аниона $[\gamma\text{-Sb}_6\text{I}_{22}]^{4-}$

Октядкерный анион $[\text{Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ представлен двумя изомерами, различающимися по структуре: $[\alpha\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ и $[\beta\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$. Анион был получен $[\alpha\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ при взаимодействии иодида тетраметиламмония и иодида сурьмы(III) в ацетонитриле, в соотношении 2 : 1 (схема 1.6) [21]. Расстояния между атомами сурьмы и терминальными атомами иода Sb-I_T лежат в интервале 2,752–2,779 Å, между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода $\text{Sb-}\mu_2\text{-I}$ 3,195–3,235 Å и $\text{Sb-}\mu_3\text{-I}$ 3,200–3,517 Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.16.



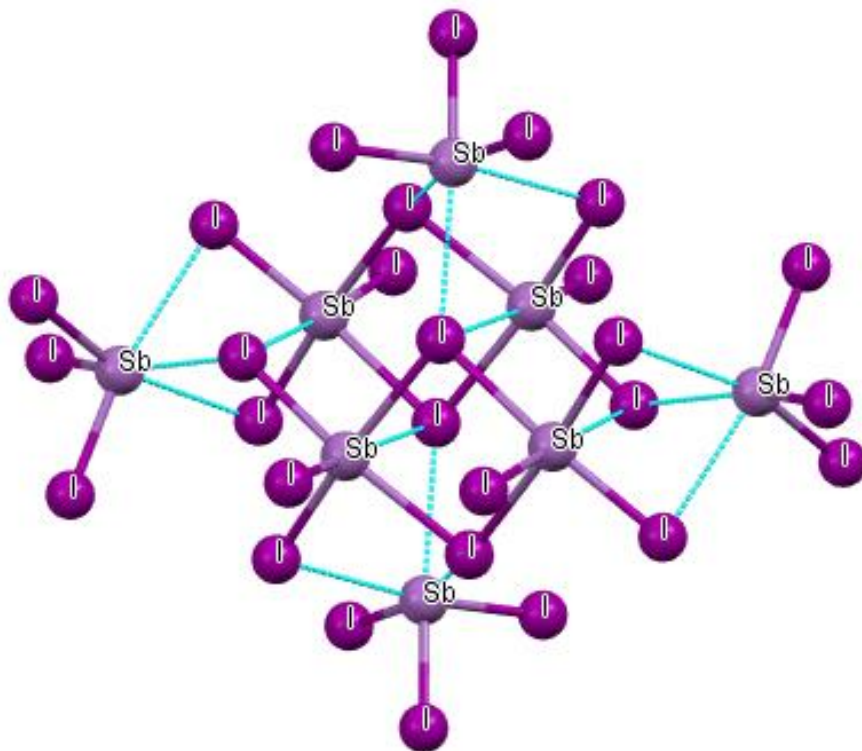


Рисунок 1.16 – Строение аниона $[\alpha\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

Анион $[\beta\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ представляет собой два линейных фрагмента Sb-I , связанных друг с другом μ_2 и μ_3 мостиковыми атомами иода [22]. Расстояния между атомами сурьмы и терминальными атомами иода Sb-I_T лежат в интервале 2,754–2,914 Å, между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода $\text{Sb-}\mu_2\text{-I}$ 2,822–3,398 Å и $\text{Sb-}\mu_3\text{-I}$ 3,000–3,494 Å. Строение аниона данного типа представлено на рисунке 1.17.

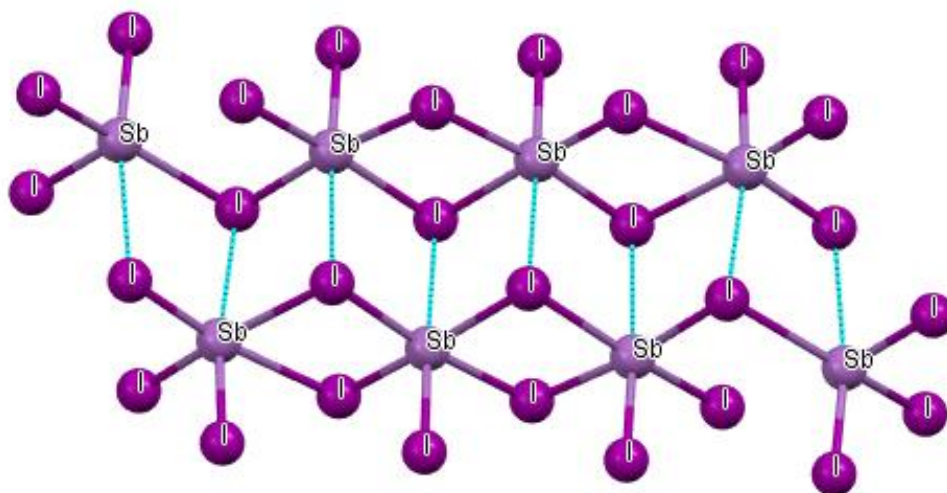


Рисунок 1.17 – Строение аниона $[\beta\text{-Sb}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

1.1.4 Комплексы с полиядерными анионами

Данный структурный тип является наиболее распространенным среди всех Sb,I-содержащих комплексов, наблюдается разнообразное строение структурными единицами которых являются: $[(\text{SbI}_4)_n]^{n-}$ [23, 24], $[(\text{SbI}_5)_n]^{2n-}$ [25], $[(\text{Sb}_2\text{I}_8)_n]^{2n-}$ [26], $[(\text{Sb}_3\text{I}_{10})_n]^{n-}$ [27], $[(\text{Sb}_3\text{I}_9)_n]^{2n-}$ [28], $[(\text{Sb}_4\text{I}_{14})_n]^{2n-}$ [29], $[(\text{Sb}_6\text{I}_{20})_n]^{2n-}$ [30].

Анион $[(\text{SbI}_4)_n]^{n-}$ был получен при взаимодействии иодида сурьмы(III) с 1,4-диметилпиперазином, иодоводородной кислотой и деонизированной водой [23]. Данный анион представляет собой цепочку повторяющихся фрагментов $\{\text{SbI}_4\}$, длины связей Sb–I лежат в диапазоне 2,859–3,280 Å, расстояние между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода Sb– μ_2 –I 3,053–3,280 Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.18.

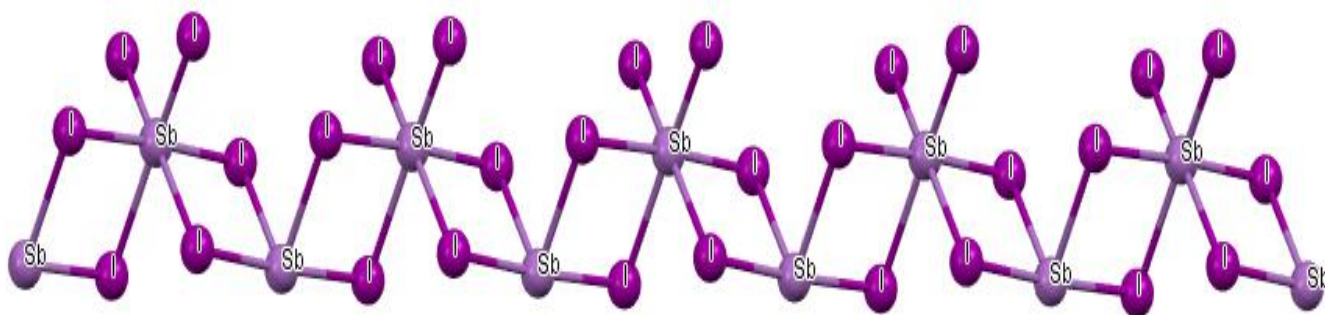


Рисунок 1.18 – Строение аниона $[(\text{SbI}_4)_n]^{n-}$

Иного строения анион $[(\text{SbI}_4)_n]^{n-}$ [24] представлен на рисунке 1.19. Данный анион представляет собой двумерную сетку, состоящую из $4\mu_2$ мостиковых атомов иода. Расстояние между сурьмой и терминальными атомами иода Sb–I_T 3,052(5) Å, Sb–I лежащие в экваторе 3,153 Å. Длины связей между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода Sb– μ_2 –I 3,012 Å.

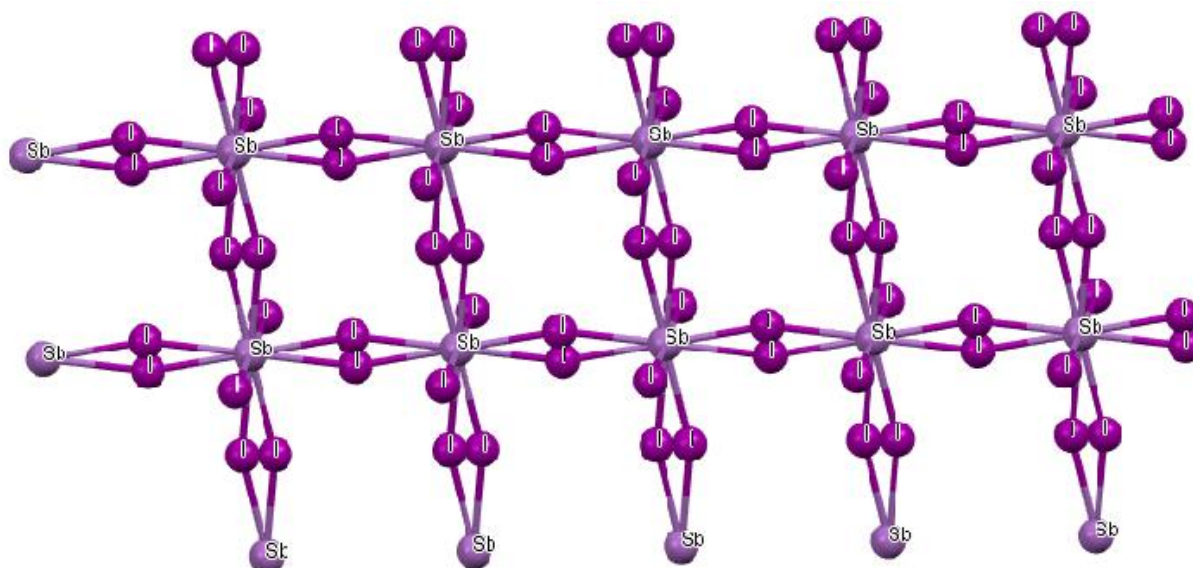


Рисунок 1.19 – Фрагмент полимерного строения аниона $[(\text{SbI}_4)_n]^{n-}$

Моноядерный анион $[(\text{SbI}_5)_n]^{2n-}$ описан в работе [25]. Данный анион представляет собой зигзагообразные цепи искаженных октаэдров, длины связей Sb–I лежат в диапазоне 2,841(3)–3,004(3) Å. Короткие терминальные связи расположены в экваториальных положениях относительно цепи, аксиальные терминальные связи имеют длину, среднюю между длинами мостиковых и экваториальных терминальных связей. Строение аниона представлено на рисунке 1.20.

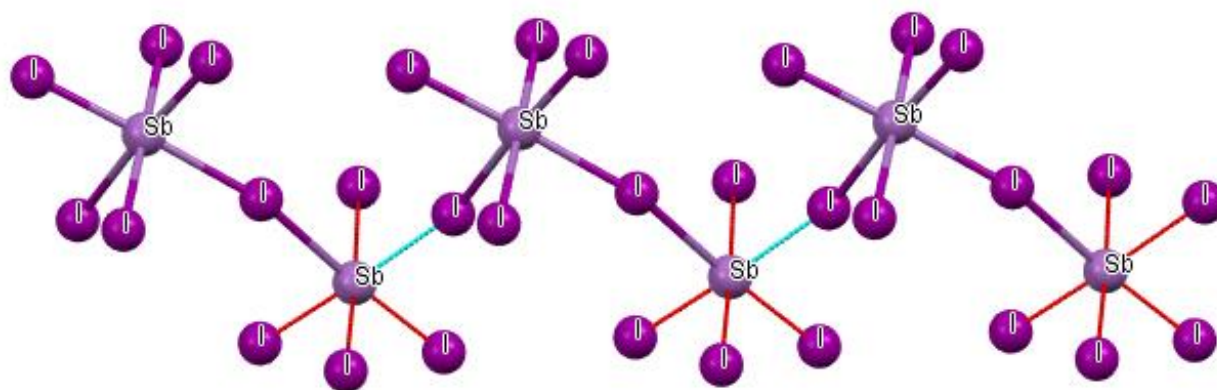


Рисунок 1.20 – Строение аниона $[(\text{SbI}_5)_n]^{2n-}$

Комплекс с анионом $[(\text{Sb}_2\text{I}_8)_n]^{2n-}$ описан в работе [26]. Анион получен при взаимодействии иодида сурьмы(III), пиридина и иодоводородной кислоты. Анион можно представить как соединенные двумя μ_2 -мостиковыми атомами иода фрагменты $\{\text{SbI}_4\}$, которые образуют бесконечные цепи. Каждый атом сурьмы имеет октаэдрическую координацию, все углы SbISb близки к 90° . Расстояние между атомом сурьмы и терминальными атомами иода 2,807–3,341 Å, между

атомами сурьмы и μ_2 -мостиковыми атомами иода 3,038–3,341 Å. Строение полядерного аниона представлено на рисунке 1.21.

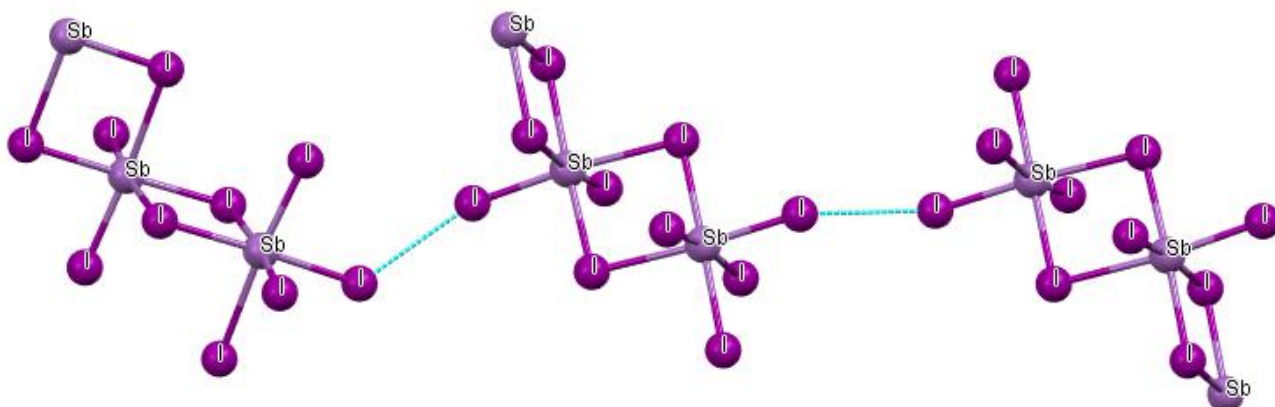


Рисунок 1.21 – Строение аниона $[(Sb_2I_8)_n]^{2n-}$

Анион $[(Sb_3I_{10})_n]^{n-}$ был получен при взаимодействии иодида сурьмы(III) и иодида тетрафенилфосфония в ацетонитриле в соотношении 3 : 1 (схема 1.7) [27]. По данным РСА атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию, длины связей $Sb-\mu_2-I$ лежат в диапазоне 2,999–3,415 Å, расстояние между сурьмой и терминальными атомами иода 2,774 Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.22.

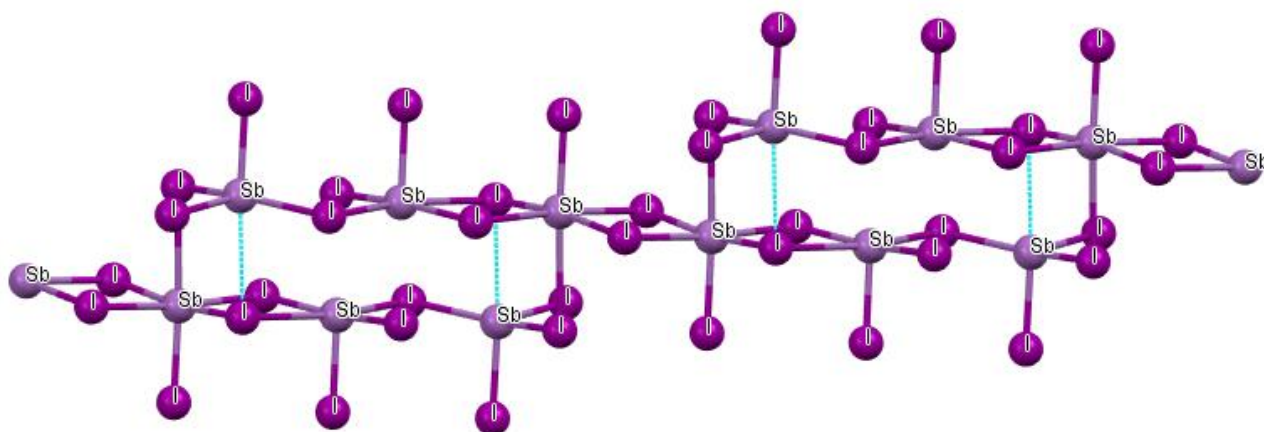
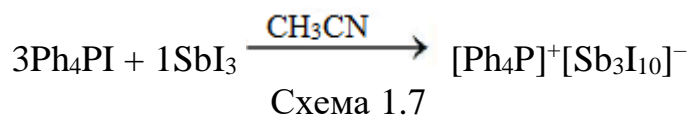


Рисунок 1.22 – Строение аниона $[(Sb_3I_{10})_n]^{n-}$

Комплекс с анионом $[(Sb_3I_9)_n]^{2n-}$ отличается от предыдущего интересным строением. $[(Sb_3I_9)_n]^{2n-}$ представляет из себя линейное строение, содержит μ_2 - и μ_3 -мостиковые атомы иода. Расстояние между сурьмой и μ_2 -мостиковыми атомами

иода составляет 3,416 Å, длина связи Sb–μ₃–I находится в интервале 2,856–3,291 Å. Строение такого типа аниона показано на рисунке 1.23.

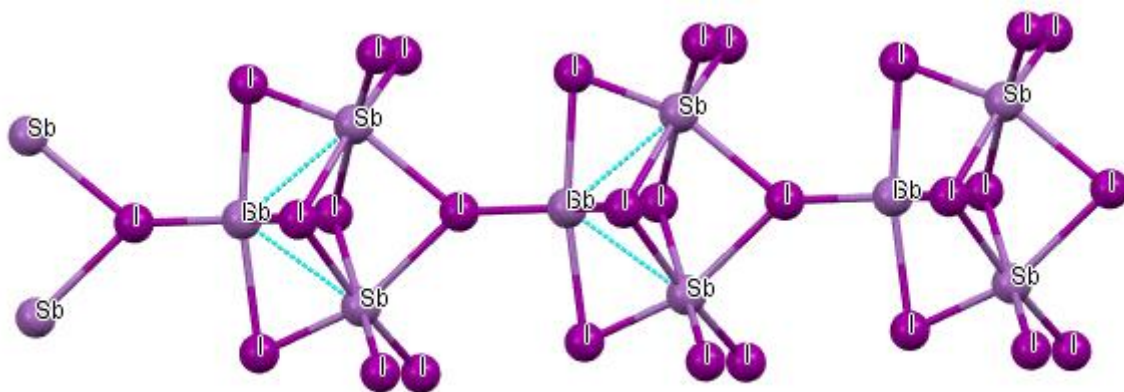


Рисунок 1.23 – Строение аниона $[(Sb_3I_9)_n]^{2n-}$

Комплекс с тетраядерным анионном $[(Sb_4I_{14})_n]^{2n-}$ был получен при взаимодействии иодида сурьмы(III) с иодидом тетраметиламмония в ацетонитриле, соотношение 2 : 1 [29]. Данный анион представляет собой зигзагообразные цепи искаженных октаэдров, содержит μ₂- и μ₃- мостиковые атомы иода. Терминальные расстояния Sb–I лежат в диапазоне 2,711(5)–2,808(5) Å, длина связи между сурьмой и μ₂-мостиковыми атомами иода находится в пределе 2,906–3,438 Å, длина Sb–μ₃–I 2,966–3,438 Å (рис.1.24).

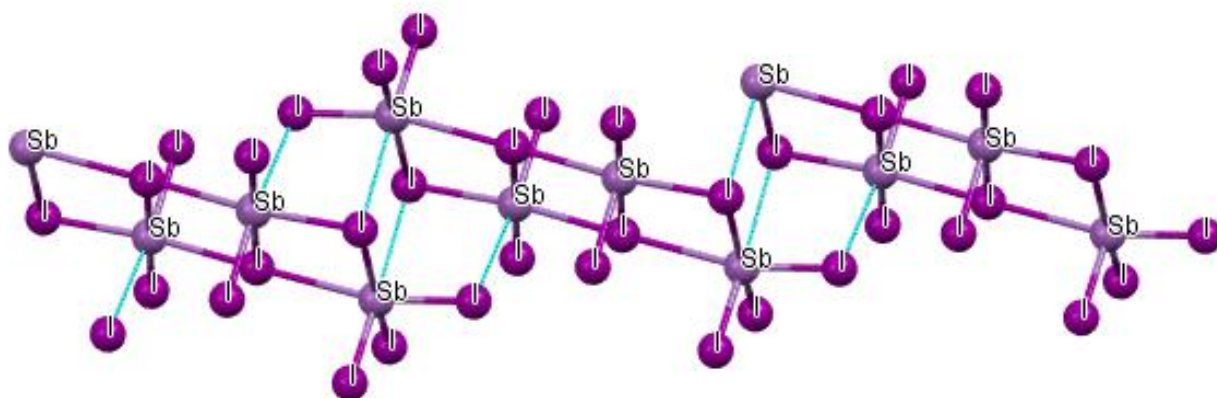


Рисунок 1.24 – Строение аниона $[(Sb_4I_{14})_n]^{2n-}$

Гексаядерный анион $[(Sb_6I_{20})_n]^{2n-}$ описан в работе [30]. Представляет собой два линейные фрагменты Sb–I, связанных друг с другом μ₂- и μ₃- мостиковыми атомами иода. Расстояния между атомами сурьмы и терминальными атомами иода Sb–I_т лежат в интервале 2,738–2,751 Å, между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода Sb–μ₂–I 2,812–3,104 Å и Sb–μ₃–I 2,812–3,264 Å. Строение аниона представлено на рисунке 1.25.

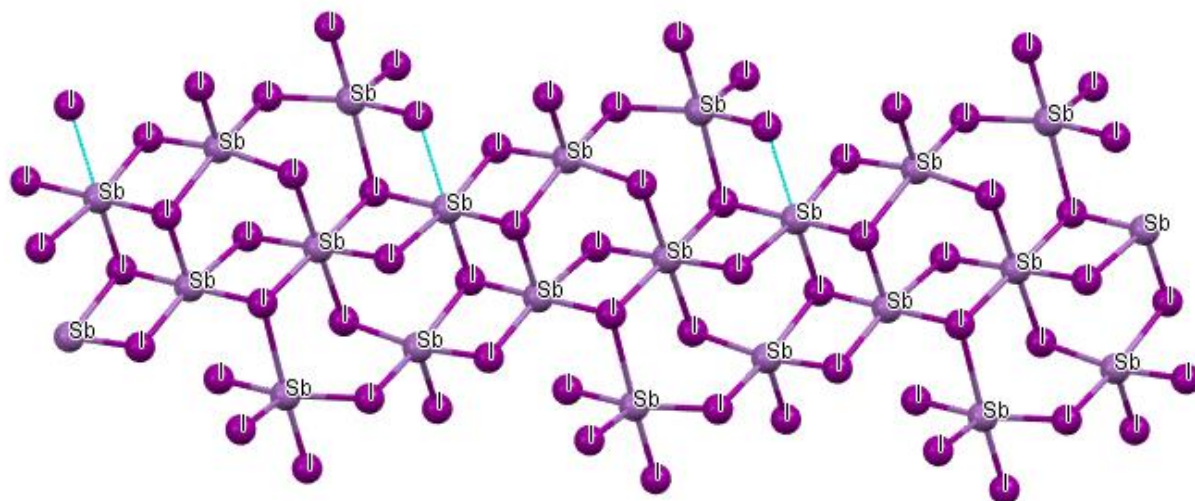


Рисунок 1.25 – Строение аниона $[(Sb_6I_{20})_n]^{2n-}$

Известно и структурно охарактеризовано большое число комплексов с Sb,I-содержащими анионами. В литературном обзоре рассмотрены комплексы с моно-, би-, олиго- и полиядерными анионами, наиболее распространенный структурный тип это комплексы с полиядерными анионами. В зависимости от соли, мольного соотношения и растворителя можно получить комплексы различного строения. Поэтому целью нашей работы является синтез и установление строения аммониевых, фосфониевых и стибониевых комплексных соединений с Sb,I-содержащими анионами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы иодид сурьмы(III), иодиды амилтрифенилфосфония, триэтаноламмония, тетрафенилстибония, тетратолилфосфония, тетрафенилфосфония. Растворители: ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран марки “х. ч.” и “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) был проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_{α} -излучение, $\lambda=0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения осуществлялись с помощью программ *SMART* и *SAINT-Plus* [31]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ *SHELXL/PC* [32] и *OLEX2* [33]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$).

Измерение ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, в диапазоне 4000 – 400 cm^{-1} в таблетках KBr.

Для определения температур плавления (разложения) комплексов использовали приборы Stuart SMP-30.

Синтез исходного соединения SbI_3 .

Осуществляли по методике приведенной в [34]. Раствор 14 г иода в 300 мл толуола нагревали с 7 г тонкоизмельченной сурьмы с обратным холодильником до исчезновения окраски иода. Горячий раствор декантировали от непрореагировавшей сурьмы в одnogорлую колбу на 500 мл и охлаждали, наблюдали выпадение кристаллов трииодида сурьмы на стенках колбы, холодный толуольный раствор аккуратно сливали и кристаллы трииодида сурьмы собирали со стенок колбы, выделяется в виде красных листочков. Выход трииодида сурьмы составил 23,3 г. (40 %).

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2^+[\text{Sb}_2\text{I}_8((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$ (1).

К 15 мл ацетона добавляли смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,18 г (0,39 ммоль) иодида амилтрифенилфосфония, данный раствор перемешивали при комнатной температуре. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов коричневого цвета. Получили 0,42 г. (52 %) комплекса **1** с температурой разложения 84°C. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050, 2949, 2908, 1686, 1585, 1437, 1334, 1234, 1111, 1063, 822, 785, 736, 729, 687, 532.

Проведение реакции в мольном соотношении 1 : 2 не сопровождается изменением состава продукта $[\text{Ph}_3\text{PAm}]_2^+[\text{Sb}_2\text{I}_8((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$ (**2**), кристаллы коричневого цвета. Получили 0,39 г. (48 %), $T_{\text{разл.}} = 73^\circ\text{C}$.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PAm}]^+[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^-$ (3**).**

Смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,18 г (0,39 ммоль) иодида амилтрифенилфосфония растворяли при перемешивании при комнатной температуре в 2 мл диметилсульфоксида. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов коричневого цвета. Получили 0,41 г. (60 %) комплекса **3** с температурой разложения 98°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3049, 3026, 2862, 1585, 1462, 1436, 1112, 996, 927, 742, 723, 687, 534.

Синтез $[\text{Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ (4**).**

Смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III), 0,2 г (0,39 ммоль) иодида тетратоллилфосфония и 2 мл диметилсульфоксида перемешивали до полного растворения исходных реагентов. После испарения растворителя наблюдали образование кристаллов коричневого цвета. Выход 0,41 г. (50 %) комплекса **4** с температурой разложения 204°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1599, 1500, 1400, 1190, 1313, 1107, 1022, 802, 707, 670, 632, 513.

По аналогичной методике, взаимодействием 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,18 г иодида тетрафенилфосфония с 2 мл диметилсульфоксида получен комплекс $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ (**5**), кристаллы коричневого цвета, с температурой плавления 243°C . Выход 0,39 г (48 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3053, 1585, 1481, 1436, 1311, 1182, 1157, 1107, 1025, 995, 926, 847, 756, 728, 686.

Синтез $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_4^+[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ (6**).**

В 15 мл ацетонитрила растворяли смесь 0,2 г (0,39 ммоль) иодида сурьмы(III) и 0,11 г (0,39 ммоль) иодида триэтанолламмония (1 : 2) при перемешивании при комнатной температуре. После того, как растворитель испарился наблюдали образование кристаллов оранжевого цвета. Получили 0,65 г. (54 %) комплекса **6**, с температурой разложения 179°C . ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3502, 3222, 1442, 1101, 1061, 1029, 995, 912, 845.

Ранее подобный комплекс был получен в ацетоне, замена растворителя не приводит к изменению структуры ионов комплекса.

Синтез $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_3^+[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (7).

К 0,1 г (0,2 ммоль) иодида сурьмы(III) добавляли раствор 0,1 г (0,2 ммоль) иодида тетрафенилстибония в 10 мл ацетонитрила при перемешивании и комнатной температуре. Наблюдали образование коричневых кристаллов комплекса. Получили 0,78 г. (48 %) комплекса **7** с температурой плавления 185 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3069, 3048, 1477, 1435, 1330, 1161, 1092, 998, 723, 672.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексы различного строения можно получить по методу, основанном на взаимодействии трииодида сурьмы с иодидами тетраорганилфосфония в различных органических растворителях при различном соотношении реагентов, как самый простой из методов.

В ходе эксперимента, установлено, что комплексы с биядерными анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$ можно получить при взаимодействии иодидов тетрафенил-, тетратолилфосфония, амилтрифенилфосфония с трииодидом сурьмы в мольном соотношении 1 : 1, в ацетоне и диметилсульфоксиде (схема 2.1).



Схема 2.1

По данным РСА атомы фосфора в катионах находятся в искаженной тетраэдрической координации (рис. 2.1). Длины связей P–C лежат в интервале 1,795(3)–1,802(2) Å, углы CPC 107,48(11)°–111,52(11)° мало отличаются от теоретического значения. Анион $[\text{Sb}_2\text{I}_8((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$ состоит из двух фрагментов $\{\text{SbI}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}$, соединенных двумя μ_2 -мостиковыми атомами иода. Атомы сурьмы имеют искаженную октаэдрическую координацию. Длины связей Sb–I варьируются от 2,7780(8) до 3,0997(12) Å, аксиальный угол ISbI отличен от 180° и составляет 171,476(9)°, экваториальные углы ISbI лежат в интервале 91,25(3)°–95,11(3)°. *Транс*-ориентированные молекулы ацетона находятся в аксиальных положениях и координированы на атомы сурьмы посредством атомов кислорода.

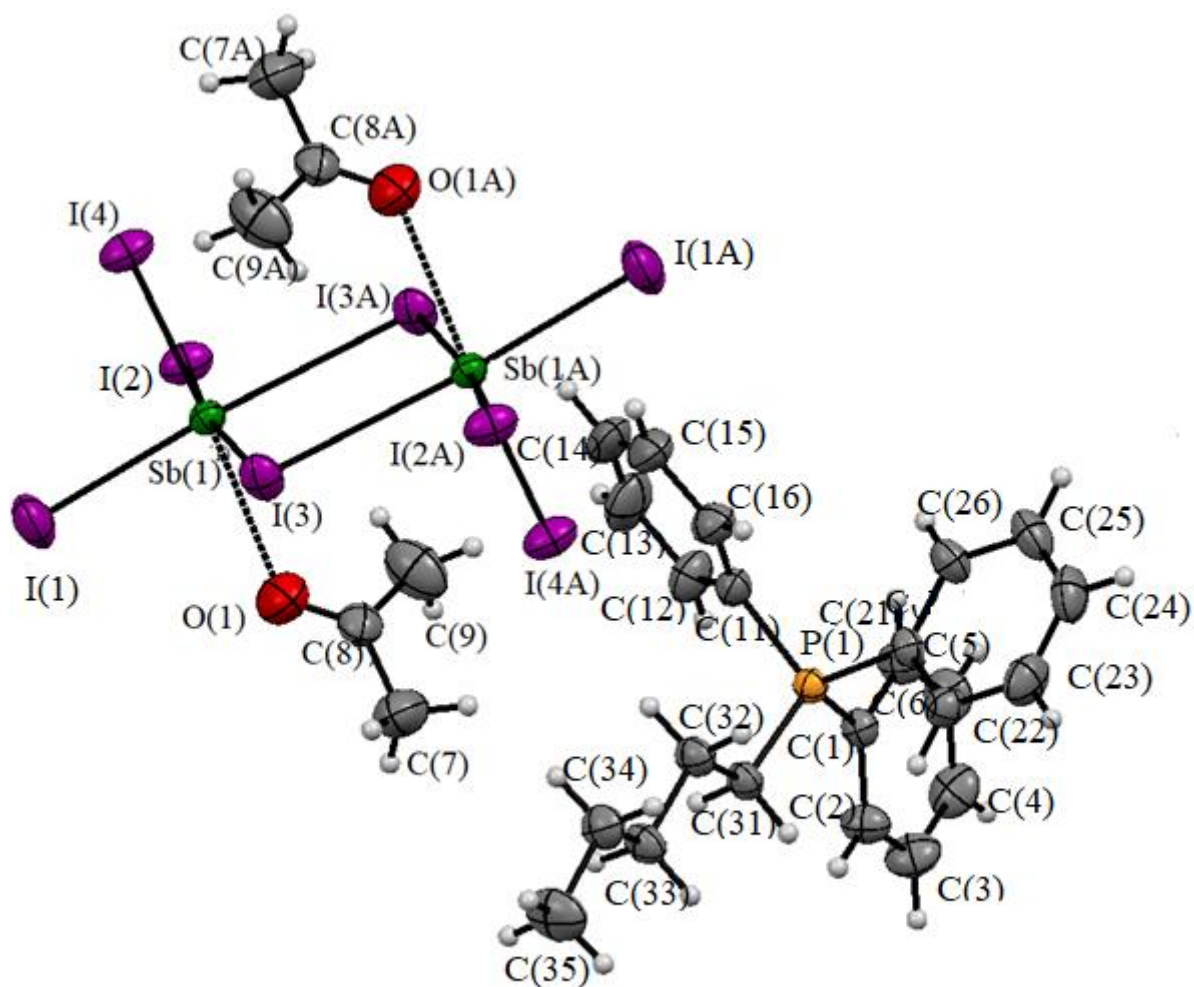


Рисунок 2.1 – Структура комплекса **1**

Анионы Sb_2I_8 и молекулы ацетона упакованы в параллельные стопки, расположены вдоль оси *a* (рис. 2.2).

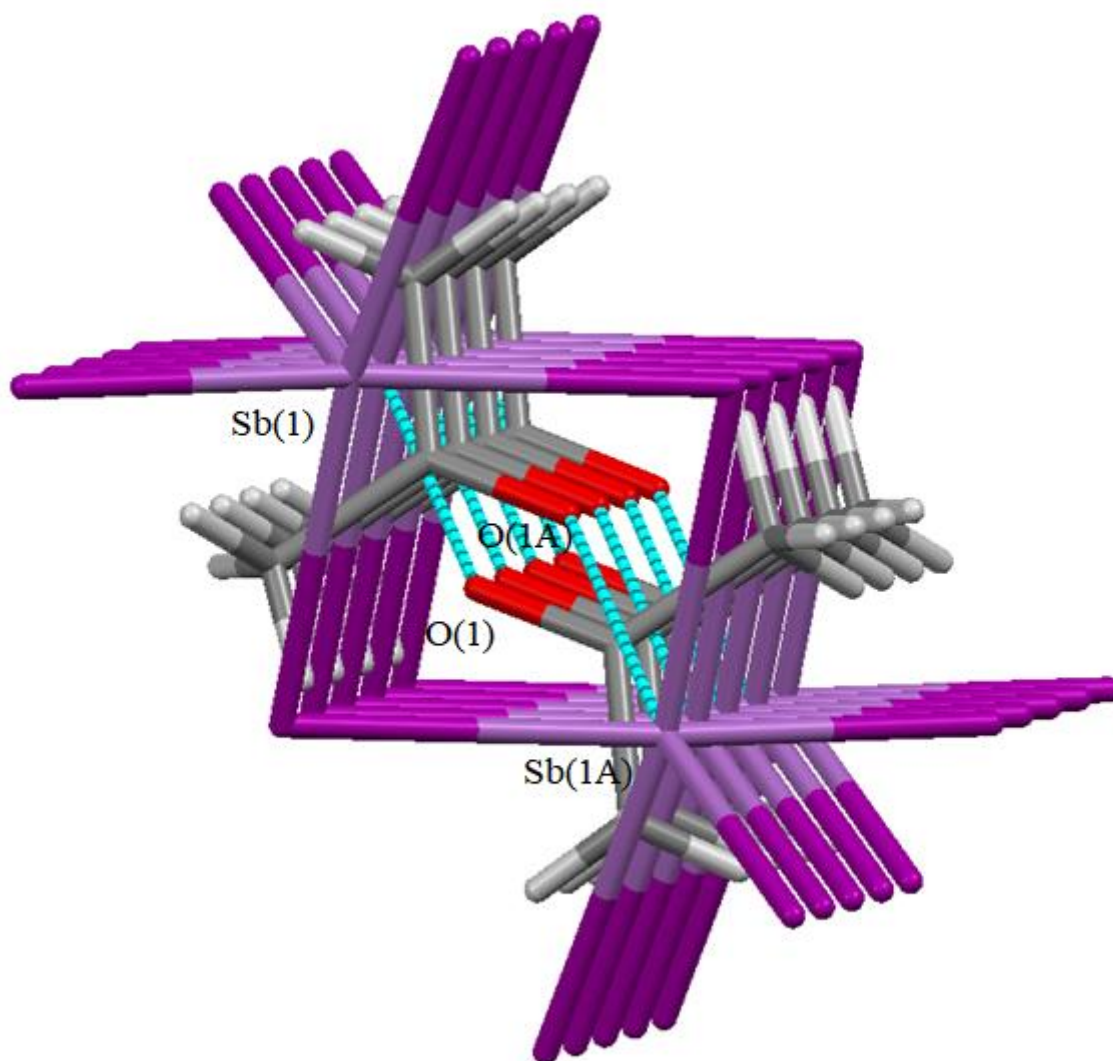


Рисунок 2.2 – Упаковка анионов $[\text{Sb}_2\text{I}_8((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})]^{2-}$ в кристалле **1**

Терминальные атомы I аниона $[\text{Sb}_2\text{I}_8\text{L}_2]^{2-}$ образуют слабые водородные связи Н...I 3,06 Å с атомами Н метиленовой группы амильного лиганда, этот же атом образует менее прочную связь 3,09 Å с атомом Н метиленовой группы ацетона. Атом О помимо связи с Sb образует также слабую водородную связь с мета- атомом Н одного из фенильных лигандов 2,63 Å, что практически совпадает с суммой Ван-Дер-Ваальсовых радиусов 2,62 Å (рис.2.3).

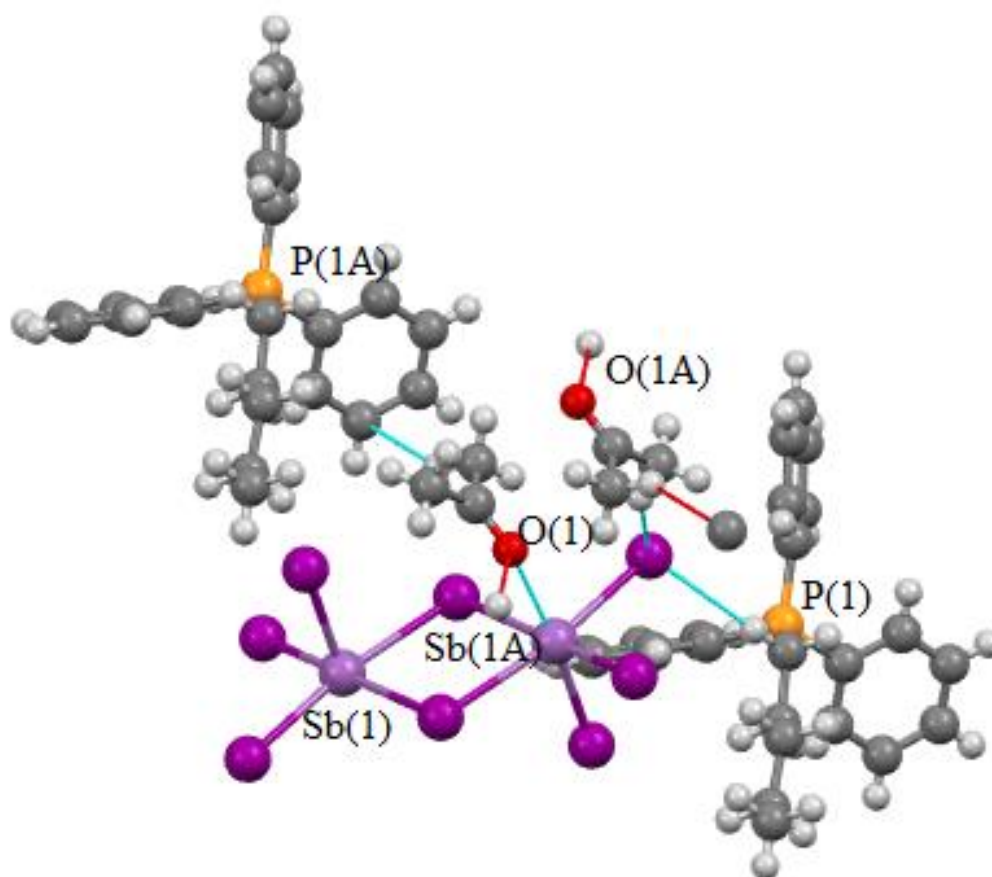


Рисунок 2.3 – Межионные контакты комплекса **1**

Также был проанализирован ИК-спектр соединения **1**. В спектре можно увидеть интенсивные полосы в области 991 см^{-1} и 1437 см^{-1} , относящиеся к колебаниям P–C_{Ar}. Полосы колебания в области $685\text{--}740\text{ см}^{-1}$ характеризуют колебания связей P–C_{Alk}. Валентные колебания C–H_{alk} имеют полосы в области $2909\text{--}2949\text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса поглощения в области 1686 см^{-1} , которая относится к колебаниям C=O ацетона, у данной полосы наблюдается смещение в область низких частот. В области 1585 см^{-1} присутствует полоса, относящаяся к колебаниям связи C–C_{Ar}. (рис 2.4 см. приложение А).

При попытке получить комплекс с анионом аналогичного строения взаимодействием иодида сурьмы с иодидом амилтрифенилфосфония в ацетоне, в реакцию реагенты вступают в соотношении 1 : 2, были выделены кристаллы коричневого цвета, по данным РСА являющиеся идентичными комплексу **1**.

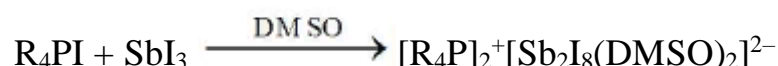
При замене растворителя на диметилсульфоксид, схема реакции комплекса **3** не изменяется. В этом случае наблюдается образование комплексов с анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^-$ (схема 2.2).



Схема 2.2

По данным ИК-спектроскопии в комплексе **3** видим интенсивную полосу поглощения в области 1110–1120 см⁻¹, характеризующая колебания связи S=O диметилсульфоксида. Интенсивные полосы характеризующие колебания P–C_{Ar} 996 см⁻¹ и 1436 см⁻¹. В области 685–750 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям P–C_{Alk}. Наблюдается интенсивная полоса в области 2862 см⁻¹ относящаяся к колебаниям связи C–H_{Alk}. Также присутствует полоса в области 3026 см⁻¹ и 3049 см⁻¹ относящаяся к колебаниям связи C–H_{Ar}. (рис.2.5 см. приложение А).

Также наблюдается образование комплексов с анионами [Sb₂I₈(DMSO)₂]²⁻ при взаимодействии эквимольных количеств органилонииевого иодида и иодида сурьмы(III) (схема 2.3).



R = Tol (**4**), Ph (**5**),

Схема 2.3

По данным ИК-спектроскопии соединения **4** наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1105–1110 см⁻¹, характеризующая колебания связи S=O диметилсульфоксида. Также наблюдаем интенсивную полосу 1400 см⁻¹, относящаяся к колебанию связи P–C_{Ar}. В области 3026 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения C–H_{Ar}. (рис.2.6 см. приложение А).

В спектре соединения **5** наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1105–1114 см⁻¹ характеризующая колебания связи S=O диметилсульфоксида, аналогично комплексу **4**. В области 685–725 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям P–C_{Alk}. Также наблюдаем интенсивные полосы в области 995 см⁻¹ и 1435 см⁻¹ относящиеся к колебаниям связи P–C_{Ar}. В области 3053 см⁻¹ слабая полоса связи C–H_{Ar}. Интенсивные полосы в области 1481 см⁻¹ и 1585 см⁻¹ характеризующие колебания связи C–C_{Ar} (рис.2.7 см. приложение А).

К образованию комплексного соединения **6** с тетраядерным анионом [Sb₄I₁₆]⁴⁻ приводит взаимодействие иодида триэтаноламмония с иодидом сурьмы(III), соотношение 1 : 2 в ацетонитриле (схема 2.4). Ранее подобный комплекс был получен в ацетоне, замена растворителя не приводит к изменению структуры ионов комплекса (схема 2.4).

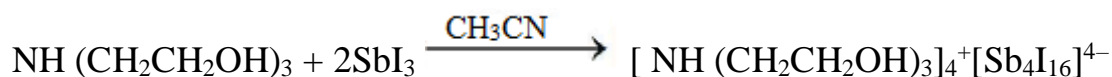


Схема 2.4

Строение комплекса **6** представлено на рисунке 2.8. По данным РСА анион построен из четырех фрагментов {SbI₄}, соединенных между собой мостиковыми атомами йода. Атомы сурьмы в анионе имеют тригонально-бипирамидальную координацию, длины связей Sb–I лежат в пределах от 2,8312(14) до 3,1943(15) Å,

аксиальные углы ISbI отличны от 180° и составляют $173,88(2)^\circ$ и $171,37(3)^\circ$, экваториальные углы ISbI лежат в интервале $87,05(2)^\circ$ – $96,57(3)^\circ$.

Полученный комплекс $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_4^+[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ сравниваем с геометрическими параметрами этого же комплекса ранее полученном в ацетоне (рис. 2.9). В полученном мною комплексе **6** длина связи между сурьмой и терминальными атомами иода Sb–I_T составляет $2,827(14)$ – $2,876(15)$ Å, что меньше расстояний между сурьмой и μ_2 - и μ_3 -мостиковыми атомами иода Sb– μ_2 -I $2,952(14)$ – $3,194(15)$ Å, Sb– μ_3 -I $3,266(14)$ – $3,340(15)$ Å, что меньше таковых для комплекса полученного из ацетона Sb–I_T $2,78$ – $2,86$ Å, Sb– μ_2 -I $2,924(7)$ – $3,101(7)$ Å, Sb– μ_3 -I $3,172(7)$ – $3,317$ Å, R_f комплекса **6** равен 3.6 %, что больше R_f = 3,26 полученного в ацетоне [35].

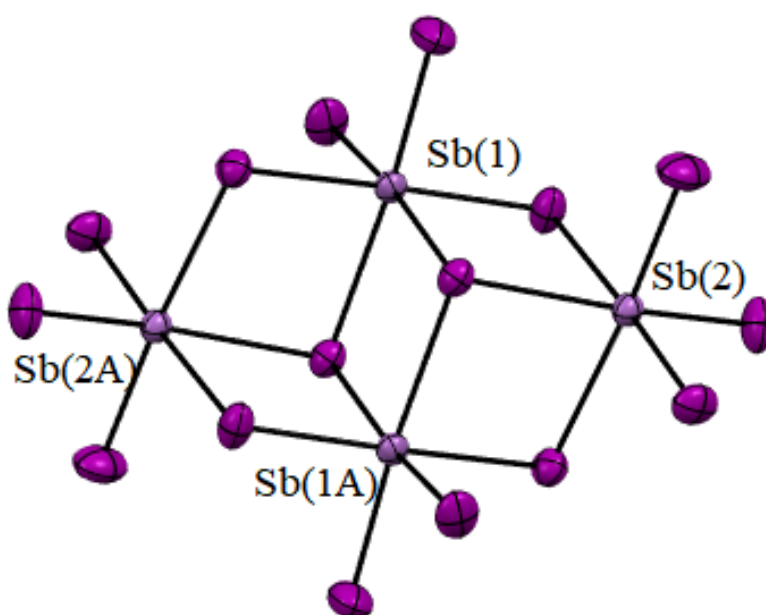


Рисунок 2.8 – Строение комплекса **6**

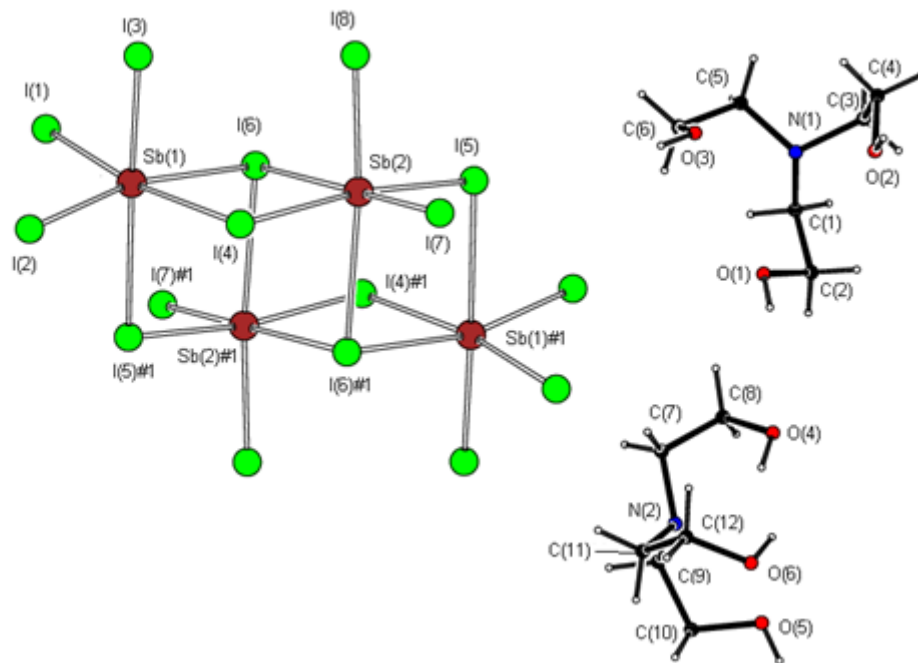


Рисунок 2.9 – Строение комплекса **6** ранее полученном в ацетоне

Рассмотрим интересные межионные контакты комплекса **6**, благодаря галогенным связям I...I в анионе формируется линейная цепочка вдоль кристаллографической оси *a*, межионные расстояния I–I составляют 3,828 Å, что меньше суммы Ван-Дер-Ваальсовых радиусов 3,96 Å [36] (рис.2.10).

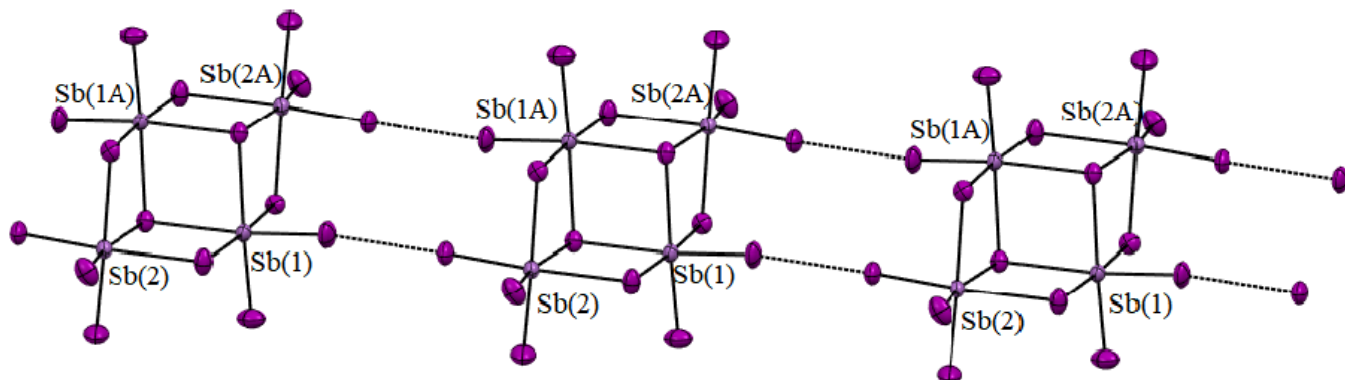


Рисунок 2.10 – Галогенные связи в анионе $[Sb_4I_{16}]^{4-}$ комплекса **6**

Второй тип межионных контактов в структуре **6** это прочные водородные связи между катионами $[NH(CH_2CH_2OH)_3]_4^+$. Наиболее прочная связь показана на рисунке 2.11. Расстояние связи Н–О составляет 2,21 Å, сумма Ван-Дер-Ваальсовых радиусов 2,62 Å [36].

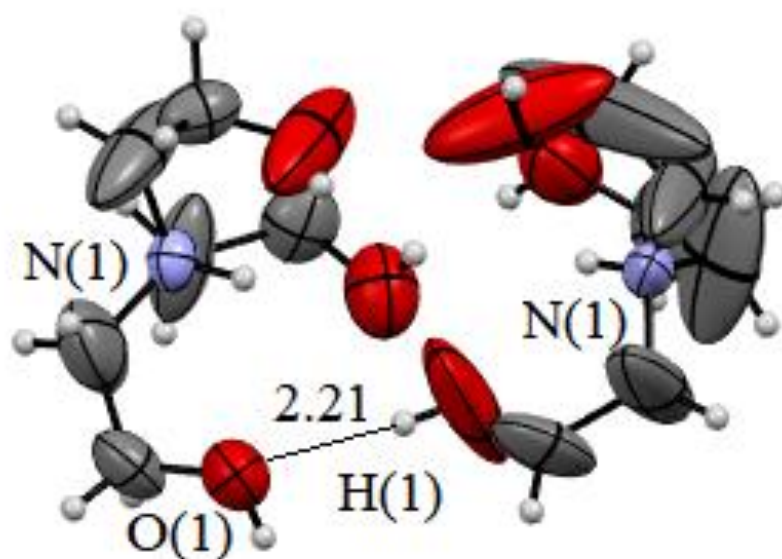


Рисунок 2.11 – Водородные связи в катионе $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_4^+$

Третий тип межионных контактов в структуре **6** это водородные связи Н–I между катионами и анионами. Расстояние изменяется в интервале 3,00–3,15 Å, что близко к сумме Ван-Дер-Ваальсовых радиусов [36] атомов Н и I 3,08 Å. Наиболее прочная показана на рисунке 2.12.

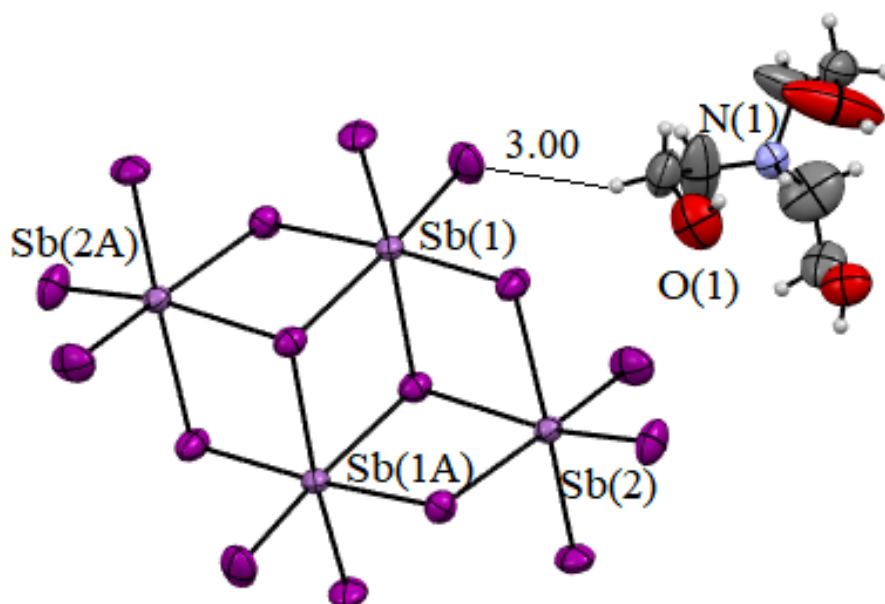


Рисунок 2.12 – Водородные связи Н–I между катионами и анионами

По данным ИК-спектроскопии комплекса **6**, в соединении присутствуют полосы поглощения в области 1061 см^{-1} и 1101 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи С–N. Также присутствуют полосы в области 995 см^{-1} и 1029 см^{-1} , которые относятся к колебаниям связи С–ОН (рис.2.13 см. приложение А).

К образованию комплексного соединения **7** с пентаядерным анионом $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ приводит взаимодействие иодида тетрафенилстибония и иодида сурьмы(III) в среде ацетонитрила (схема 2.5).

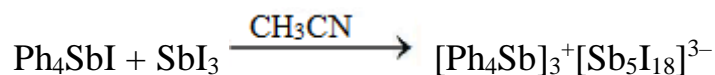


Схема 2.5

По данным ИК-спектра в комплексе **7** присутствуют интенсивные полосы в области 998 см^{-1} и 1435 см^{-1} характеризующие колебания связи Р–C_{Ar}. Кроме этого наблюдаем интенсивные полосы поглощения в области $670\text{--}725\text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям Sb–С. В области $3048\text{--}3069\text{ см}^{-1}$ присутствуют слабые колебания связи С–H_{Ar}. Также присутствует полоса связи С–С в области 1477 см^{-1} (рис.2.14 см. приложение А).

Основные полосы ИК-спектров комплексов **1-7** представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные полосы ИК-спектров

№	Колебания, см^{-1}								
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}})$	$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}})$	$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}})$	$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	$\nu(\text{COH})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Sb}-\text{C})$
1	1686	685-740	991, 1437	1585					
3		685-750	996, 1436		3026, 3049	1110-1120			
4			1400		3026	1105-1110			
5		685-725	995, 1435	1481, 1585	3053	1105-1114			
6							995, 1029	1061, 1101	
7			998, 1435	1477	3048-3069				670-725

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать вывод, что на строение Sb,I-содержащих анионов оказывает влияние как природа растворителя, так и мольное соотношение реагентов. Изменение мольного

соотношения 1 : 2, не приводит к изменению состава продукта **2**. Также сравнили геометрические параметры и описали интересные межзонные контакты полученного комплекса **6** в ацетонитриле, с подобным комплексом, полученном ранее в ацетоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанных исследований сделаны следующие выводы:

1. Дизайн комплексов со Sb, I содержащими анионами зависит от таких факторов, как природа растворителя и мольное соотношение реагентов.

2. При взаимодействии эквимольных количеств реагентов в среде диметилсульфоксида образуются комплексы с биядерными анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$.

3. В среде ацетона при эквимольном соотношении реагентов образуются комплексы с анионами $[\text{Sb}_2\text{I}_8((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})_2]^{2-}$.

4. При мольном соотношении иодида триэтаноламмония и иодида сурьмы(III) 1 : 2 в среде ацетонитрила образуется комплекс с тетраядерным анионом $[\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$.

5. В среде ацетонитрила взаимодействие эквимольных количеств иодида тетрафенилстибония и иодида сурьмы(III) приводит к образованию пентаядерного аниона $[\text{Sb}_5\text{I}_{18}]^{3-}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. – М: БИНОМ Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
- 2 The motley family of polar compounds (MV)[M(X₅-xX'_x)] based on anionic chains of trans-connected M(III)(X)₆ octahedra (M=Bi, Sb; X = Cl, Br, I) and methylviologen (MV) dications / N. Leblanc, N. Mercier, M. Allain et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 195. – P. 140–145.
- 3 Neve, F. Competitive interactions in carboxy-functionalized pyridinium salts: Crossover from O-H···O to O-H···X-M contacts / F. Neve, A. Crispini // *CrystEngComm*. – 2007. – V. 9. – P. 689–703.
- 4 Organometallic chemistry the transition elements / W. Clegg, M.R.J. Elsegood, V. Graham et al. // *J Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. – 1993. – V. 186. – P. 997–1002.
- 5 Bildung von Iodoantimonaten und -bismutaten. Kristallstrukturen von (PhCH₂NEt₃)₄[Sb₆I₂₂], (PhCH₂NEt₃)₄[Bi₆I₂₂] und (Ph₄P)₃[Bi₅I₁₈] / S. Pohl, M. Peters, D. Haase et al. // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1994. – V. 49, N 6. – P. 741–746.
- 6 Mitzi, D.B. Structure and Optical Properties of Several Organic – Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Antimony Iodide Octahedra / D.B. Mitzi, P. Brock // *Inorganic chemistry*. – 2001. – V. 40, N 9. – P. 2096–2104.
- 7 Sharutin, V.V. Synthesis and structure of osmium complexes: [Ph₄Sb]₂⁺[OsCl₆]₂²⁻, and [*p*-Tol₄Sb]₂⁺[OsCl₆]₂²⁻ / V.V. Sharutin, O.K Sharutina, V.S Senchurin // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – V. 42. – P. 201–206.
- 8 Organic Metal Halide Hybrids / M.E. Kamminga, G.A. de Wijs, R.W.A. Havenith et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – P. 8408–8414.
- 9 Structure–property relationships in hybrid (C₃H₅N₂)₃[Sb₂I₉] and (C₃H₅N₂)₃[Bi₂I₉] isomorphs / M. Weclawik, A. Gagor, R. Jakubas et al. // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2016. – V. 3. – P.1306–1316.
- 10 Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of antimony(III) halide complexes with 6-methylquinoline / V.V. Bukvetskii, T.V. Strozhuk, A.G. Mirochnik et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – V. 49. – P. 43–50.
- 11 Reactions of Nitrogen Donors with Cycloheptatrienyliene Complexes: Metal Coordination versus Nucleophilic Attack on the Carbene Ligand / K. Mantas-Oktem, K. Ofele, A. Pothig et al. // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 8249–8256.
- 12 Thermodynamic properties of triphenylantimony dibenzoate / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2011. – V. 71. – P. 1782–1798.
- 13 New pentamethylene-bridged bis-imidazolium dication ligands and its antimony (III) complexes: Synthesis, characterization, and catalysis / M. Trivedi, R. Nagarajan, N.P. Rath et al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2012. – V. 383. – P. 118–124.
- 14 Dennington, A.J. Synthesis, structure and optoelectronic properties of hybrid iodobismuthate & iodoantimonate semiconducting materials / A.J. Dennington, M.T. Weller // *Dalton Transactions*. – 2018. – V. 47. – P. 3469–3484.

15 Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Phenoxyacetate and Ethylmalonate $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}$ and $\text{CH}_2\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$) / V.V. Sharutin, A.P. Pakusina, O.K. Sharutina et al. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2004. – V. 30. – P. 578–602.

16 Antimony (III) Complexes of a Sterically Bulky, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene with Unusual Intramolecular C-H \cdots Sb and Ccarbene \cdots Br Interactions and Their Catalytic Activities / H. Huynh, Y. Han, J. Ho et al. // Organometallics. – 2006. – V. 25. – P. 3267–3274.

17 Synthesis and Structure of Organoantimony Peroxides / V.V. Sharutin, A.P. Pakusina, O.K. Sharutina et al. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2006. – V. 20. – P. 587–595.

18 Consecutive modular ligation as an access route to antimony containing polymers / C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer et al. // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 4. – P. 5456–5462.

19 Hazell, A. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a bis(tridentate) ligand: towards p-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers / A. Hazell, C. McKenzie, L.P. Nielsen // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. – 1998. – V. 7. – P. 1751–1756.

20 Hazell, A. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a bis(tridentate) ligand: towards p-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers / A. Hazell, C. McKenzie, L.P. Nielsen // Journal of the Chemical Society Dalton Transactions. – 1994. – V. 7. – P. 1487–1564.

21 Antimony Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity / D. Meyer, M. Taige, A. Zeller et al. // Organometallics. – 2009. – V. 28. – P. 2142–2149.

22 On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes / M. Heckenroth, A. Neels, M.G. Garnier et al. // Chemistry - A European Journal – 2009. – V. 15. – P. 9375–9386.

23 Unexpected Isomerism in "[Sb(2,9-dimethylphenanthroline) X_2]" ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Complexes: a Neutral and an Ionic Forms Exist / M. Rimoldi, F. Ragaini, E. Gallo et al. // Dalton Transactions. – 2012. – V. 41. – P. 3648–3654.

24 Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers: The Templating Influence of the Organic Cation Layer / D.B. Mitzi // Inorganic Chemistry. – 2000. – V. 39. – P. 6107–6113.

25 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. // Inorganic Chemistry. – 2003. – V. 42, N 17. – P. 5330–5339.

26 Hendrixson, T.L. Preparation and crystal structure of pyridinium tetraiodoantimonate(III)-an infinite chain structure / T.L. Hendrixson, M.A. ter Horst, R.A. Jacobson // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. – 1990. – V. 20. – P. 105–108.

27 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 Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1978. – V. 34, N 2. – P. 645–648.

28 Dobrzycki, L. 1D vs 2D crystal architecture of hybrid inorganic–organic structures with benzidine dication / L. Dobrzycki, K. Woźniak // *Journal of Molecular Structure*. – 2009. – V. 921, N 1. – P. 18–33.

29 Synthetic, structural and vibrational spectroscopic studies in antimony (III) halide N,N'-aromatic bidentate base systems. I. large-cation (2, 2' – bipyridinium and 1, 10-phenanthroline) salts of polyhaloantimony (III) ions / G.A. Bowmaker, P.C. Junk, A.M. Lee et al. // *Australian journal of chemistry*. – 1998. – V. 51, N 4. – P. 293–309.

30 Carmalt, C.J. Structural Studies on some Iodoantimonate and Iodobismuthate Anions / C.J. Carmalt, L.J. Farrugia, N.C. Norman // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1995. – V. 621, N 1. – P. 47–56.

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

32 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.

33 OLEX2: Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *Journal of Applied Crystallography* – 2009. – V. 42. – P. 339–341.

34 Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / под ред. Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – 338 с.

35 Thermodynamic properties of triphenylantimony dibenzoate / V.V. Sharutin, V.S. Senchurin, O.K. Sharutina et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 56. – P. 235–242.

36 Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113. – P. 5806–5812.

ABSTRACT

Titarenko A.A. Synthesis and structure of ionic complexes with Sb,I-containing anions – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2020. – 46 p., 37 fig., 1 table, 36 references, 2 app.

Keywords: complexes with Sb,I-containing anions, stibonium complex with ammonium, phosphonium and stibonium cations, amytrephenylphosphonium and tetratolyphosphonium iodides.

The research object is synthesis and determination of the structure of ammonium, phosphonium and stibonium complex compounds with Sb,I-containing anions.

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

- 1) to realize the interaction of ammonium, phosphonium and stibonium iodides with antimony(III) iodide in different molar ratios and different solvents;
- 2) to identify the effects of different factors: molar ratio and solvent, which affect anion design;
- 3) to identify the compound structures with the use of X-ray structural analysis.

Scope of application: research data obtained may be used for further development of synthetic approaches of complex with Sb,I-containing anions derivatives that are compounds for organoelement synthesis.

ПРИЛОЖЕНИЯ
ПРИЛОЖЕНИЕ А

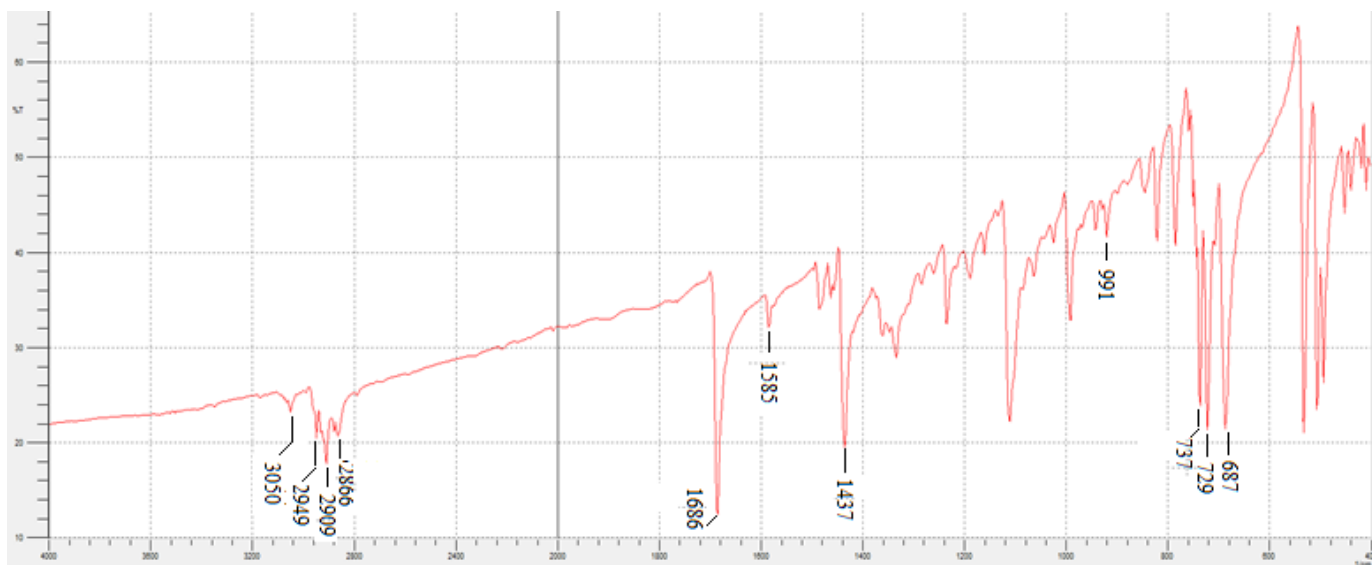


Рисунок 2.4 – ИК-спектр комплекса 1

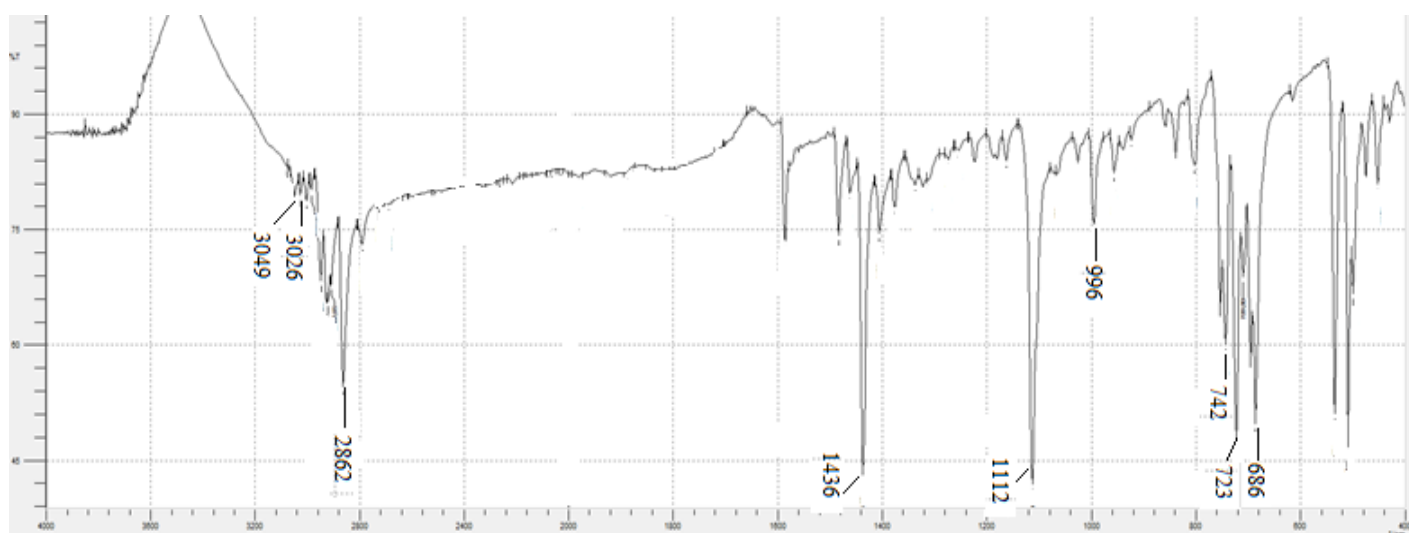


Рисунок 2.5 – ИК-спектр комплекса 3

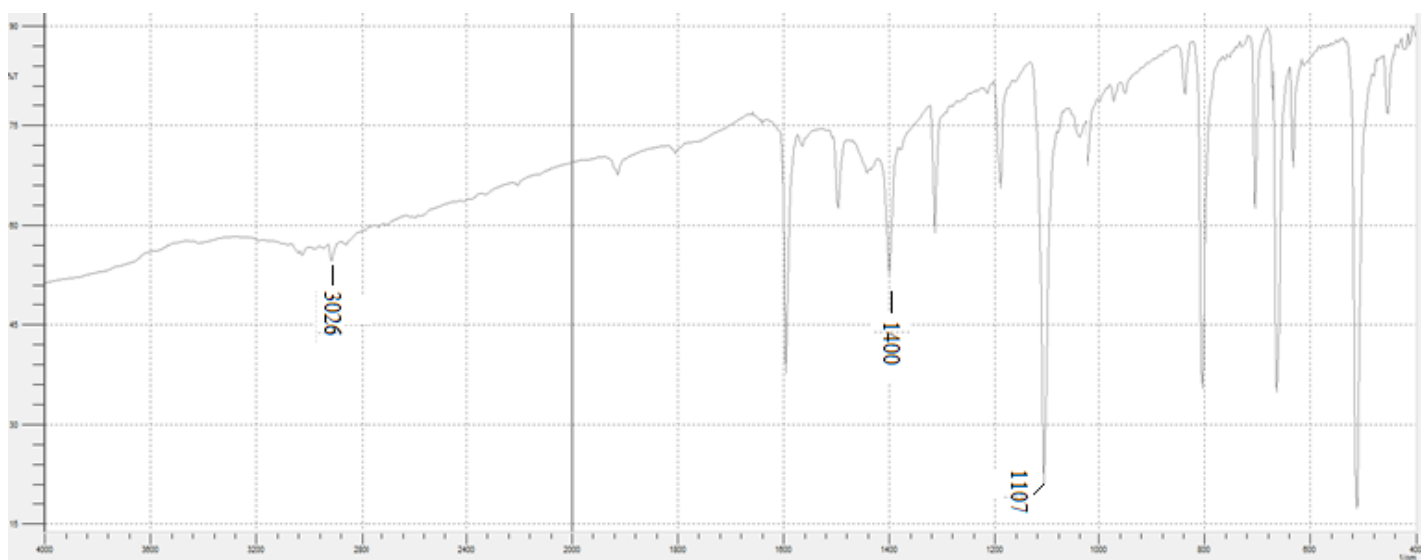


Рисунок 2.6 – ИК-спектр комплекса 4

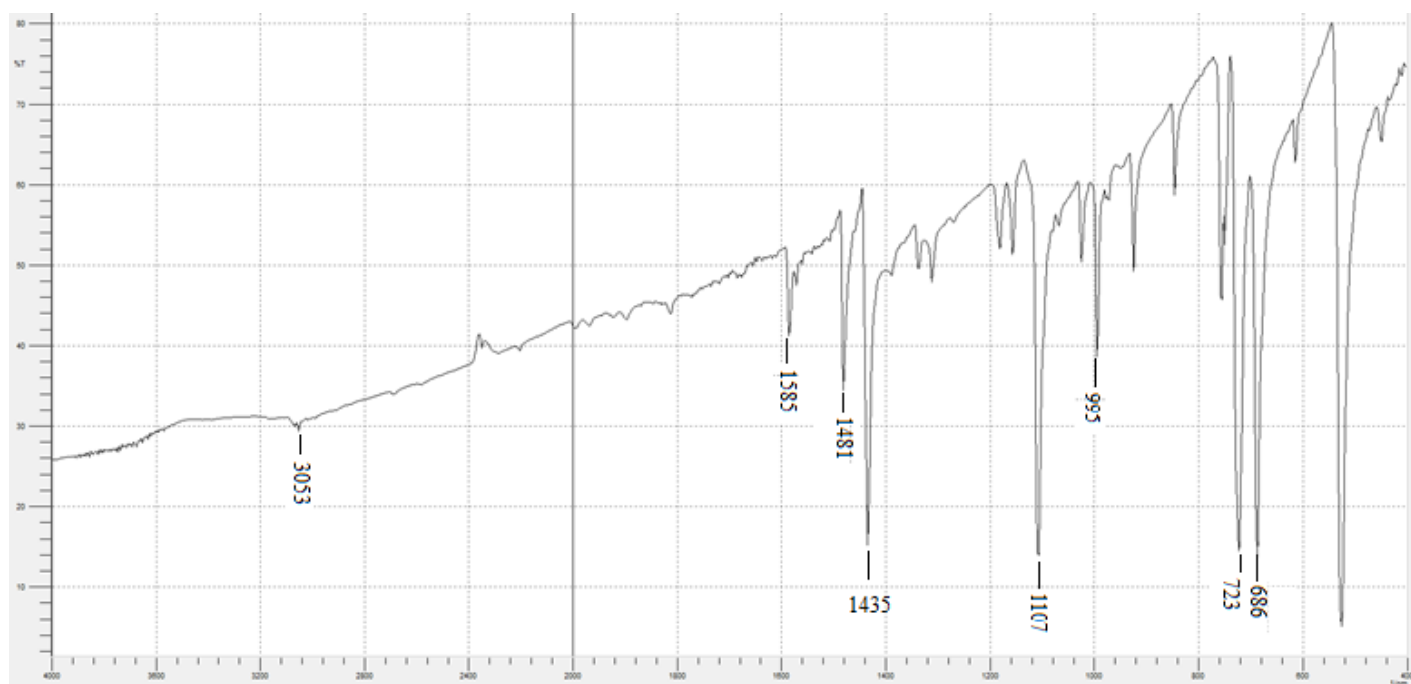


Рисунок 2.7 – ИК-спектр комплекса 5

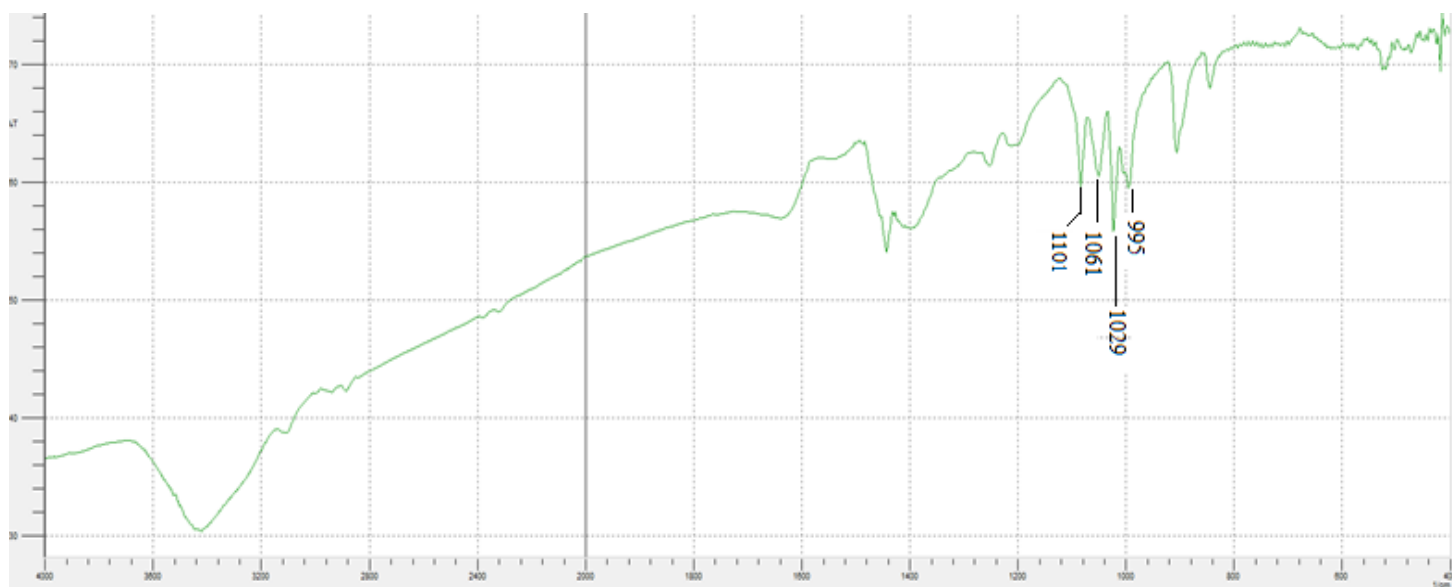


Рисунок 2.13 – ИК-спектр комплекса **6**

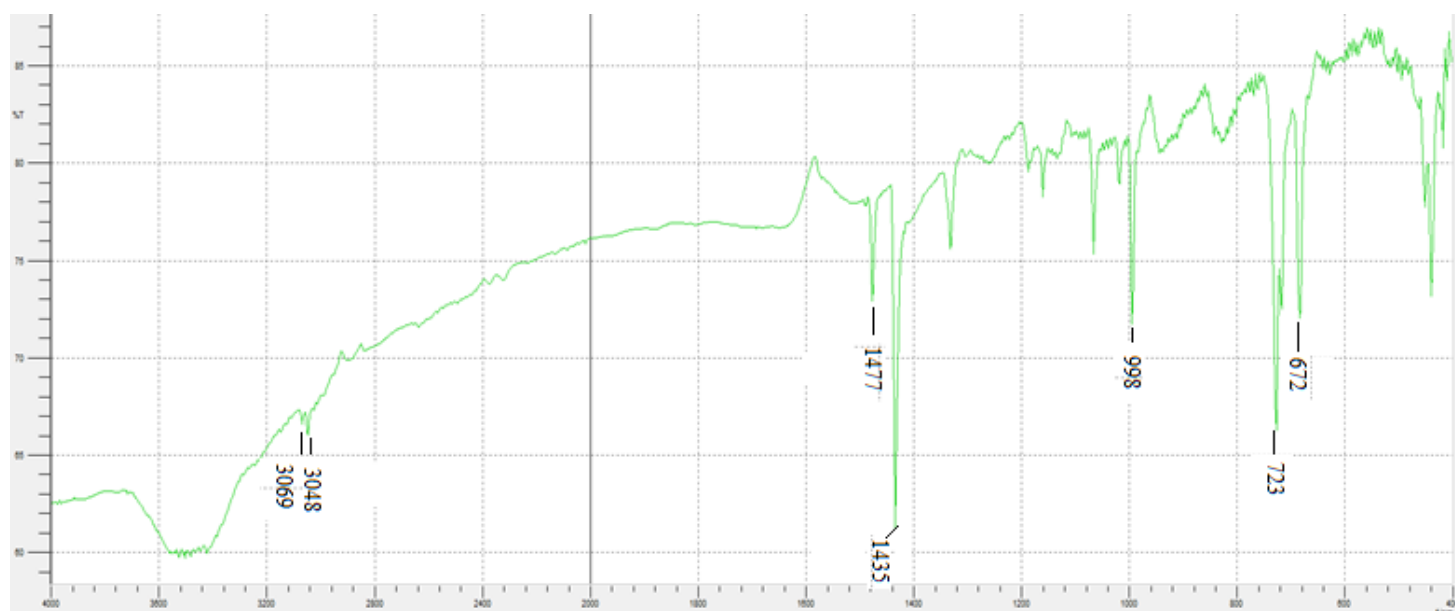


Рисунок 2.14 – ИК-спектр комплекса **7**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 - Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1.

Параметр	Соединение 1	Соединение 6
Эмпирическая формула	$C_{26}H_{32}OPl_4Sb$	$C_{12}H_{13}N_2Sb_2I_8O_6$
M	1020.84	1555.12
T , К	293(15)	293(15)
Сингония	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P1$	$Pbca$
a , Å	10.573(4)	13.523(7)
b , Å	13.303(5)	22.587(9)
c , Å	13.569(5)	23.004(10)
V , Å ³	1622.4(10)	7026(5)
Z	2	8
ρ (выч.), г/см ³	2.090	2.9399
μ , мм ⁻¹	4.722	8.592
$F(000)$	948.0	5470.6
Размер кристалла, мм ³	0.32 × 0.22 × 0.13	0.29×0.17×0.1
Область сбора данных по θ , град	5.84-67.66	5.88-50.82
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16, -27 \leq k \leq 27, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	98254	45490
Независимых отражений	13003	6442
R_{int}	0.0285	0.0361
Переменных уточнения	301	281
GOOF	1.037	1.046

R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0695$	$R_1 = 0.0364, wR_2 = 0.0900$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0438, wR_2 = 0.0745$	$R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.0979$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	1.25/-2.06	2.07/-1.90

Таблица Б.2 - Длины связей и валентные углы для структуры 1

Связь, d	Длина, Å	Угол, ω	Величина, град.
I(1)-Sb(1)	2.8563(9)	I(1)Sb(1)I(3)	91.86(3)
Sb(1)-I(4)	2.7780(8)	I(1)Sb(1)I(2)	95.11(3)
Sb(1)-I(3)	3.0997(12)	I(4)Sb(1)I(1)	93.25(3)
Sb(1)-I(2)	2.9553(10)	I(4)Sb(1)I(3)	91.25(3)
P(1)-C(1)	1.798(2)	I(4)Sb(1)I(2)	93.16(3)
P(1)-C(31)	1.802(2)	I(2)Sb(1)I(3)	171.476(9)
P(1)-C(11)	1.795(3)	C(1)P(1)C(31)	108.79(11)
P(1)-C(21)	1.796(2)	C(11)P(1)C(1)	109.65(12)
O(1)-C(8)	1.208(4)	C(11)P(1)C(31)	110.20(12)
		C(11)P(1)C(21)	109.15(12)
		C(21)P(1)C(1)	107.48(11)
		C(21)P(1)C(31)	111.52(11)
		O(1)C(8)C(9)	122.0(4)
		O(1)C(8)C(7)	120.6(3)

Таблица Б.3 - Длины связей и валентные углы для структуры 6

Связь, <i>d</i>	Длина, Å	Угол, ω	Величина, град.
Sb(1)-Sb(4)	3.1064(14)	I(1)Sb(1)I(3)	91.86(3)
Sb(1)-I(5)	2.9522(13)	I(1)Sb(1)I(2)	95.11(3)
Sb(1)-I(7)	2.8273(14)	I(5)Sb(1)I(4)	173.88(2)
Sb(1)-I(9)	2.8312 (14)	I(7)Sb(1)I(4)	92.84(2)
Sb(2)-I(4)	3.1943(15)	I(7)Sb(1)I(5)	93.26(2)
Sb(2)-I(6)	2.8412(15)	I(9)Sb(1)I(4)	87.53(2)
Sb(2)-I(8)	2.8347(13)	I(9)Sb(1)I(5)	91.87(2)
Sb(2)-I(A)	2.8765(15)	I(9)Sb(1)I(7)	91.47(3)
		I(6)Sb(2)I(4)	87.05(2)
		I(8)Sb(2)I(4)	91.47(2)
		I(8)Sb(2)I(6)	94.83(2)
		I(A)Sb(2)I(4)	171.37(3)
		I(A)Sb(2)I(6)	89.12(2)