**SUPPLEMENTARY MATERIALS – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**Synthesis and structure of hybrid halobismuthates of N-acetonylpyridinium derivatives**

**Синтез и структура гибридных галовисмутатов производных N-ацетонилпиридиния**

**P. A. Buikin, A.Yu. Rudenko, A. B. Ilyukhin, V.Yu. Kotov**

**П. А. Буйкин, А. Ю. Руденко, А. Б. Илюхин, В. Ю. Котов**

**Russian Journal of Inorganic Chemistry**

**Журнал неорганической химии**

**Table of contents**

[**Table S1.** Crystal data and structure refinement for **I-VII**. 2](#_Toc44094553)

[**Table S2.** Interatomic distances I…I in fragment M-I…I2…I-M. 4](#_Toc44094553)

[**Fig. S1.** Stacking interactions in the structure **I** 5](#_Toc44094554)

[**Fig. S2.** 1D anionic chain [Bi2Br10]4- in structure **I** 5](#_Toc44094555)

[**Fig. S3-S4.** Projections of **I** and **II** along c axis 6](#_Toc44094556)

[**Fig. S5-S7.** Anionic fragments in structures **III**, **V** and **VII** 8](#_Toc44094558)

[**Fig. S8.** Diffuse reflectance spectra of **I** and **VII**. 9](#_Toc44094559)

[**Fig. S9.** X-ray Rietveld refinement profiles for **I**, **III** and **VII** 10](#_Toc44094561)

[**Fig. S10.** XRD patterns of **V** and **VI** mixture 11](#_Toc44094562)

Table S1.Crystal data and structure refinement for **I-VII**.

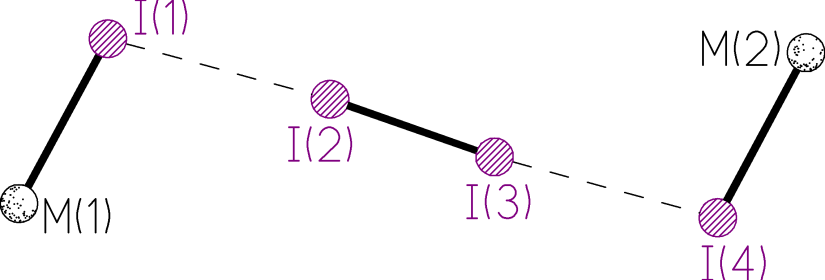
**Taблица S1.** Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **I-VII**.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | **I** | **II** | **III** | **IV** |
| Формула | C32H40Bi2Br10N4O4 | C16H20BiBr6KN2O2 | C32H40Bi4I16N4O4 | C32H39Bi2I13N4O4 |
| *М* | 1761.74 | 999.88 | 3411 | 2611.33 |
| *T*, К | 297(2) | 150(2) | 150(2) | 150(2) |
| Излучение, , Å | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Сингония | Ромбичпеская | Моноклинная | Триклинная | Триклинная |
| Пр.гр. | *Pnma* | *C*2/*m* | *P*-1 | *P*-1 |
| a, Å | 19.0333(7) | 20.9081(4) | 11.3393(4) | 11.2141(5) |
| b, Å | 21.0867(9) | 8.02500(10) | 12.2558(4) | 11.8728(5) |
| c, Å | 12.2648(5) | 8.32310(10) | 13.9630(5) | 22.5318(9) |
| α, ° | 90 | 90 | 67.5887(13) | 94.3140(10) |
| β, ° | 90 | 110.1290(10) | 79.4126(13) | 91.9330(10) |
| γ, ° | 90 | 90 | 69.4982(12) | 91.6680(10) |
| *V*, Å3 | 4922.5(3) | 1311.21(3) | 1677.46(10) | 2988.2(2) |
| *Z* | 4 | 2 | 1 | 2 |
| *Dх*, г/см3 | 2.377 | 2.533 | 3.377 | 2.902 |
| μ, мм-1 | 15.293 | 16.039 | 17.853 | 12.629 |
| F(000) | 3232 | 916 | 1472 | 2292 |
| Размер образца, мм | 0.20 x 0.14 x 0.12 | 0.22 x 0.20 x 0.20 | 0.08 x 0.04 x 0.02 | 0.20 x 0.12 x 0.10 |
| интервал θ, град | 2.199, 28.375 | 2.606, 33.768 | 2.416, 29.574 | 2.404, 30.536 |
| Пределы *h, k, l* | -25<=*h*<=25 | -30<=*h*<=29 | -15<=*h*<=14 | -16<=*h*<=16 |
| -28<=*k*<=27 | -12<=*k*<=12 | -16<=*k*<=17 | -16<=*k*<=16 |
| -16<=*l*<=16 | -12<=*l*<=13 | -19<=*l*<=18 | -31<=*l*<=32 |
| Число измеренных отражений | 92686 | 18543 | 38593 | 55996 |
| Число независимых отражений, *R*int | 6315, 0.0730 | 2634, 0.0368 | 9095, 0.0417 | 16824, 0.0312 |
| Полнота до θ = 25.242° | 99.90% | 99.90% | 99.90% | 99.70% |
| Max, min пропускание | 0.0479, 0.0138 | 0.056, 0.0135 | 0.1577, 0.0795 | 0.0511, 0.0199 |
| Метод уточнения | МНК по *F*2 | МНК по *F*2 | МНК по *F*2 | МНК по *F*2 |
| Число параметров | 255 | 79 | 271 | 651 |
| *S* | 1.143 | 1.081 | 1.014 | 0.922 |
| *R*1, *wR*2 [*I*>2σ(*I*)] | 0.0335, 0.0717 | 0.0209, 0.0539 | 0.0337, 0.0560 | 0.0374, 0.0938 |
| *R*1, *wR*2 (все данные) | 0.0529, 0.0825 | 0.0226, 0.0545 | 0.0506, 0.0598 | 0.0495, 0.1002 |
| ∆ρmax/∆ρmin э/Å3 | 1.255, -0.635 | 1.017, -1.323 | 1.608, -1.414 | 2.418, -1.293 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | **V** | **VI** | **VII** |
| Формула | C30H42Bi2Br9N3O3 | C30H42Bi2Br9N3O3 | C40H56Bi4I17.38N4O4 |
| *М* | 1629.8 | 1629.8 | 3698.3 |
| *T*, К | 297(2) | 297(2) | 297(2) |
| Излучение, l, Å | 0.7107 | 0.7107 | 0.7107 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр.гр. | *P*21/n | *P*21/n | *P*21/c |
| a, Å | 13.7746(5) | 12.9904(4) | 13.3591(3) |
| b, Å | 24.0388(9) | 28.2169(8) | 23.1437(5) |
| c, Å | 14.1676(5) | 13.8508(4) | 12.8497(3) |
| β, ° | 100.2890(10) | 111.4160(10) | 94.9703(7) |
| *V*, Å3 | 4615.8(3) | 4726.4(2) | 3957.92(15) |
| *Z* | 4 | 4 | 2 |
| *Dх*, г/см3 | 2.345 | 2.29 | 3.103 |
| μ, мм-1 | 15.436 | 15.075 | 15.677 |
| F(000) | 2992 | 2992 | 3218 |
| Размер образца, мм | 0.20 x 0.18 x 0.12 | 0.36 x 0.12 x 0.10 | 0.12 x 0.04 x 0.02 |
| интервал θ, град | 2.080, 26.404 | 2.339, 27.119 | 2.286, 27.145 |
| Пределы *h, k, l* | -17<=*h*<=17 | -16<=*h*<=16 | -17<=*h*<=17 |
| -30<=*k*<=30 | -36<=*k*<=36 | -29<=*k*<=29 |
| -17<=*l*<=17 | -17<=*l*<=17 | -16<=*l*<=16 |
| Число измеренных отражений | 90865 | 82909 | 100493 |
| Число независимых отражений, *R*int | 9455, 0.0982 | 10433, 0.0833 | 8761, 0.0698 |
| Полнота до θ = 25.242° | 100% | 99.90% | 99.90% |
| Max, min пропускание | 0.0932, 0.0527 | 0.0943, 0.0305 | 0.0462, 0.0159 |
| Метод уточнения | МНК по *F*2 | МНК по *F*2 | МНК по *F*2 |
| Число параметров | 434 | 433 | 409 |
| *S* | 0.862 | 1.012 | 1.14 |
| *R*1, *wR*2 [*I*>2σ(*I*)] | 0.0422, 0.1121 | 0.0375, 0.0906 | 0.0527, 0.1156 |
| *R*1, *wR*2 (все данные) | 0.0794, 0.1385 | 0.0580, 0.1005 | 0.0679, 0.1220 |
| ∆ρmax/∆ρmin э/Å3 | 0.722, -1.647 | 1.190, -1.076 | 1.152, -1.225 |

Table S2**.** Interatomic distances I…I in fragment M-I…I2…I-M.

**Таблица S2.** Расстояния I…I во фрагменте M-I…I2…I-M.



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Refcode | d(I2-I3), Å | d(I1-I2), Å | d(I3-I4), Å |
| CALPUA | 2.745 | 3.485 | 3.527 |
| GEJQER | 2.738 | 3.500 | 3.395 |
| GEJQER | 2.733 | 3.621 | 3.334 |
| GUBBEK | 2.740 | 3.438 | 3.438 |
| IOHZCU | 2.806 | 3.353 | 3.353 |
| KELTAW | 2.754 | 3.542 | 3.339 |
| MAWQOR | 2.776 | 3.391 | 3.391 |
| NULKEM | 2.761 | 3.391 | 3.411 |
| SOCLOL | 2.794 | 3.243 | 3.562 |
| SUTTIK | 2.768 | 3.354 | 3.517 |
| XIQKAL | 2.753 | 3.488 | 3.488 |

CALPUA L.R.Gray, D.J.Gulliver, W.Levason, M.Webster. Inorg.Chem. , 22, 2362, 1983.

GEJQER P.H.Svensson, J.Rosdahl, L.Kloo. Chem.-Eur.J. , 5, 305, 1999.

GUBBEK P.H.Svensson, L.Kloo. Inorg.Chem. , 38, 3390, 1999.

IOHZCU M.F.Belicchi, G.G.Fava, C.Pelizzi. Acta Crystallogr., Sect.B: Struct.Crystallogr.Cryst.Chem. , 37, 924, 1981.

KELTAW D.B.Morse, T.B.Rauchfuss, S.R.Wilson. J.Am.Chem.Soc. , 112, 1860, 1990.

MAWQOR N.Masuhara, S.Nakashima, K.Yamada. Chem.Lett. , 34, 1352, 2005.

NULKEM N.Martinez-Espada, M.Mena, A.Perez-Redondo, V.Varela-Izquierdo, C.Yelamos. Dalton Trans. , 44, 9782, 2015.

SOCLOL J.Le Bras, H.Amouri, J.Vaissermann. Inorg.Chem. , 37, 5056, 1998.

SUTTIK A.J.Blake, R.O.Gould, Wan-Sheung Li, V.Lippolis, S.Parsons, C.Radek, M.Schroder. Inorg.Chem. , 37, 5070, 1998.

XIQKAL L.Hewison, S.H.Crook, B.E.Mann, A.J.H.M.Meijer, H.Adams, P.Sawle, R.A.Motterlini. Organometallics , 31, 5823, 2012.

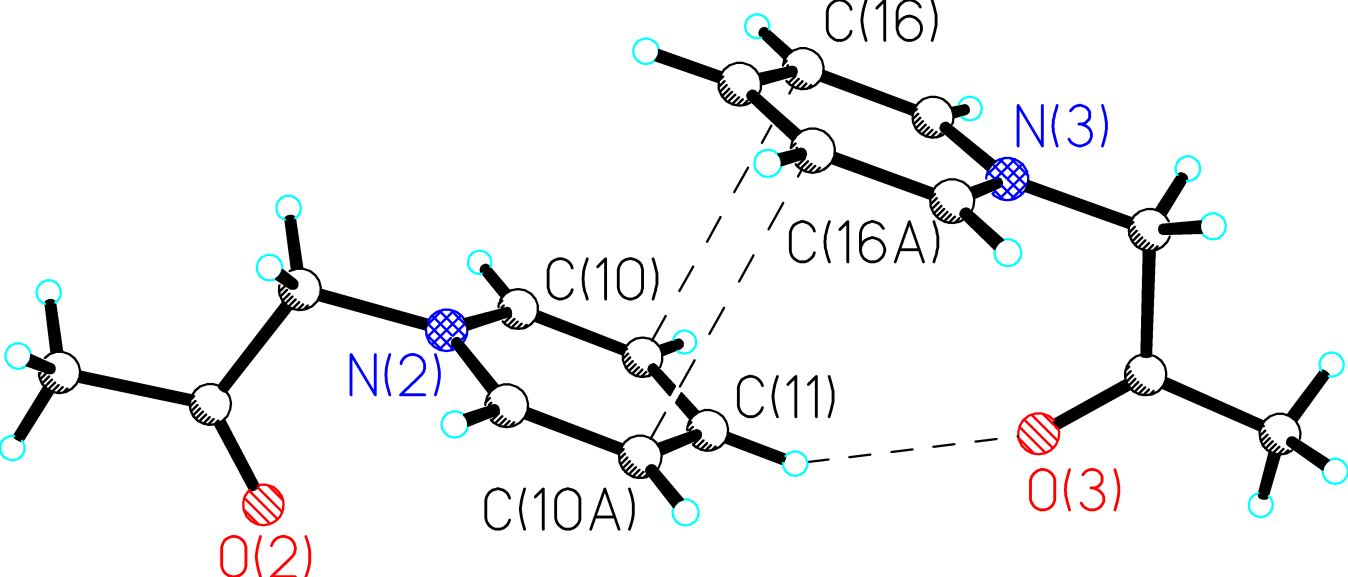


Fig. S1**.** Stacking interactions between [1-(CH2C(O)CH3)Py] fragments in the structure **I**.

**Рис. S1.** Стекинг взаимодействия между фрагментами [1-(CH2C(O)CH3)Py] в структуре **I**.

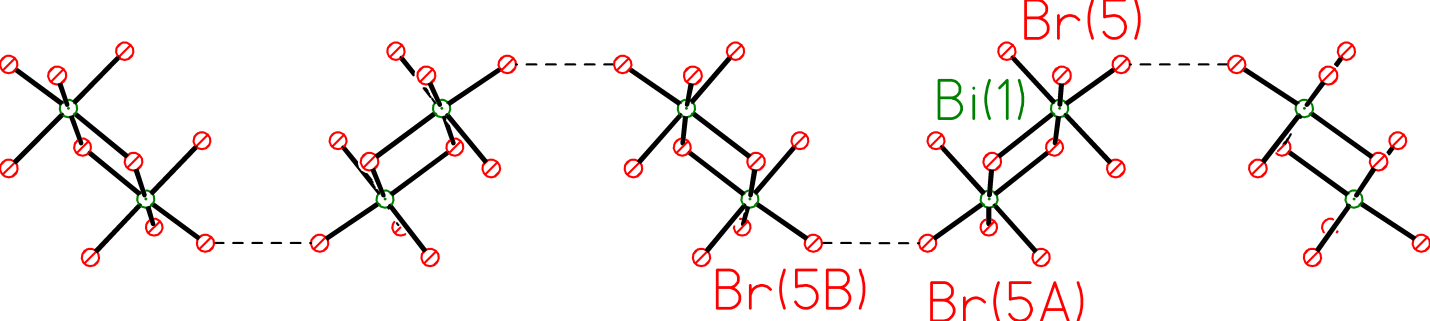


Fig. S2**.** 1D anionic chain [Bi2Br10]4- in structure **I** (interatomic distances Br(5A)…Br(5B) is 3.94 Å).

**Рис. S2.** 1D цепочка анионов [Bi2Br10]4- в структуре **I** (расстояние Br(5A)…Br(5B) 3.94 Å).

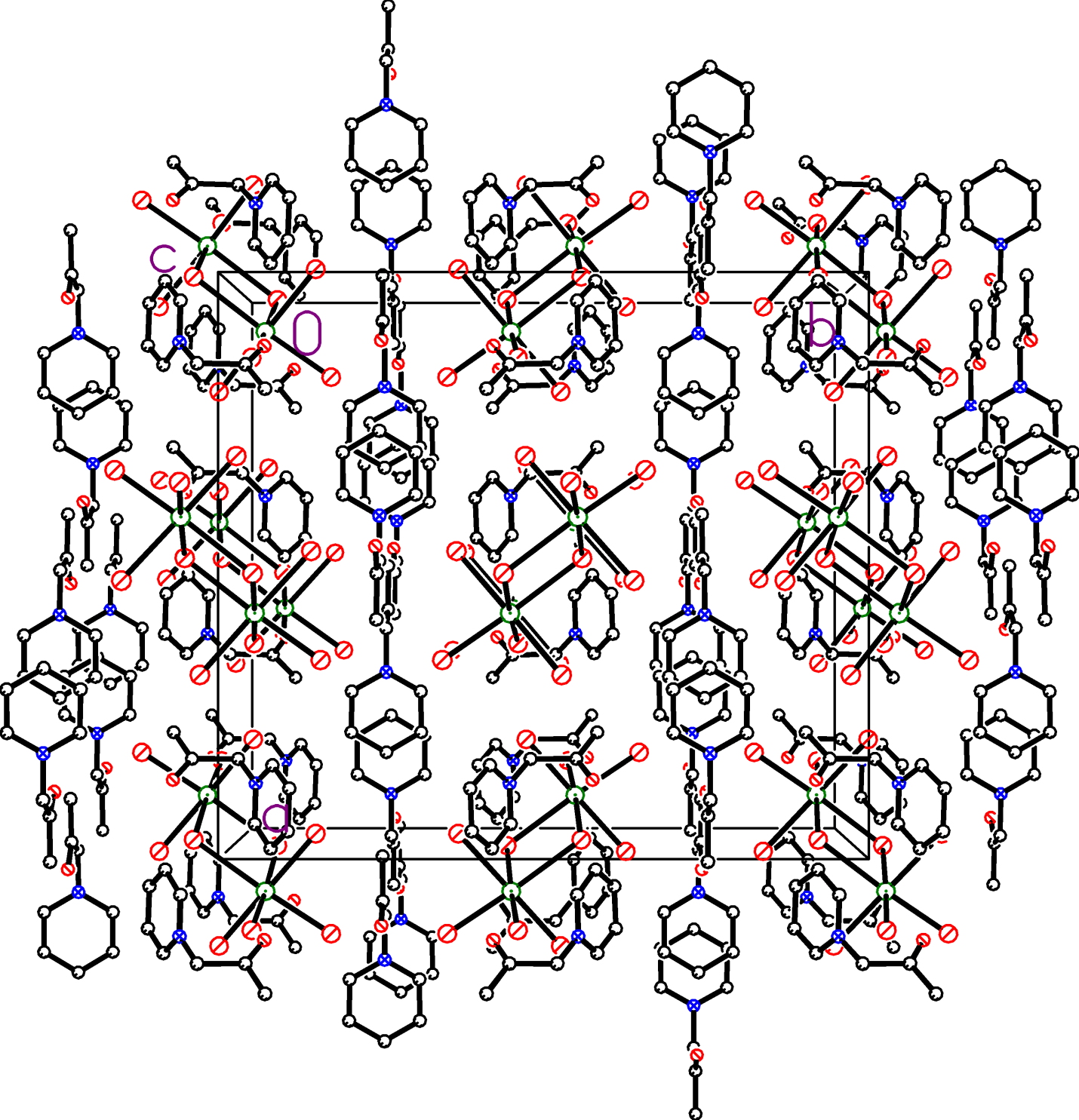


Fig. S3**.** Projection of **I** along c axis.

**Рис. S3.** Проекция структуры **I** вдоль оси c.

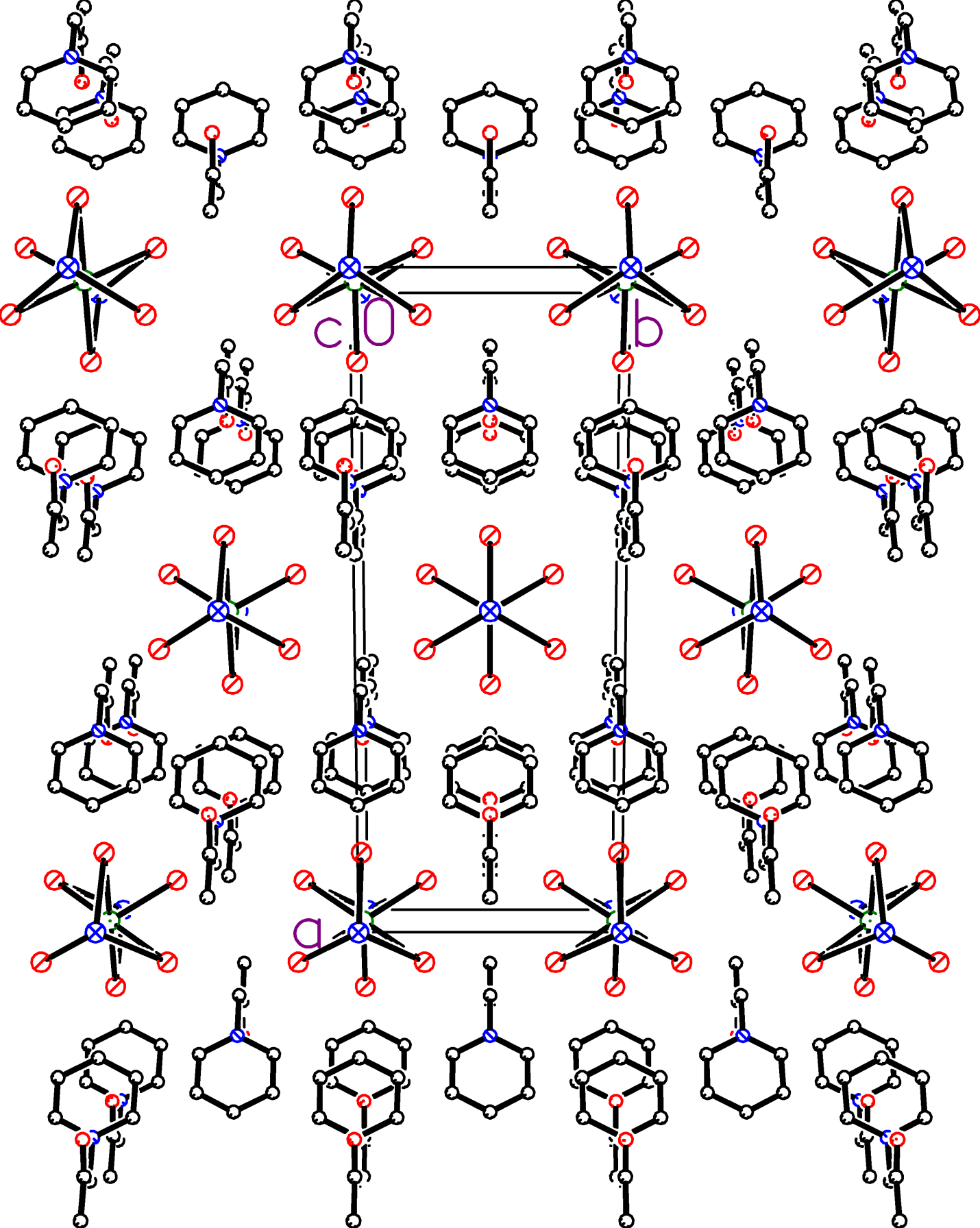


Fig. S4**.** Projection of **II** along c axis.

**Рис. S4.** Проекция структуры **II** вдоль оси c.

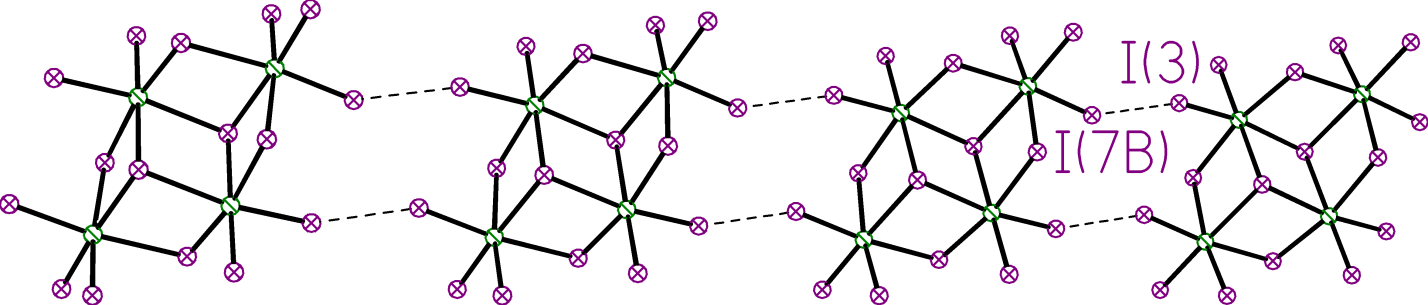
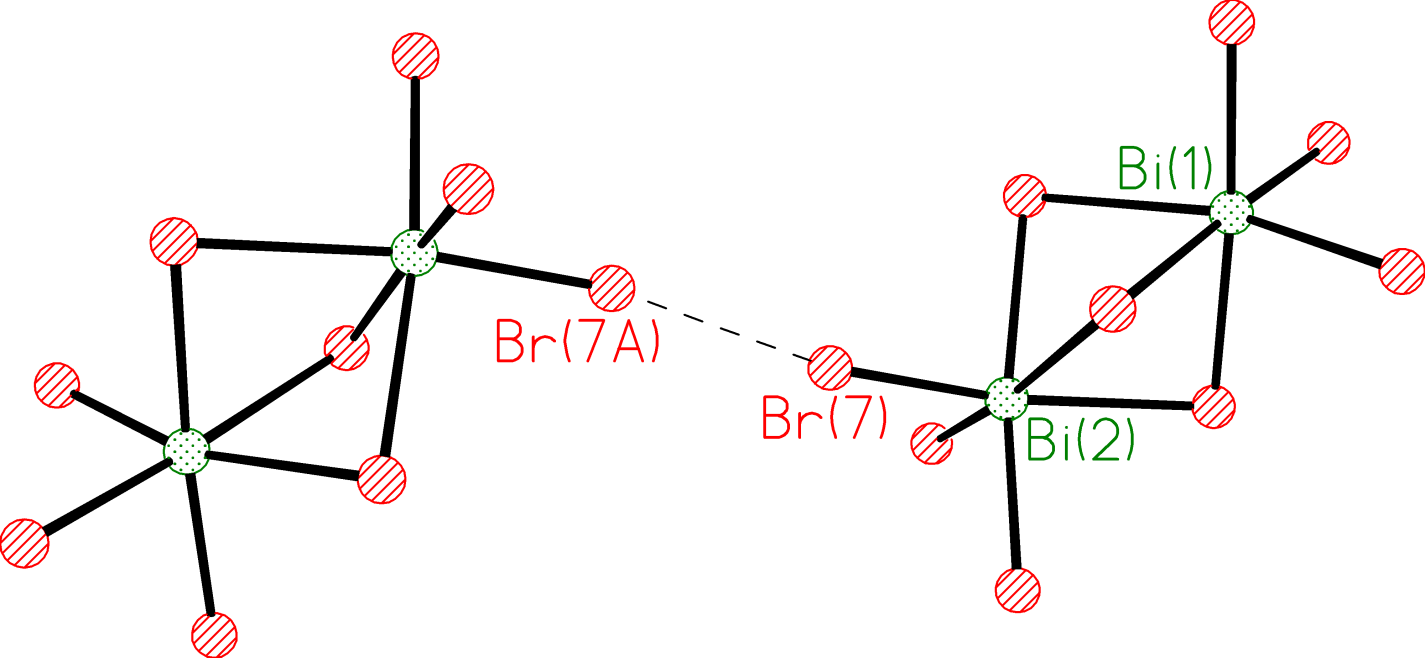


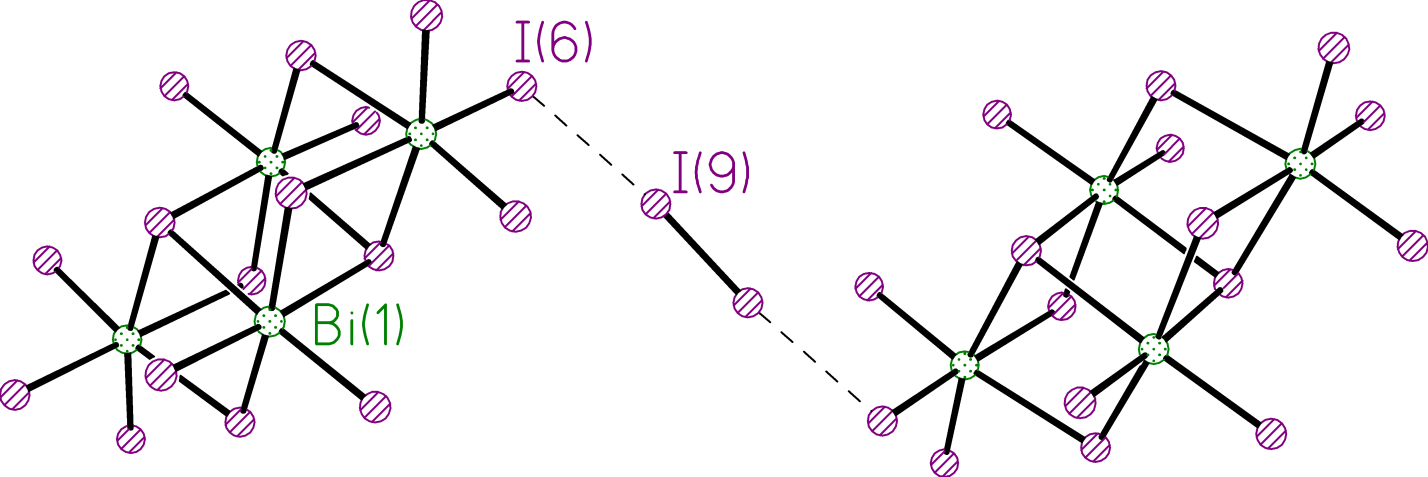
Fig. S5**.** 1D anionic chain [Bi4I16]4- in structure **III** (interatomic distance I(3)…I(7B) is 3.79 Å).

**Рис. S5.** 1D цепочка анионов [Bi4I16]4- - в структуре **III** (расстояние I(3)…I(7B) 3.79 Å).



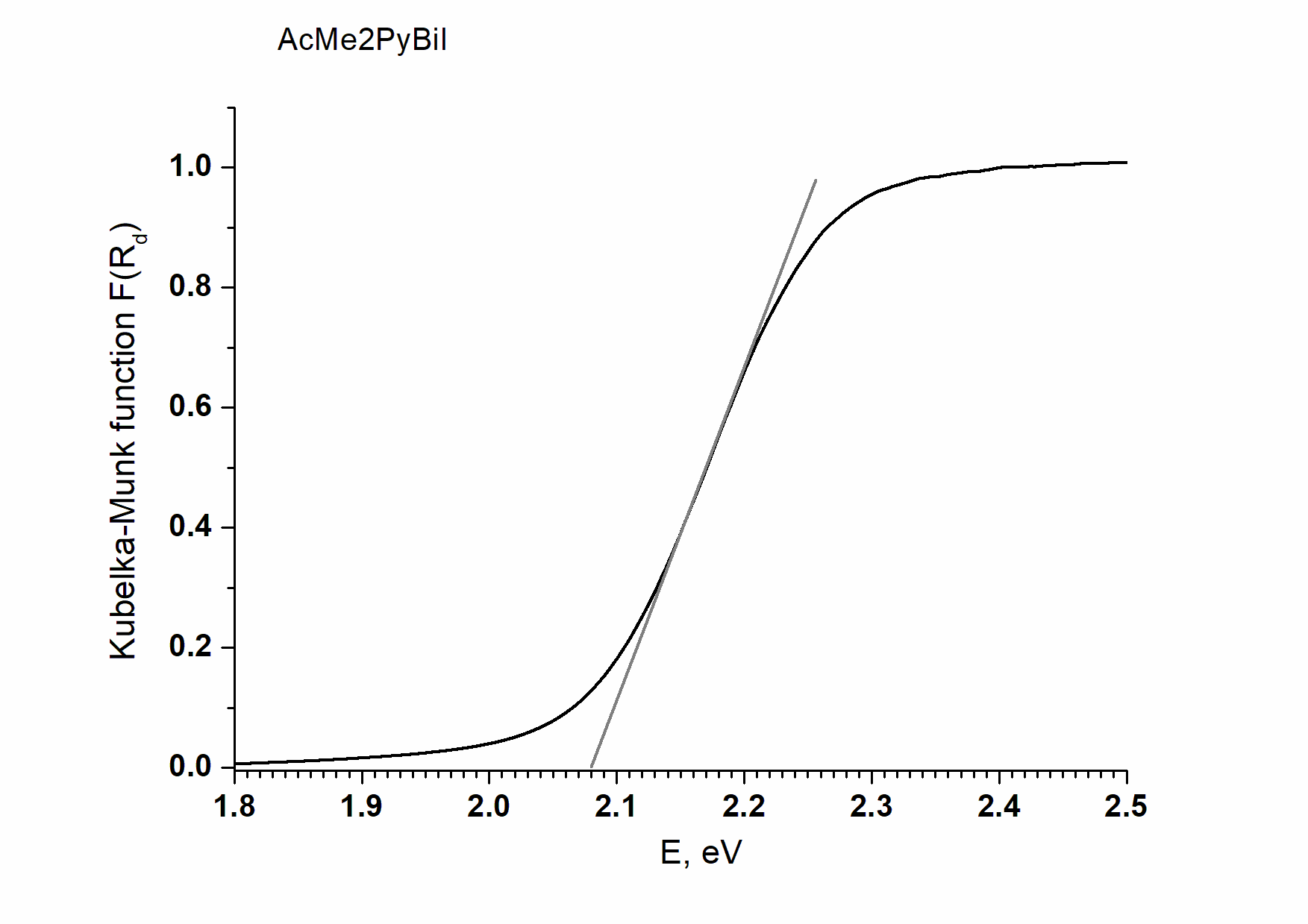
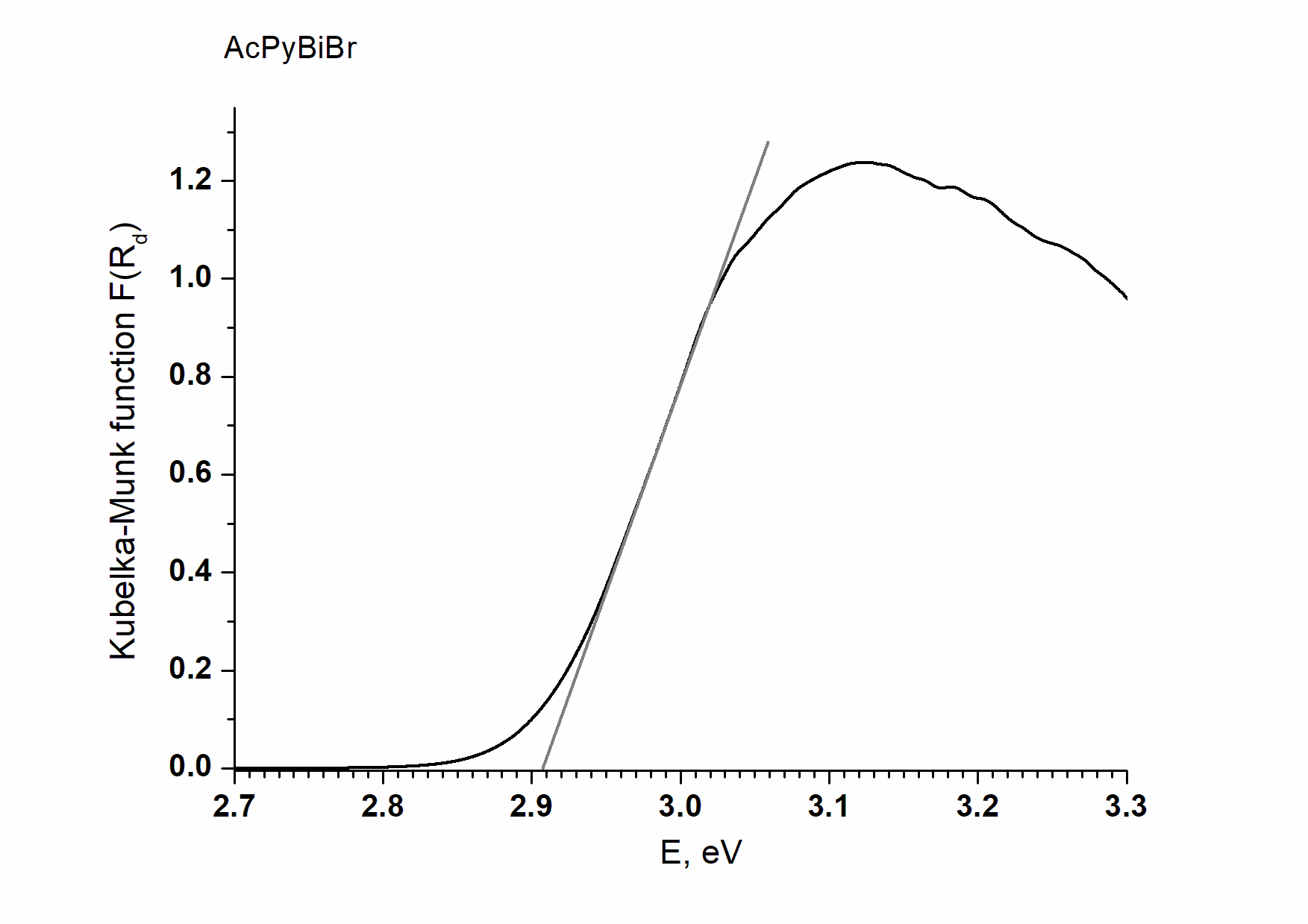
**Fig. S6.** Centrosymmetric dimer ([Bi2Br9]3-)2 in structure **V** (interatomic distance I(7)…I(7A) is 3.52 Å).

**Рис. S6.** Центросимметричный димер ([Bi2Br9]3-)2 в структуре **V** (расстояние I(7)…I(7A) 3.52 Å).



**Fig. S7.** The fragment of 1-D chain of ([Bi4I16]…I2…[Bi4I16]) in structure **VII** (interatomic distance I(6)…I(9) is 3.68 Å).

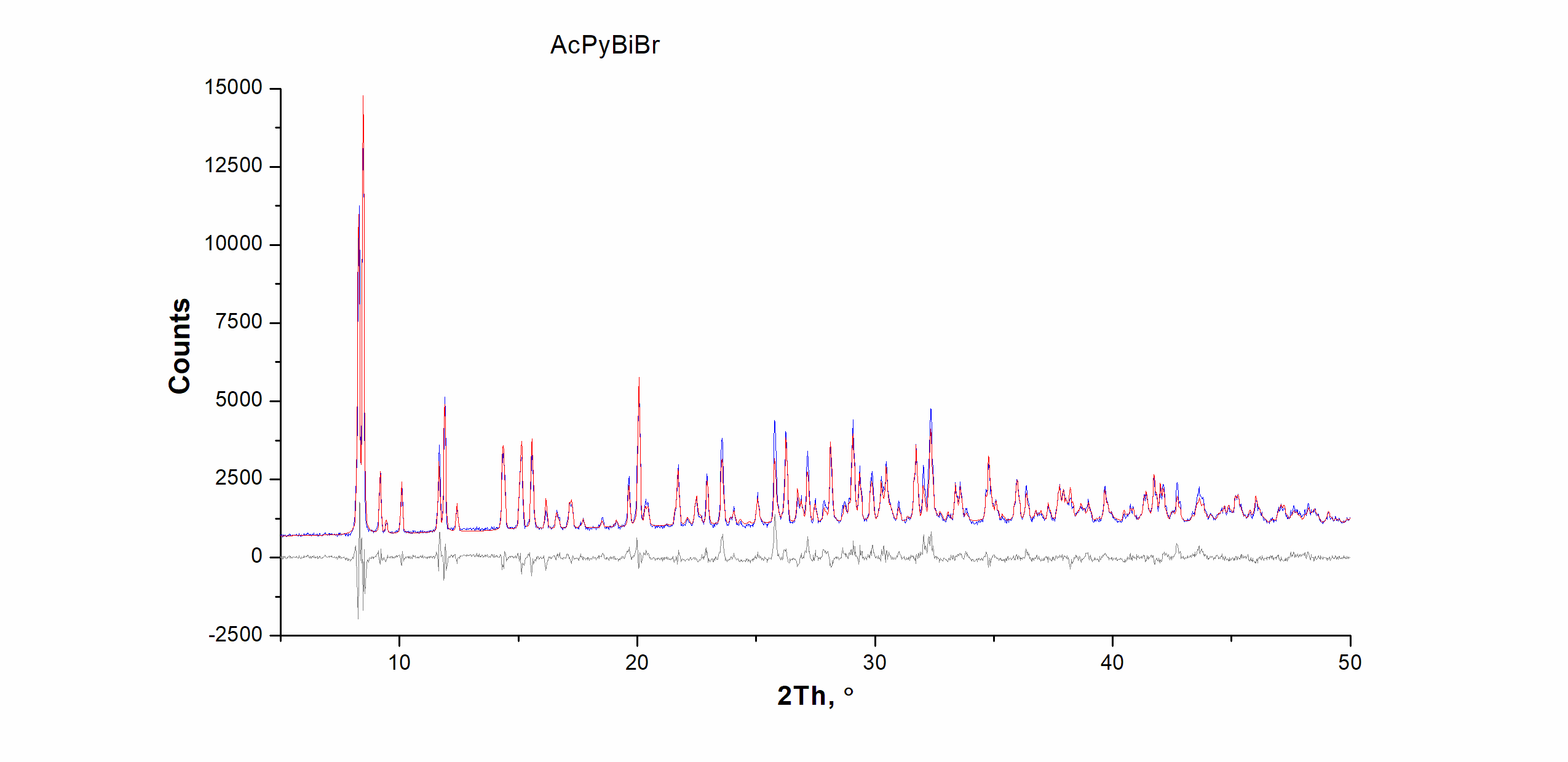
**Рис. S7.** Фрагмент 1-D цепи ([Bi4I16]…I2…[Bi4I16]) в структуре **VII** (расстояние I(6)…I(9) 3.68 Å).

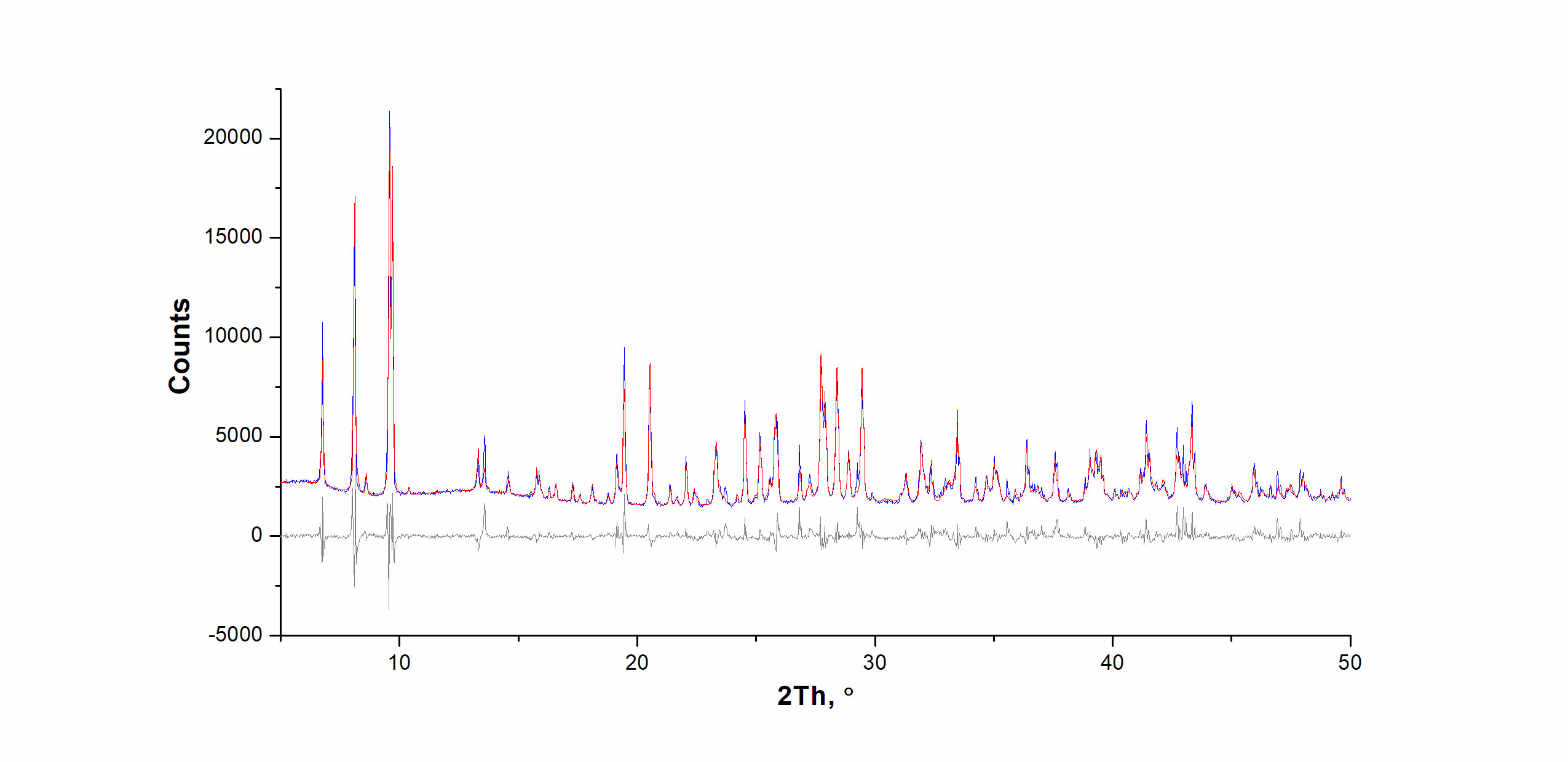


a b

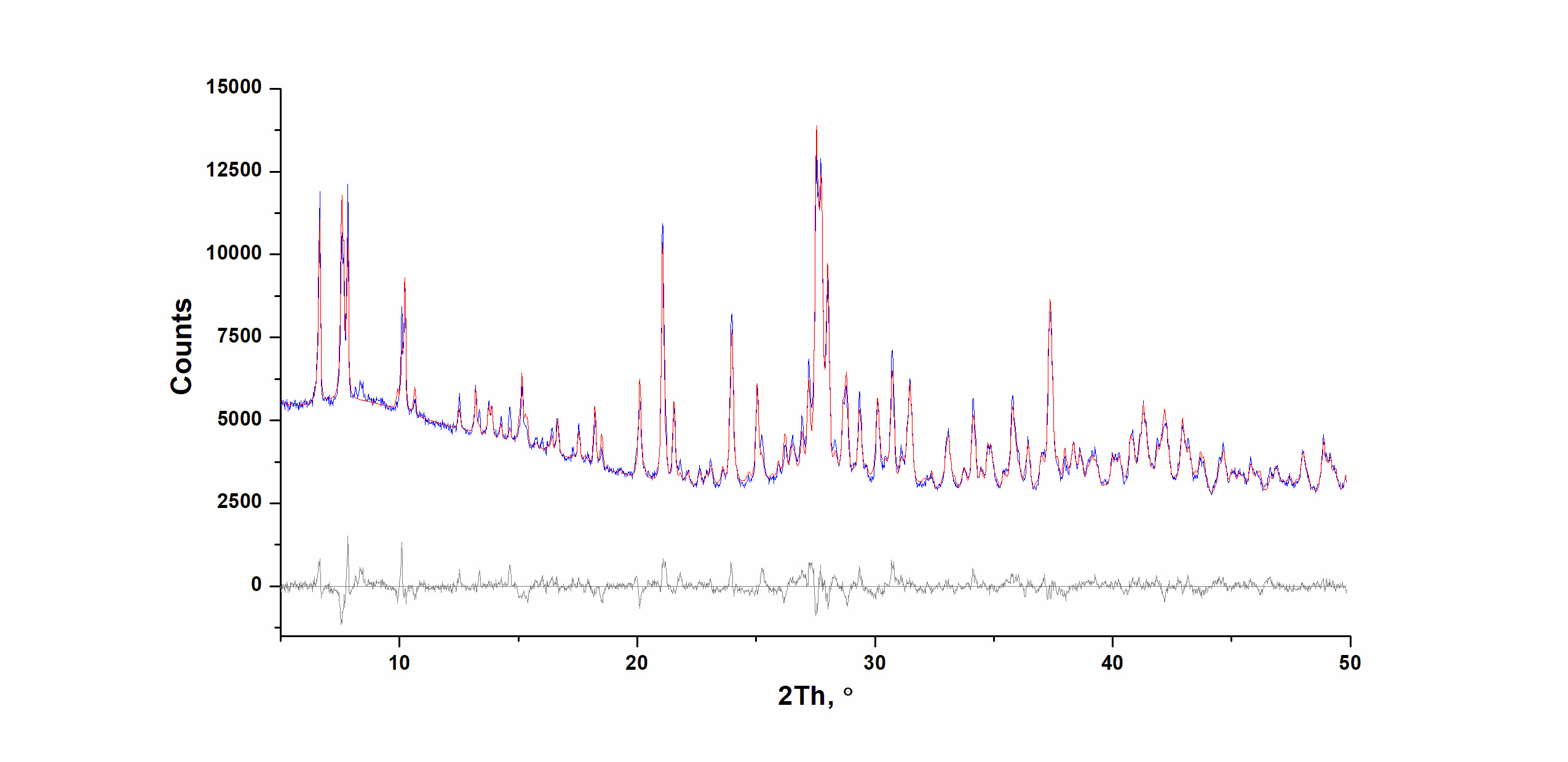
Fig. S8**.** Diffuse reflectance spectra of **I** (a, Eg = 2.91 eV) and **VII** (b, Eg = 2.08 eV).

**Рис. S8.** Спектры диффузного отражения **I** (a, Eg=2.91 эВ) и **VII** (b, Eg = 2.08 эВ).



a

b



с

Fig. S9**.** X-ray Rietveld refinement profiles for **I** (a), **III** (b) and **VII** (с). Both profiles were recorded at RT. Red and blue lines correspond to the calculated profile and experimental pattern respectively. The bottom trace shows the difference curve.

**Рис. S9.** Рентгенограммы после уточнения по Ритвельду соединений **I** (а), **III** (b) и **VII** (с). Красные и синие кривые отвечают рассчитанным и экспериментальным профилям соответственно. Разностная кривая изображена под графиками.

C:\Users\peterzzz\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Graph1.tif

Fig. S10**.** XRD patterns of **V** and **VI** mixture recorded at RT (green). The presence of two phases, namely **V** (blue) and **VI** (red) is illustrated.

**Рис. S10.** Рентгенограмма смеси **V** и **VI**, полученная при комнатной температуре (зеленая кривая). Присутствие двух фаз показано синей (**V**) и красной (**VI**) кривыми.