

УДК 546.86

**БИ- И ОКТАЭДРНЫЕ ИОДОАНТИМОНАТЫ(III)  
С 1,2-ДИМЕТИЛПИРИДИНИЕМ И 3-БРОМ-1-ЭТИЛПИРИДИНИЕМ:  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2024 г. И. А. Шенцева<sup>a</sup>, К. А. Тагильцев<sup>a, b</sup>, А. Н. Усолицев<sup>a</sup>,  
Н. А. Коробейников<sup>a, b, \*</sup>, В. Р. Шаяпов<sup>a</sup>, М. Н. Соколов<sup>a</sup>, С. А. Адонин<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Взаимодействием  $\text{SbI}_3$  и иодидов соответствующих катионов в органических растворителях получены новые комплексы сурьмы (3-Br-1-EtPy)<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**1**) и (1,2-MePy)<sub>4</sub>[Sb<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (**2**). Особенности кристаллической структуры соединений установлены методом РСА. Комплексы термически стабильны до 200°С и имеют ширину запрещенной зоны ~2.2 эВ.

**Ключевые слова:** сурьма, галогенидные комплексы, кристаллическая структура, комплексные соединения

**DOI:** 10.31857/S0044457X24080053, **EDN:** XKNWYE

## ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы *p*-элементов (галогенометаллаты, ГМ) привлекают особое внимание исследователей как вследствие большого структурного разнообразия [1–6], так и благодаря ряду физических свойств, представляющих интерес с точки зрения материаловедения. Одно из важных направлений изучения данных материалов связано с развитием фотовольтаических систем, изначально основанных на галогенидных соединениях свинца(II) со структурой перовскита [7–12]. КПД изучаемых экспериментальных устройств вырос от 3 до 25% чуть более чем за десятилетие [13, 14]. Тем не менее высокая токсичность свинца и низкая стабильность фотовольтаических ячеек остаются ключевыми проблемами на пути к более широкому применению данной технологии. Все больше изучаются соединения других элементов: Bi, Sb [15–19], Sn [20, 21] или комбинации нескольких металлов [22–27].

В получении структурно разнообразных ГМ Bi(III) и Sb(III) важную роль играет природа катиона, соль которого используется в синтезе. В силу того, что общие закономерности, позволяющие це-

ленаправленно создавать ГМ с заданными свойствами, до сих пор не найдены, основным методом в данной области остается скрининг с применением структурно близких катионов и изучение физико-химических свойств полученных комплексов.

Как показывает анализ Кембриджской базы структурных данных, число структурно охарактеризованных иодидных комплексов сурьмы гораздо меньше, чем аналогичных соединений висмута (104 и 462 соответственно). В настоящей работе получены два новых комплекса сурьмы с алкилированными производными пиридина — (3-Br-1-EtPy)<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**1**) и (1,2-MePy)<sub>4</sub>[Sb<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (**2**) и методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено их строение. Определена термическая стабильность полученных соединений. Ширина запрещенной зоны составляет 2.14 и 2.24 эВ для **1** и **2** соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **2** проводили на воздухе. Соли органических катионов (1,2-диметилпиридиний иодистый и 3-бром-1-этилпиридиний иодистый) были получены реакцией иодистого метила

и иодистого этила соответственно с 2-метилпиридином и 3-бромпиридином в ацетонитриле при 70°C в течение 24 ч. Остальные реактивы были взяты из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки.

**Синтез 1.** Навески 25 мг  $\text{SbI}_3$  (0.05 ммоль) и 23.5 мг (0.075 ммоль) 3-бром-1-этилпиридиния иодистого растворяли в 2.5 мл смеси растворителей ацетонитрил/ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения в смесь добавляли 0.5 мл  $\text{EtOH}$ , далее медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Получены оранжевые кристаллы. Выход 69%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3024 ср., 1618 сл., 1485 с., 1441 с., 1317 сл., 1238 сл., 1169 ст., 1107 ср., 1028 сл., 806 ср., 673 ср. В расчете на  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Br}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  вычислено, %: С 7.8; Н 0.8; N 1.3; найдено, %: С 8.0; Н 1.0; N 1.4.

**Синтез 2.** Навески 85.4 мг  $\text{SbI}_3$  (0.17 ммоль) и 20 мг (0.09 ммоль) 1,2-диметилпиридиния иодистого растворяли в 8 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После полного растворения всех реагентов полученную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки после частичного упаривания растворителя был получен оранжевый кристаллический осадок. Выход 73%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 сл., 3059 сл., 2918 сл., 2853 сл., 1632 с., 1576 ср., 1506 с., 1468 с., 1373 ср., 1281 ср., 1184 ср., 1167 ср., 1030 ср., 766 с., 692 ср., 430 с. В расчете на  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$  вычислено, %: С 6.8; Н 0.8; N 1.1; найдено, %: С 11.7; Н 1.5; N 1.3.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** были получены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ -и  $\phi$ -сканирования. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры соединений **1** и **2** расшифрованы с использованием программы SHELXT [28] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 [29] в программе Olex2 [30]. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. Cif-файлы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 2330914, 2330915; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

**Рентгенофазовый анализ (РФА).** Данные порошкового РФА были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов  $2\theta$  4°–50°,

шаг 0.03°, время накопления 0.5 с/шаг). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллический образец истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой. Все пики на дифрактограммах соединений **1** и **2** были проиндцированы по данным рентгеноструктурного анализа, образцы однофазные.

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** осуществляли на приборе TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 25–450°C при токе газа 60 мл/мин, скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

**Оптические свойства.** Спектры порошков **1** и **2** снимали с помощью системы, состоящей из спектрометра Колибри-2 (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400–7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

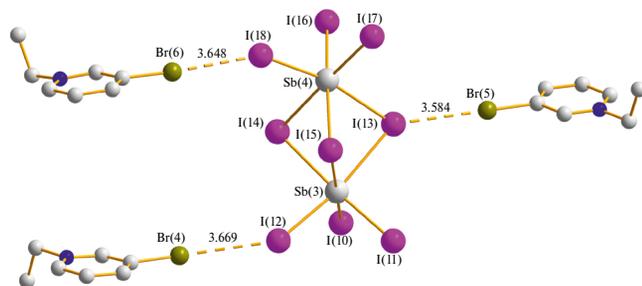
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс **1** был получен в смеси растворителей ацетонитрил/ацетон, в то время как в синтезе **2** использовали только ацетонитрил. Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Независимая часть ячейки содержит два фрагмента  $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$  и шесть катионов. Фрагмент  $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$  сформирован двумя октаэдрами  $\{\text{SbI}_6\}$ , имеющими общую грань. Расстояния  $\text{Sb}-\text{I}_{\text{терм}}$  составляют 2.8461(7)–2.8802(8) Å,  $\text{Sb}-\text{I}_{\mu 2} = 3.2046(7)$ – $3.3166(7)$  Å. Фрагменты  $\{\text{Sb}_2\text{I}_9\}$  связаны с тремя катионами (рис. 1) нековалентными контактами  $\text{Br}\cdots\text{I}$ , которые заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3.81 Å [31]). Эти контакты можно классифицировать как галогенную связь [32–39] первого ( $\text{Br}(4)\cdots\text{I}(12)$  3.6694(11) Å и  $\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$ , 3.6478(11) Å) и второго типа (3.5835(9) Å,  $\text{Br}(5)\cdots\text{I}(13)$ ). Вывод о типе галогенного контакта сделан на основании сравнения соответствующих углов при данных атомах, например, для  $\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$  углы равны 152.77° ( $\text{Sb}(4)-\text{I}(1)\cdots\text{Br}(2)$ ) и 167.74° ( $\text{C37}-\text{Br}(6)\cdots\text{I}(18)$ ), что позволяет отнести это взаимодействие к первому типу.

Анион соединения **2** представляет собой крупные дискретные блоки  $[\text{Sb}_8\text{I}_{28}]$ . Примеры комплексов такого состава ограничены рядом иодидных производных сурьмы [40–43] и одним бромидным [44]. Для висмута в литературе также представлен ряд

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	<b>1</b>	<b>2</b>
Брутто-формула	$C_{21}H_{27}Br_3I_9N_3Sb_2$	$C_{28}H_{40}I_{28}N_4Sb_8$
$M$	1946.78	4959.84
$T, K$	150	150
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$Pc$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	13.0859(11)	13.2480(4)
$b, \text{Å}$	21.3396(16)	13.2888(4),
$c, \text{Å}$	15.3330(12)	15.1807(5)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	90, 90.493(3), 90	96.352(1), 102.068(1), 115.906(1)
$V, \text{Å}^3$	4281.5(6)	2288.06(12)
$Z$	4	1
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.020	3.600
$\mu, \text{мм}^{-1}$	10.57	11.79
$F(000)$	3432	2128
Размер кристалла	$0.13 \times 0.11 \times 0.03$	$0.1 \times 0.04 \times 0.03$
Излучение	$MoK_{\alpha} (\lambda = 0.71073)$	$MoK_{\alpha} (\lambda = 0.71073)$
Область сбора данных по $2\theta$ , град	29.619–1.556	28.302–2.365
Диапазоны $h, k, l$	$-29 \leq h \leq 29, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 20$
Измерено отражений, независимых отражений, отражений с $I > 2\sigma(I)$	128212, 24057, 22870	26531, 11320, 8945
Число ограничений/ уточняемых параметров	2/691	124/380
$R$ -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0285, wR_2 = 0.0496$	$R_1 = 0.0466, wR_2 = 0.0535$
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0259, wR_2 = 0.0489$	$R_1 = 0.0314, wR_2 = 0.0492$
GOOF по $F^2$	1.121	0.999
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	0.71/–0.82	1.32/–1.08

**Рис. 1.** Нековалентные взаимодействия (пунктир) в кристаллической структуре соединения **1**. Атомы водорода не показаны.

октаэдрных иодидных комплексов [45–48]. Атомы сурьмы в **2**, в отличие от более известного структурного типа  $\alpha$ - $M_8I_{28}$  [49], где атомы выстроены в две параллельные линии, располагаются в двух плоскостях и зигзагообразно чередуются (рис. 2). Известен

один пример аниона такого строения в соединении  $[(CH_3)_4N]_4[Sb_8Cl_{28}]$  [50]. Подобный способ расположения атомов сурьмы также можно обнаружить в соединении с полимерным анионом состава  $\{Sb_{10}I_{34}\}_n$  [4]. В структуре **2** присутствуют четыре кристаллографически независимых атома Sb, которые отличаются своим координационным окружением. Атомы Sb(1), Sb(2) и Sb(3) связаны с двумя терминальными и четырьмя мостиковыми атомами иода ( $\mu_2, \mu_3$  и  $\mu_4$ ), атом Sb(4) — с тремя терминальными и тремя мостиковыми атомами I ( $\mu_2, \mu_3$ ) соответственно. Расстояния Sb–I приведены в табл. 2.

Один из катионов в структуре **2** разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.624/0.376. Стоит отметить наличие нековалентных взаимодействий (рис. 3) между терминальными атомами иода анионов, расстояния между которыми меньше

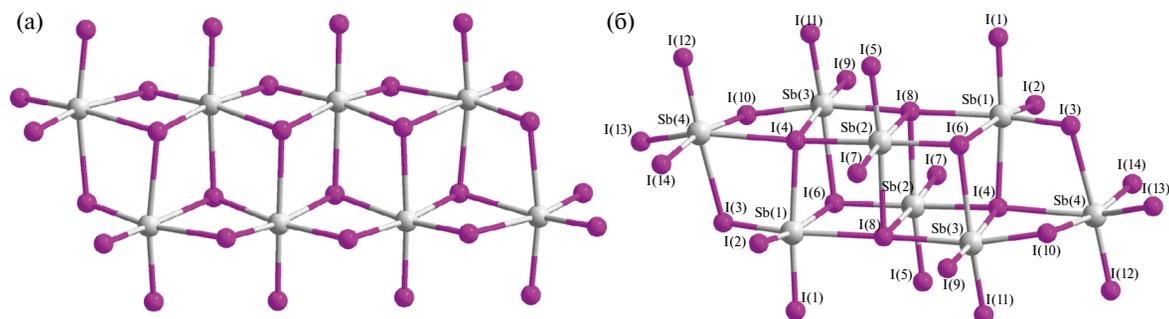


Рис. 2. Структурный тип  $\{\alpha\text{-M}_8\text{I}_{28}\}$  (а); строение аниона соединения **2** (б). Атомы сурьмы пронумерованы.

Таблица 2. Расстояния Sb–I в анионе соединения **2**

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
I(1)–Sb(1)	2.8161(6)	I(9)–Sb(3)	2.7994(5)
I(2)–Sb(1)	2.7758(5)	I(10)–Sb(3)	2.8370(5)
I(3)–Sb(1)	2.8041(5)	I(11)–Sb(3)	2.7563(5)
I(4)–Sb(2)	3.1977(5)	I(12)–Sb(4)	2.7600(6)
I(5)–Sb(2)	2.7812(5)	I(13)–Sb(4)	2.7497(5)
I(6)–Sb(2)	2.9185(5)	I(14)–Sb(4)	2.7834(5)
I(7)–Sb(2)	2.8086(5)		

суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов I(2)⋯I(14) 3.8903(6) и I(7)⋯I(7) 3.9049(6) Å по сравнению с суммой радиусов двух атомов иода 3.98 [31]). Исходя из геометрических характеристик, оба контакта в структуре **2** следует отнести к галогенным связям первого типа. Таким образом, в данных соединениях преобладают галогенные контакты типа I, которые, как принято считать, являются эффектами кристаллической упаковки [39, 51].

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, соединения **1** и **2** были получены в чистом виде (рис. 4). Это позволило охарактеризовать их термическую стабильность. Разложение соединений **1** и **2** происходит полностью в одну стадию и заканчивается при температуре ~320°C (рис. 5). Соединение **1** несколько стабильнее — его разложение начинается при температуре ~210°C по сравнению со 170°C для комплекса **2**.

Спектры диффузного отражения соединений **1** и **2** приведены на рис. 6. С помощью функции Кубелки–Мунка были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны (ШЗЗ). ШЗЗ для соединения **1** была взята как среднее положение первого максимума перехода с минимальной энергией и составила 2.14 эВ. Для комплекса **2** этот показатель несколько больше — 2.24 эВ. Оба значения заметно выше, чем для трехмерных иодидов свинца или олова с метилламмонийным катионом (MAPbI<sub>3</sub> — 1.52 эВ;

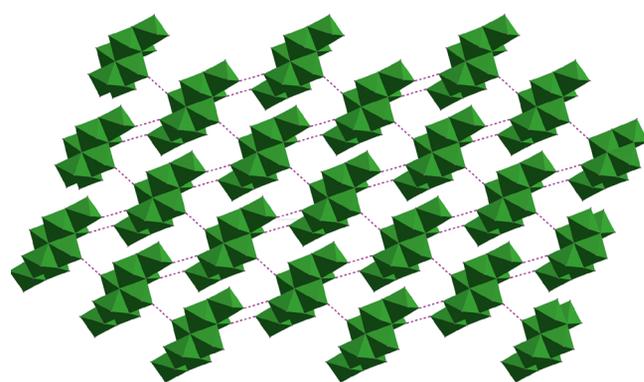


Рис. 3. Контакты I⋯I (показаны пунктиром) в анионной части комплекса **2**.

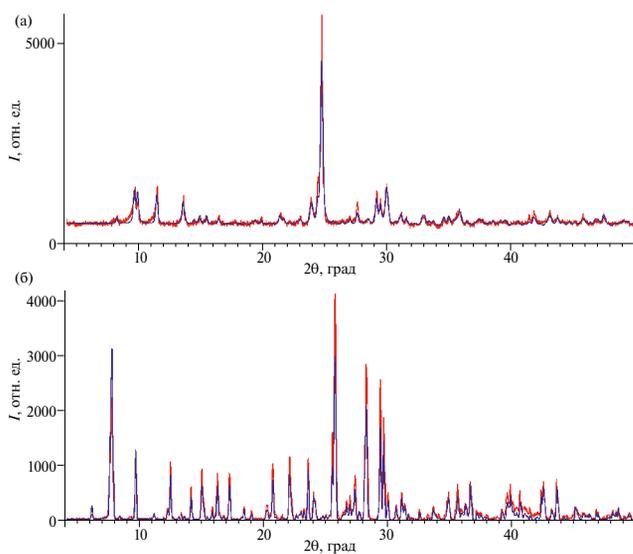


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы соединений **1** (а) и **2** (б): рассчитанная из данных PCA (синяя) и экспериментальная (красная).

MASnI<sub>3</sub> — 1.2 эВ [52]). В зависимости от топологии и строения катиона двумерные и одномерные полимерные соединения олова могут иметь ШЗЗ от 1.65 до 2.4 эВ [53]. Для иодоантимонатов значения ширины запрещенной зоны также варьируются

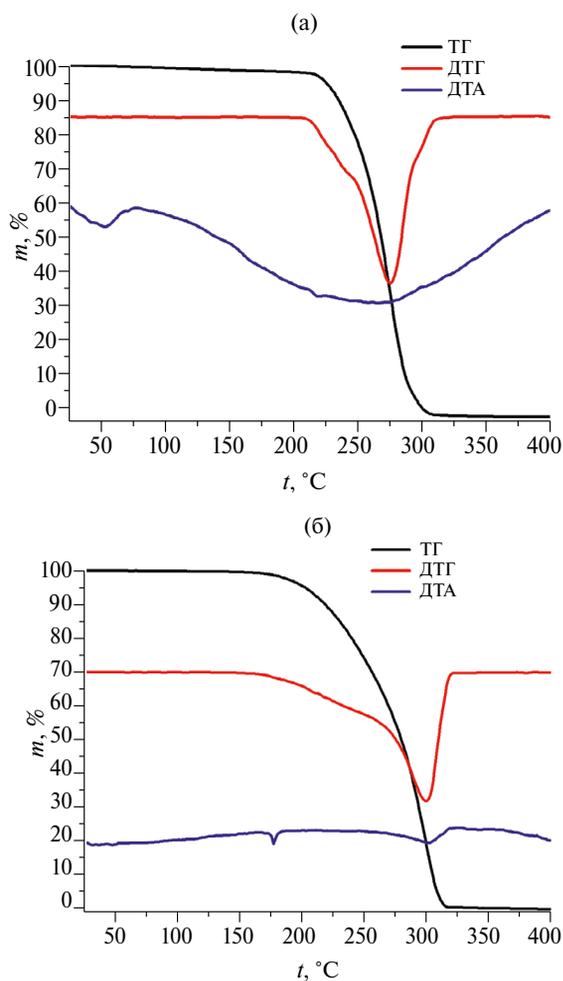


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединений 1 (а) и 2 (б).

в широких пределах [2]. Значения, полученные для 1 и 2, слишком высоки, однако для подобных соединений висмута или сурьмы возможно и другое применение, в частности в области фотодетекторов или фотокатализа [54, 55].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Д.В. Кочеллакову и В.Ю. Комарову за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН; И.В. Королькову за проведение экспериментов по порошковой дифракции. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, номер госзадания 121031700313-8).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (получение реактивов из коммерческих источников, термогравиметрический анализ,

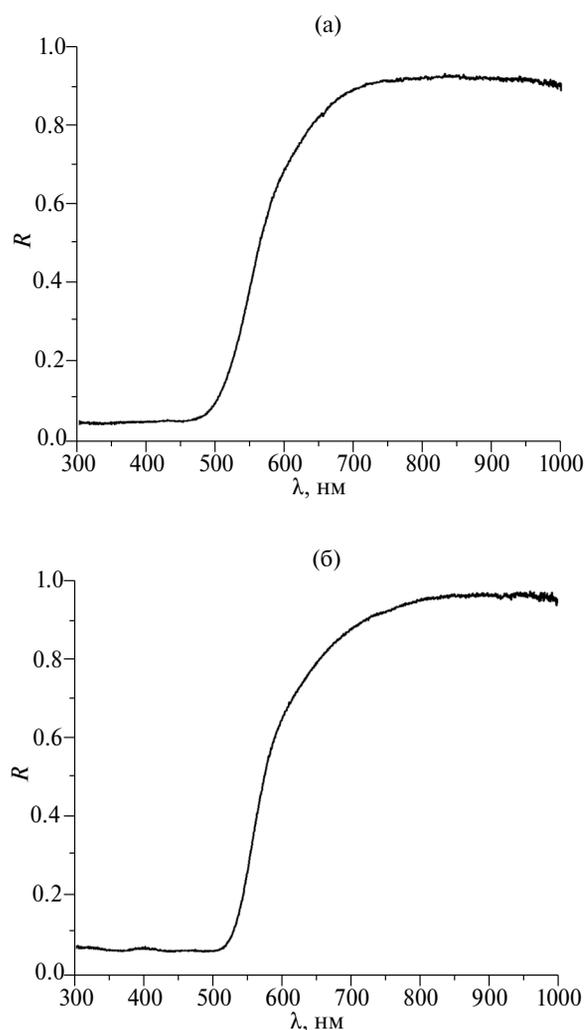


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений 1 (а) и 2 (б).

запись спектров диффузного отражения, проект № 23-73-10054).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mercier N., Louvain N., Bi W. // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 5. P. 720. <https://doi.org/10.1039/b817891g>
2. Möbs J., Stuhmann G., Weigend F. et al. // Chem. A. Eur. J. 2023. V. 29. № 2. P. E202202931. <https://doi.org/10.1002/chem.202202931>
3. Heine J., Peerless B., Dehnen S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 24. <https://doi.org/10.1002/anie.202218771>

4. *Dehnhardt N., Böth A., Heine J.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 16. P. 5222.  
<https://doi.org/10.1039/C9DT00575G>
5. *Petrochenkova N.V., Storozhuk T.V., Mirochnik A.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 7. P. 468.  
<https://doi.org/10.1023/A:1016245126807>
6. *Möbs J., Stuhmann G., Wippermann S. et al.* // Chempluschem. 2023. V. 88. № 6. P. E202200403.  
<https://doi.org/10.1002/cplu.202200403>
7. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6050.  
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
8. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Goodilin E.A. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. № 5. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12050657>
9. *Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
10. *Petrov A.A., Pellet N., Seo J.Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 2. P. 587.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03965>
11. *Pitaro M., Tekelenburg E.K., Shao S. et al.* // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 1.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202105844>
12. *Tutantsev A.S., Udalova N.N., Fateev S.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 20. P. 11117.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03661>
13. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al.* // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2022. V. 30. № 7. P. 687.  
<https://doi.org/10.1002/pip.3595>
14. *Zhang X., Yu Z., Zhang D. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. № 33. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.202201320>
15. *Vasiliev A.A., Bykov A.V., Shestimerova T.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. № 3. P. 641.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3828-1>
16. *Szklarz P., Jakubas R., Gagor A. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 8. P. 1780.  
<https://doi.org/10.1039/D0QI00137F>
17. *Khan A., Han S., Liu X. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 12. P. 3028.  
<https://doi.org/10.1039/c8qi00902c>
18. *Rowińska M., Piecha-Bisiorek A., Medycki W. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 9. P. 3894.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28093894>
19. *Oswald I.W.H., Mozur E.M., Moseley I.P. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5818.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00170>
20. *Liu H., Zhang Z., Zuo W. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. № 3.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>
21. *Wang C., Gu F., Zhao Z. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 31. P. 1907623.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201907623>
22. *Vargas B., Ramos E., Pérez-Gutiérrez E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 27. P. 9116.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b04119>
23. *Möbs J., Luy J.N., Shlyaykher A. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 43. P. 15855.  
<https://doi.org/10.1039/d1dt02828f>
24. *Shentseva I.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 6. P. 754.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.11.015>
25. *Shentseva I.A., Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 8. P. 7234.  
<https://doi.org/10.3390/ijms24087234>
26. *Chai W.-X., Wu L.-M., Li J.-Q. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 4. P. 1042.  
<https://doi.org/10.1021/ic062091s>
27. *Chai W.X., Wu L.M., Li J.Q. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 21. P. 8698.  
<https://doi.org/10.1021/ic700904d>
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
31. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.  
<https://doi.org/10.1021/JP8111556>
32. *Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 230.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
33. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.  
<https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
34. *Semenov A.V., Baykov S.V., Soldatova N.S. et al.* // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 15. P. 6128.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00229>
35. *Bartashevich E.V., Sobalev S.A., Matveychuk Y.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 10. P. 1607.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621100164>
36. *Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Verzhinina E.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
37. *Zelenkov L.E., Ivanov D.M., Tyumentsev I.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 19. P. 11870.  
<https://doi.org/10.3390/ijms231911870>
38. *Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3626.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00408>
39. *Cavallo G., Metrangola P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>

40. Pohl S., Saak W., Haase D. // *Z. Naturforsch. B.* 1987. V. 42. № 12. P. 1493.  
<https://doi.org/10.1515/znb-1987-1201>
41. Pohl S., Lötz R., Haase D. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1988. V. 43. № 9. P. 1144.  
<https://doi.org/10.1515/znb-1988-0910>
42. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. V. 621. № 1. P. 47.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956210110>
43. Carmalt C.J., Norman N.C., Farrugia L.J. // *Polyhedron.* 1993. V. 12. № 17. P. 2081.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84369-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84369-7)
44. Fachbereich Biologie-Chemie, Universität Gh., D.-Kassel W. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 1996. V. 51. № 9. P. 1245.  
<https://doi.org/10.1515/znb-1996-0906>
45. Usoltsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 10. P. 1482.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100193>
46. Peloquin A.J., McMillen C.D., Pennington W.T. // *CrystEngComm.* 2022. V. 24. № 35. P. 6251.  
<https://doi.org/10.1039/D2CE00904H>
47. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 11. P. 1768.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110126>
48. Heine J. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 21. P. 10069.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT00813A>
49. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.010>
50. Kangjing Z., Xiaoqing L. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1990. V. 190. № 1–4. P. 97.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.1989.190.14.97>
51. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 8. P. 2514.  
<https://doi.org/10.1021/ar5001555>
52. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 15. P. 9019.  
<https://doi.org/10.1021/ic401215x>
53. Stoumpos C.C., Mao L., Malliakas C.D. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 1. P. 56.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764>
54. Chen X., Jia M., Xu W. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 51b. P. 1245.  
<https://doi.org/10.1002/adom.202202153>
55. Jin Z., Zhang Z., Xiu J. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 32. P. 16166.  
<https://doi.org/10.1039/d0ta05433j>

## DI- AND OCTANUCLEAR IODOANTIMONATES(III) WITH 1,2-DIMETHYLPYRIDINIUM AND 3-BROMO-1-ETHYLLPYRIDINIUM: CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

I. A. Shentseva<sup>a</sup>, K. A. Tagiltsev<sup>a, b</sup>, A. U. Usoltsev<sup>a</sup>, N. A. Korobeynikov<sup>a, b, \*</sup>,  
 V. R. Shayapov<sup>a</sup>, M. N. Sokolov<sup>a</sup>, S. A. Adonin<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>b</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>c</sup>Irkutsk Favorsky Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia

\*e-mail: korobeynikov@niic.nsc.ru

By the reaction of SbI<sub>3</sub> and iodides of the corresponding cations in organic solvents, two new antimony complexes were obtained — (3-Br-1-EtPy)<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (**1**), (1,2-MePy)<sub>4</sub>[Sb<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (**2**). The features of the crystal structure of the compounds were determined by X-ray diffraction. The complexes are thermally stable up to at least 200°C and have a band gap of about 2.2 eV.

**Keywords:** antimony, halide complexes, crystal structure, coordination complex