

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ [(4-N,N-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]I И [(4-N,N-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]·2DMSO

© 2021 г. И. В. Егорова<sup>a,\*</sup>, В. В. Жидков<sup>a</sup>, И. П. Гринишак<sup>a</sup>, Н. А. Родионова<sup>a</sup>,  
И. Ю. Багрянская<sup>b</sup>, Н. В. Первухина<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Благовещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина 104, Благовещенск, 675000 Россия

<sup>b</sup> Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup> Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2021 г.

После доработки 25 мая 2021 г.

Принято к печати 27 мая 2021 г.

Впервые установлено, что алкилирование трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибина метилиодидом приводит к образованию иодида трис(4-N,N-диметиламинофенил)метилстибония. Данный комплекс разлагается в горячей воде до трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибина. Взаимодействием [(4-N,N-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]I с HgI<sub>2</sub> в ДМСО получен комплекс [(4-N,N-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]·2DMSO, в котором значительное искажение тетраэдрической координации катиона обусловлено дополнительным взаимодействием атома кислорода молекулы ДМСО с атомом сурьмы.

**Ключевые слова:** трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибин, метилиодид, иодид ртути(II), рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0044460X21070143

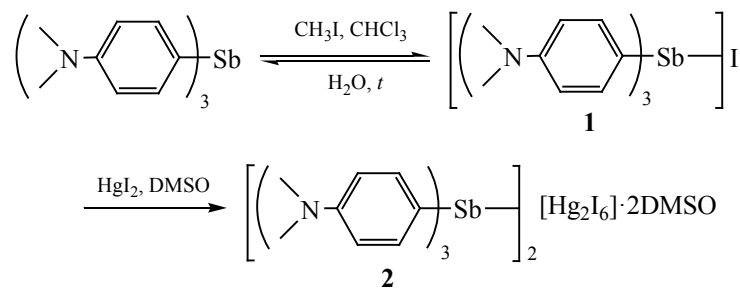
Галогениды тетраорганлстибония общей формулы R<sub>4</sub>SbHlg, среди которых наиболее изученными являются фенильные производные пятивалентной сурьмы, находят применение в различных областях аналитической химии и обладают большим синтетическим потенциалом, в частности галогениды тетраалкилстибония взаимодействуют с альдегидами, образуя продукты присоединения, гидролиз которых дает соответствующие спирты [1–7]. Вследствие этого представляет интерес изучение синтеза и строения соединений данного типа.

Реакция пентаарилсурьмы с галогеноводородной кислотой – основной способ получения галогенидов тетраарилстибония [3, 8]. Одним из методов синтеза галогенидов тетраорганлстибо-

ния [ArAlk<sub>3</sub>Sb]Hlg, содержащих арильный и алкильные заместители при атоме сурьмы, является взаимодействие ArAlk<sub>2</sub>Sb с галогеналканами [9]. Однако долгое время не удавалось присоединить галоидные алкилы к соединениям сурьмы(III) с двумя или тремя ароматическими заместителями [3, 8]. Поэтому для синтеза стибониевых соединений [Ar<sub>3</sub>MeSb]X (Ar = Ph, Tol, Mes, (3,4-Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, (2,4-Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, X = BF<sub>4</sub>) в качестве алкилирующего агента применяют борфториды триметиллоксония [10–12].

Впервые присоединение галоидных алкилов к триарилстибину было установлено в реакциях с участием (2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb. Для доказательства строения галогенидов тетраорганлстибония [Ar<sub>3</sub>RSb]Hlg [Ar = 2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R = Me, Et,

Схема 1.



*n*-Bu, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>; Hlg = Cl, Br, I] авторы приводят данные элементного анализа и спектроскопии ЯМР [13]. Нами исследовано алкилирование трис(2,6-диметоксифенилстибина) этиловым эфиром иодуксусной кислоты и 1,4-дииодбутаном. Строение соединений [Ar<sub>3</sub>RSb]<sup>n+</sup>I<sub>n</sub><sup>-</sup>, Ar = 2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; *n* = 1, R = Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>I, CH<sub>2</sub>C(O)OEt; *n* = 2, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SbAr<sub>3</sub> и [Ar<sub>3</sub>SbCH<sub>2</sub>C(O)OEt]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>], [Ar<sub>3</sub>MeSb]<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]·DMSO подтверждено методами РСА и спектроскопии ЯМР [14].

Таким образом, к настоящему времени возможность алкилирования триарилстибина галоидными алкилами и этилиодацетатом показана лишь на примере [2,6-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Sb [13, 14]. В связи с этим, изучение взаимодействия галоидных алкилов с другими полностью замещенными ароматическими соединениями сурьмы(III) и установление строения полученных алкиларильных стибониевых соединений является актуальной задачей.

Цель данной работы заключается в исследовании алкилирования трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина метилиодидом, направленном синтезе комплексов с трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)-метилстибониевым катионом, изучении их строения и свойств.

Трифенилстибин не вступает в реакцию с галоидными алкилами [3]. Присутствие в фенильных заместителях, в целом, сильных электронодонорных N(Me)<sub>2</sub>-групп, предполагает увеличение основности (соответственно нуклеофильности) молекулы трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина по сравнению с трифенилстибином, и, как следствие, возможности алкилирования по атому сурьмы. Другим нуклеофильным центром молекулы трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина, способным подвергаться электрофильной атаке

метилом, является атом азота аминогруппы, основность которого, вследствие *p*-π-сопряжения его неподеленной электронной пары с π-электронами бензольного кольца, уменьшается. Известно, что нуклеофильность атомов в ряду N–P–As–Sb–Bi снижается и метилиодид как мягкий реагент в нуклеофильных реакциях, предпочитает мягкие нуклеофилы [8, 15]. Можно ожидать, что алкилирование молекулы трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина, имеющего два конкурирующих нуклеофила (атомы азота и сурьмы), метилиодидом будет протекать по атому сурьмы с образованием иодида трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)метилстибония.

Алкилирование трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина метилиодидом проводили в хлороформе при комнатной температуре. Установлено, что независимо от мольного соотношения реагентов (от 1:1 до 1:10) и времени проведения эксперимента (24–120 ч) алкилирование протекает по атому сурьмы с образованием бесцветных кристаллов комплекса [(4-*N,N*-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]I **1** (схема 1).

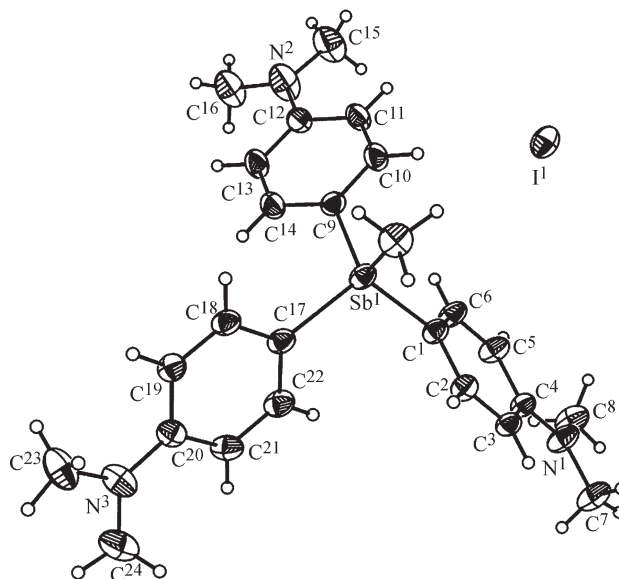
Для установления пространственного строения соединения **1** медленной кристаллизацией из хлороформа были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Отметим, что производные тетраорганилстибония, содержащие заместитель 4-*N,N*-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, структурно не охарактеризованы. По данным РСА, комплекс **1** состоит из ионов I<sup>-</sup> и [(4-*N,N*-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]<sup>+</sup>. Атом сурьмы в катионе имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Величины углов CSbC находятся в интервале 106.0(1)–114.6(1)° (рис. 1). Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

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

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> IN <sub>3</sub> Sb	C <sub>54</sub> H <sub>78</sub> Hg <sub>2</sub> I <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>
<i>M</i>	624.19	2313.42
Температура, К	296(2)	120(2)
Сингония	Триклинная	
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.1698(3)	10.3319(6)
<i>b</i> , Å	10.9934(4)	12.4940(7)
<i>c</i> , Å	14.3748(5)	14.1746(8)
$\alpha$ , град	71.618(2)	84.2800(10)
$\beta$ , град	79.193(2)	73.0820(10)
$\gamma$ , град	84.026(2)	82.8230(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1349.19(8)	1732.98(17)
<i>Z</i>	2	1
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.536	2.217
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	2.182	7.959
<i>F</i> (000)	616	1072
Размеры кристалла, мм	0.60 × 0.20 × 0.15	0.21 × 0.18 × 0.16
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град	2.51–30.06	2.071–33.715
Число измеренных рефлексов	49040	26246
Число независимых рефлексов	7901 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0299)	12568 ( <i>R</i> <sub>int</sub> 0.0413)
Пропускание, min/max	0.354/0.736	0.273/0.375
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.097	0.954
<i>R</i> -Факторы по <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0296, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0790	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0402, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0570
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0385, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0844	<i>R</i> <sub>1</sub> 0.0734, <i>wR</i> <sub>2</sub> 0.0659
Остаточная электронная плотность, max/min, е/Å <sup>3</sup>	1.069/–1.219	1.052/–1.200

Галогениды тетрафенилстибония устойчивы при хранении, нелетучи, хорошо растворимы в воде, поэтому могут быть очищены перекристаллизацией из водного раствора. В то же время галогениды тетраалкилстибония гигроскопичны, в горячих водных растворах разлагаются с выделением галоидного алкила и триалкилстибина [3]. Поскольку в комплексе **1** присутствуют арильные и метильный заместители при атоме сурьмы, представляет интерес изучение его стабильности и возможности разложения до триарилстибина.

Нагревание при 80°C водного раствора соединения **1** приводит к образованию нерастворимого продукта, строение которого установлено методом спектроскопии ЯМР, согласуется с данными элементного анализа, ИК спектроскопии и соответствует трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)-стибину. По данным ЯМР <sup>1</sup>H, в спектре получен-

**Рис. 1.** Общий вид катиона и аниона соединения **1** (CCDC 2067967).

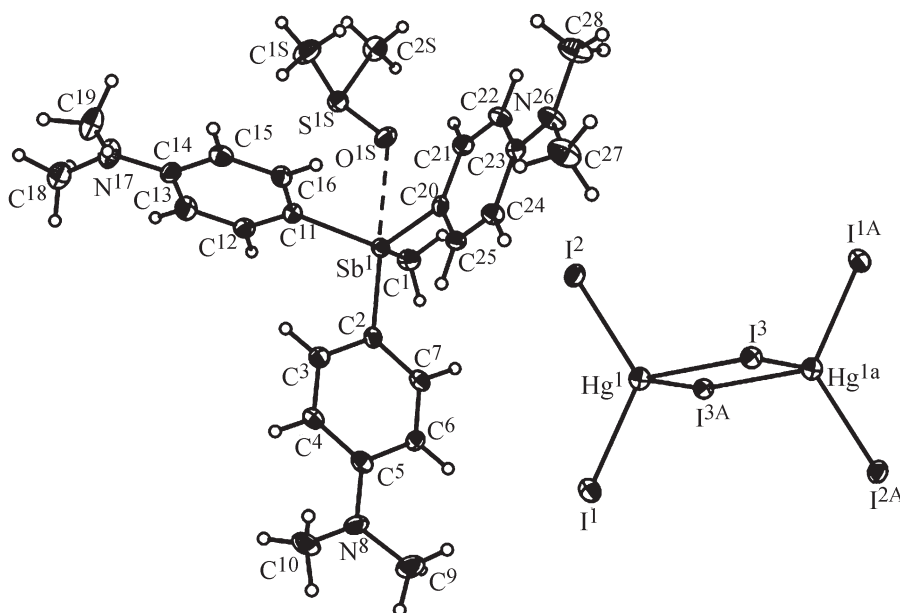


Рис. 2. Общий вид аниона и катиона, координированного с молекулой ДМСО, соединения **2** (CCDC 2059337).

ного соединения имеются сигналы восемнадцати метильных протонов в области 2.80 м. д., шести ароматических протонов в области 6.67 м. д. и шести ароматических протонов в области 7.21 м. д. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержат сигналы в области 113.6, 135.8, 137.1, 153.9 м. д., соответствующие химическим сдвигам ядер углерода в бензольном кольце, и сигнал атомов углерода метильных фрагментов в области 39.1 м. д. Полученный результат свидетельствует о разложении стибониевой соли с образованием трис(4-*N,N*-диметиламинофенил)стибина (схема 1).

Галогениды органилсурьмы(III, V), взаимодействуя с галогенидами тяжелых металлов (Hg, Cd, Bi), образуют комплексные соединения, в которых выступают лигандом или стибониевым катионом [14, 16, 17]. Изучено взаимодействие комплекса **1** с иодидом ртути(II) (1:1 мольн.) в ДМСО (схема 1). Продукт реакции  $[(4\text{-}N,N\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot 2\text{DMSO}$  **2** представляет собой кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе, ДМСО. Полосы поглощения в ИК спектрах соединений **1**, **2** относили в соответствии с данными работ [18, 19]. В ИК спектрах соединений **1**, **2** имеются полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний С–Н

связей метильной группы, связанной с атомом азота, при 2798, 1433  $\text{cm}^{-1}$ . Полосу при 1594  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям ароматических связей С–С. В ИК спектре комплекса **2** наблюдается полоса валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  при 1016  $\text{cm}^{-1}$ , смещение которой в длинноволновую область спектра по сравнению со свободной молекулой ДМСО, свидетельствует о координации ДМСО через атом кислорода [20]. Данные ИК спектроскопии согласуются с результатами РСА.

В кристалле соединения **2** присутствует дополнительная координация  $\text{Sb} \cdots \text{O}^{1\text{S}}$  (2.831 Å) между атомами сурьмы стибониевого катиона и кислорода сольватной молекулы ДМСО (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3.58 Å [21]), обуславливающая конфигурацию стибониевого катиона как промежуточную между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной (рис. 2, 3). В псевдоосиальной плоскости располагаются атомы  $\text{O}^{1\text{S}}$  молекулы ДМСО и  $\text{C}^2$  одного из арильных заместителей (угол  $\text{C}^2\text{Sb}^1\text{O}^{1\text{S}}$  равен 171.97°). Псевдоэкваториальные положения занимают атомы  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{11}$ ,  $\text{C}^{20}$  метильного и двух арильных заместителей; величины углов  $\text{C}_{eq}\text{SbC}_{eq}$  составляют 107.21(15)–119.50(17)°,  $\text{C}_{ax}\text{SbC}_{eq}$  101.92(16)–103.09(16)° (рис. 2, 3).

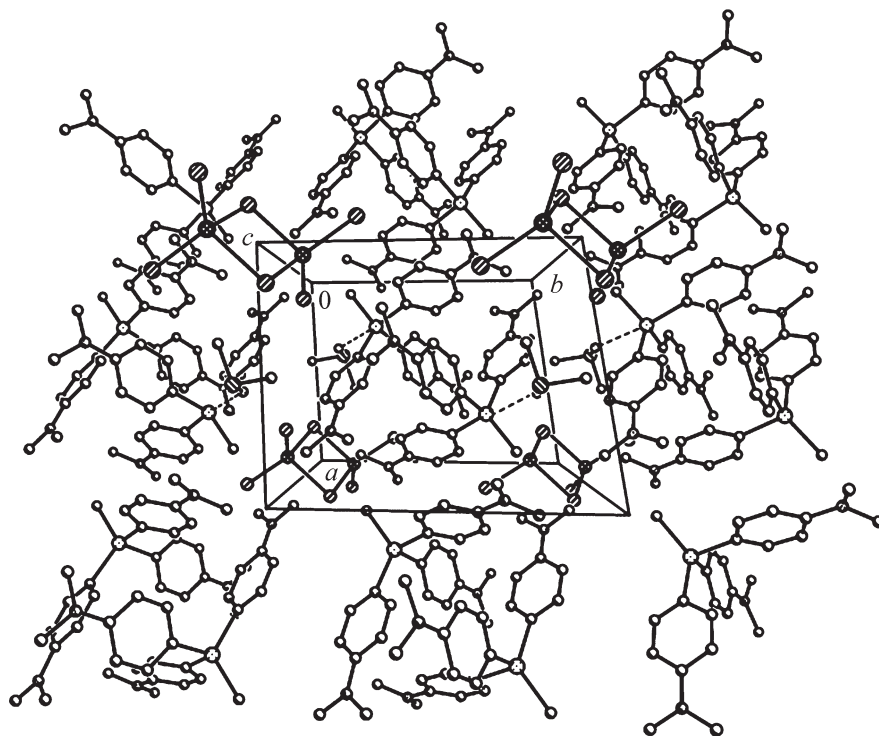


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **2** (CCDC 2059337). Пунктирной линией обозначены межмолекулярные контакты между катионом и сольватной молекулой ДМСО.

Длина связи  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Me}}$  составляет 2.097(3) (**1**), 2.104(4) Å (**2**), расстояния  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$  находятся в интервале 2.078(2)–2.087(3) (**1**), 2.087(4)–2.091(4) Å (**2**) (сумма ковалентных радиусов атомов Sb и  $\text{C}_{sp^3}$ ,  $\text{C}_{sp^2}$  2.15, 2.12 Å) [22]. В тригонально-бипирамидальной молекуле иодида тетрафенилстибония связи  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ph}}$  длиннее и составляют:  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{ax}}$  2.141(3) Å,  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{eq}}$  2.103(3)–2.117(3) Å, а расстояние  $\text{Sb}-\text{I}$  3.341(1) Å [23]. Сокращение расстояний  $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$  в соединении **1** связано с присутствием в фенильном заместителе аминогруппы, атом азота которой может участвовать в  $p-\pi-d$ -сопряжении.

В комплексах **1**, **2** атомы азота аминогрупп имеют  $sp^2$ -гибридизацию [углы CNC составляют 116.7(4)–121.7(3)° (**1**), 116.9(4)–120.9(4)° (**2**)]. Заместители при всех атомах азота образуют плоскости; максимальный выход атома азота из соответствующих среднеквадратичных плоскостей не превышает 0.02 Å. Сопряжение свободной электронной пары атома азота с ароматическим кольцом приводит к уменьшению длин связей  $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ , находящихся в интервале 1.359(4)–1.374(6) (**1**),

1.373(5)–1.381(5) Å (**2**) по сравнению с расстоянием  $\text{N}-\text{C}_{\text{Me}}$  1.420(6)–1.454(4) (**1**), 1.445(6)–1.458(6) Å (**2**) (сумма ковалентных радиусов 1.47 Å).

Центросимметричные биядерные анионы  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  представлены в виде сочлененных по ребру тетраэдров; углы  $\text{IHgI}$  составляют 94.128(10)–123.833(12)°. Цикл  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  плоский, торсионный угол  $\text{I}^3\text{Hg}^1\text{I}^3\text{aHg}^1\text{a}$  равен 0.00(1)°. Концевые атомы иода связаны с атомами ртути более прочно [расстояния 2.7063(4), 2.7118(4) Å] по сравнению с двухкоординированными мостиковыми атомами иода [ $\text{Hg}-\text{I}-\mu_2$  2.8691(4), 3.0011(4) Å]. Данные величины сравнимы с параметрами аниона  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  комплексов, содержащих катионы  $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}\}^+$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ ,  $[\text{p-Tol}_4\text{Sb}]^+$ , где данные расстояния варьируются в интервалах 2.6874(4)–2.7222(3) Å для терминальных и 2.8250(4)–3.0748(5) Å для мостиковых атомов иода [14]. Плоскости  $\text{Hg}^1\text{I}^3\text{Hg}^1\text{aI}^3\text{a}$  и  $\text{I}^1\text{I}^2\text{I}^1\text{aI}^2\text{a}$  практически перпендикулярны, угол между ними составляет 86.31°.



Атомы иода участвуют в формировании структуры кристалла **1** посредством образования слабых контактов  $I \cdots H-C_{Ar}$  (2.985 Å),  $I \cdots H-C_{Me}-Sb$  (2.991 Å). Потенциальные координирующие центры – атомы азота аминогрупп – участвуют в слабых межмолекулярных взаимодействиях с молекулой ДМСО ( $N \cdots H-C_{Me}$  2.628 Å) **2**. Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода (азота) и водорода 3.08 (2.65) Å [21].

Таким образом, предложен метод синтеза триарилалкилстибониевых комплексов  $[(4-N,N-Me_2C_6H_4)_3MeSb]I$ ,  $[(4-N,N-Me_2C_6H_4)_3MeSb]_2[Hg_2I_6] \cdot 2DMSO$ , в основе которого лежит реакция алкилирования трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибина по атому сурьмы. Кристаллическая структура комплексов подтверждена методом РСА. В сольвате  $[(4-N,N(Me)_2C_6H_4)_3MeSb]_2[Hg_2I_6] \cdot 2DMSO$  имеет место увеличение координационного числа атома сурьмы до 5, обуславливающего конфигурацию катиона как промежуточную между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance AV-300 с частотой протонного резонанса 300 МГц. Для ядра  $^{13}C$  использовалась методика кросс-поляризации с подавлением диполь-дипольных взаимодействий и вращением под магическим углом. Длительность  $90^\circ$  импульса для протонов составляла 4 мкс, время переноса поляризации – 500–3000 мс, скорость вращения – 5, 7, 16 кГц, диаметр образца – 4 мм, время между импульсами – 20 с, количество накоплений 512. Регистрацию сигналов водорода производили при помощи одноимпульсной последовательности, межимпульсная задержка составляла 3 с. Ошибка определения химического сдвига не превышала 1 м. д. Спектры записывали при 300 К. ИК спектры соединений записаны на Фурье-спектрометре ФСМ 2202 в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе Carlo Erba (модель 1106).

РСА выполнен на дифрактометре Bruker APEX II CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F^2$ . Положения

атомов водорода (кроме водорода метильной группы при атоме  $C^1$  в комплексе **2**) рассчитаны геометрически и уточнены в модели *наездника* (параметры атомов водорода рассчитывали в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов углерода). Атомы водорода метильной группы при атоме  $C^1$  **2** выявлены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности. Максимальная величина пика остаточной электронной плотности в окрестности атома  $C^1$  комплекса **2** не превышает 0.5e. Параметры РСА соединений **1**, **2** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2067967, 2059337). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97, SHELXL [24–26].

**Иодид трис(4-N,N-диметиламинофенил)-метилстибония (1).** К 4.82 г (10.00 ммоль) трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибина [3] в 50 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавляли раствор 9.00 г (53.41 ммоль) метилиодида в 30 мл хлороформа. Смесь выдерживали в темноте при комнатной температуре в закрытой ампуле 48 ч. Растворитель испаряли. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл). Выход 6.18 г (99%), т. пл. 220°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$  3029 ( $C_{Ar}-H$ ), 2951 [ $\nu_{as}(CH_3)$ ], 2924 [ $\nu_{as}(CH_3)$ ], 2853 [ $\nu_s(CH_3)$ ], 2798 (NC–H), 1594 ( $C_{Ar}-C_{Ar}$ ), 1460 [ $\delta(CH_3)$ ], 1433 [ $\delta(NC-H)$ ], 1396 [ $\delta(CH_3)$ ], 1202 (CNC), 1165 (CNC), 947 [ $\delta(CH_3)$ ], 939 [ $\delta(CH_3)$ ], 549 (Sb–C). Найдено, %: С 49.21; Н 5.76; N 5.98.  $C_{25}H_{33}IN_3Sb$ . Вычислено, %: С 48.10; Н 5.33; N 6.73.

**Разложение иодида трис(4-N,N-диметиламинофенил)метилстибония.** 3.00 г соединения **1** в 30 мл воды нагревали при 80°C в течение 0.5 ч. Осадок фильтровали, последовательно промывали водой (25 мл), диэтиловым эфиром (2×15 мл), сушили и перекристаллизовывали (хлороформ-спирт). Выход трис(4-N,N-диметиламинофенил)стибина составляет 1.39 г (60%), т. пл. 229°C (т. пл. 229°C [3]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3056 ( $C_{Ar}-H$ ), 2797 (NC–H), 1588 ( $C_{Ar}-C_{Ar}$ ), 1199 [ $\nu_s(CNC)$ ], 1167 (CNC), 944 [ $\delta(CH_3)$ ], 519 (Sb–C). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.21 д (6H, 2,6-H,  $J$  9.0 Гц), 6.67 д (6H, 3,5-H,  $J$  9.0 Гц), 2.80 с (18H, Me). Найдено, %: С 58.82; Н 6.69; N 9.03.  $C_{24}H_{30}N_3Sb$ . Вычислено, %: С 58.93; Н 6.82; N 9.16.

**Бис[трис(4-N,N-диметиламинофенил)метилсурьмы]бис( $\mu_2$ -иодо)тетраиододимеркурат(II), сольват с диметилсульфоксидом (2).** К 0.50 г (0.80 ммоль) соединения **1**, растворенного в 20 мл ДМСО, прибавляли раствор 0.36 г (0.80 ммоль) иодида ртути(II) в 20 мл ДМСО. Смесь выдерживали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли. Выход 0.81 г (87%), т. пл. 163°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3032 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ), 2952 [ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 2924 [ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 2853 [ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], 2798 ( $\text{NC}-\text{H}$ ), 1594 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1458 [ $\delta(\text{CH}_3)$ ], 1433 [ $\delta(\text{NC}-\text{H})$ ], 1399 [ $\delta(\text{CH}_3)$ ], 1197 ( $\text{CNC}$ ), 1161 ( $\text{CNC}$ ), 1016 ( $\text{SO}$ ), 954 [ $\delta(\text{CH}_3)$ ], 944 [ $\delta(\text{CH}_3)$ ], 549 ( $\text{Sb}-\text{C}$ ). Найдено, %: С 26.94; Н 2.99; N 4.12.  $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Hg}_2\text{I}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Sb}_2$ . Вычислено, %: С 28.02; Н 3.40, N 3.63.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егорова Ирина Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8799-608X>

Гринишак Иван Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2547-1629>

Багрянская Ирина Юрьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7760-5540>

Первухина Наталья Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6200-5657>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы работы выражают благодарность Центру исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение рентгеноструктурного анализа.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Potratz H.A., Rosen J.M. // *Anal. Chem.* 1949. Vol. 21. N 10. P. 1276. doi 10.1021/ac60034a037
- Willard H.H., Perkins L.R. // *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. N 11. P. 1634. doi 10.1021/ac60083a016
- Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. С. 184.
- Huang Y.-Z., Liao Y. // *J. Org. Chem.* 1991. Vol. 56. P. 1381. doi 10.1021/jo00004a010
- Huang Y.-Z., Zhang L.-J., Chen C., Guo G.-Z. // *J. Organometal. Chem.* 1991. Vol. 412. P. 47. doi 10.1016/0022-328X(91)86040-W
- Zhang L.-J., Huang Y.-Z., Huang Z.-H. // *Tetrahedron Lett.* 1991. Vol. 32. N 45. P. 6579. doi 10.1016/0040-4039(91)80226-V
- Zhang L.-J., Mo X.-S., Huang J.-L., Huang Y.-Z. // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34. N 10. P. 1621. doi 10.1016/0040-4039(93)85024-Q
- Rochow E.G., Hurd D.T., Lewis R.N. *The Chemistry of Organometallic compounds.* New York: John Wiley & Sons, 1957. P. 344. doi 10.1002/jps.3030461026
- Brinnand M.E., Dyke W.J.C., Jones W.H., Jones W.J. // *J. Chem. Soc.* 1932. P. 1815. doi 10.1039/JR9320001815
- Henry M.C., Wittig G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. N 3. P. 563. doi 10.1021/ja01488a017
- Henning D., Kempter G., Ahrens E., Benecke K.D., Paul P. // *Z. Chem.* 1967. Vol. 7. N 12. P. 463. doi 10.1002/zfch.19670071213
- Henning D., Kempter G., Worlitzer K.-D. // *Z. Chem.* 1969. Vol. 9. N 8. P. 306. doi 10.1002/zfch.19690090813
- Wada M., Miyake S., Hayashi S., Ohba H., Nobuki S., Hayase S., Erabi T. // *J. Organometal. Chem.* 1996. Vol. 507. P. 53. doi 10.1016/0022-328X(95)05716-3
- Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В., Ельцов И.В., Куратьева Н.В. // *ЖНХ.* 2019. Т. 64. № 1. С. 15; Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V., El'tsov I.V., Kurat'eva N.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 1. P. 28. doi 10.1134/S0036023619010078
- Pearson R.G. // *J. Chem. Educ.* 1968. Vol. 45. N 9. P. 581. doi 10.1021/ed045p581
- Egorova I., Zhidkov V., Zubakina I., Rodionova N., El'tsov I. // *J. Organometal. Chem.* 2020. Vol. 907. P. 121077. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.121077
- Burt J., Levason W., Reid G. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 260. P. 65. doi 10.1016/j.ccr.2013.09.020
- Smith B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.* Boca Raton: CRC Press, 1998. 288 pp.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: J. Wiley & Sons, 1986. 484 pp.
- Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D., Jr. // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 64. P. 1534. doi 10.1021/j100839a046

21. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
22. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reyes M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
23. Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995. P. 2895. doi 10.1039/dt9950002895
24. Sheldrick G.M. SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis. Göttingen University, Göttingen, 1997.
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2007. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
26. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

## Synthesis and Structure of Antimony Complex Compounds [(4-*N,N*-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]I and [(4-*N,N*-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]·2DMSO

I. V. Egorova<sup>a,\*</sup>, V. V. Zhidkov<sup>a</sup>, I. P. Grinishak<sup>a</sup>, N. A. Rodionova<sup>a</sup>,  
I. Y. Bagryanskaya<sup>b</sup>, and N. V. Pervukhina<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Blagoveschensk State Pedagogical University, Blagoveschensk, 675000 Russia

<sup>b</sup> N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>c</sup> A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Received April 26, 2021; revised May 25, 2021; accepted May 27, 2021

For the first time tris(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methylstibonium iodide was prepared as a result of the alkylation of tris(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)stibane with methyl iodide. Decomposition of this complex in hot water has led to tris(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)stibane formation. [(4-*N,N*-(Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeSb]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]·2DMSO was obtained. A significant distortion of the tetrahedral cation coordination is caused by the additional interaction of the oxygen atom of the DMSO molecule with the antimony atom.

**Keywords:** tris(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)stibane, methyl iodide, mercury(II) iodide, X-ray diffraction analysis, NMR spectroscopy