

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547-38+546.87

### СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ – ПРОИЗВОДНЫХ N-АЦЕТОНИЛПИРИДИНИЯ

© 2021 г. П. А. Буйкин<sup>a, b, c, \*</sup>, А. Ю. Руденко<sup>c, d</sup>, А. Б. Илюхин<sup>a</sup>, В. Ю. Котов<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Научно-исследовательский университет “Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия<sup>c</sup>Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия<sup>d</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: peterzzz@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Получены и структурно охарактеризованы новые гибридные галовисмутаты N-ацетонилпиридиния N-(ω-иодоацетонил)пиридиния и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния I–VII. Препаративный метод синтеза предложен для соединений I, III и VII, для соединений II, IV–VI удалось выделить и охарактеризовать отдельные кристаллы. В структуре  $[C_8H_{10}NO]_2K[BiBr_6]$  (II) обнаружен новый тип 1D-цепей  $\{K[BiBr_6]\}_n^{2n-}$  с участием катионов  $K^+$ . Бромовисмутаты N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния  $[C_{10}H_{14}NO]_3[Bi_2Br_9]$  V и VI (пр. гр.  $P2_1/n$ ) являются полиморфами со сходным строением. Иодовисмутаты  $[C_8H_{10}NO]_4[Bi_4I_{16}]$  (III) и  $[C_{10}H_{14}NO]_4[Bi_4I_{16}] \cdot 0.69I_2$  (VII) образованы анионами  $[Bi_4I_{16}]^{4-}$ , при этом в структуре VII молекулы  $I_2$  связывают фрагменты  $[Bi_4I_{16}]$  в 1D-анионную цепь.

**Ключевые слова:** гибридные галовисмутаты, кристаллическая структура, оптическая ширина запрещенной зоны

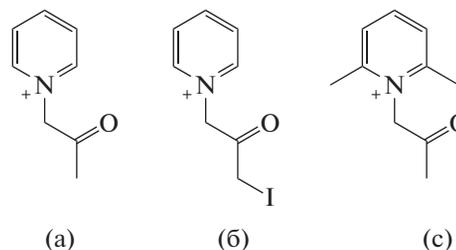
DOI: 10.31857/S0044457X2104005X

#### ВВЕДЕНИЕ

Гибридные галовисмутаты вызывают широкий интерес благодаря их высокой гидролитической стабильности [1] и низкой токсичности. Низкие значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) для некоторых гибридных галовисмутатов [2–6] позволяют рассматривать их как перспективные светопоглощающие материалы [7–9]. Привлекают внимание фотохромные [3, 10, 11] и ферроэлектрические свойства гибридных галовисмутатов [12–15]. Известно значительное число галовисмутатов, являющихся катионными производными пиридина, замещенными по разным положениям ароматического кольца [16, 17]. Наиболее изучены галовисмутаты катионов на основе N-замещенных пиридинов с неполярными алкильными заместителями. Соединения с полярными алкильными заместителями встречаются реже. Известно всего одно соединение в Кембриджском банке структурных данных (CSD [18], версия 09.2020), содержащее полярный ацетонильный заместитель в N-положении пиридинового кольца, – двойной иодовисмутат N-ацетонилпиридиния-пиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]_2(HPy)[BiI_6]$  [19].

Свидетельства, подтверждающие однофазность этого соединения, в [19] не приведены.

Цель настоящей работы – синтез и структурное исследование бром- и иодовисмутатов N-ацетонилпиридиния, а также N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния. Мы полагали, что наличие полярных групп в составе катионов приведет к образованию прочных ассоциатов с участием водородных связей в кристаллической структуре галовисмутата, что, в свою очередь, скажется на физических свойствах конечных соединений.



**Схема 1.** Катионы N-ацетонилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)Py]^+$  (а), ω-иодоацетонилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_2I)Py]^+$  (б) и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния  $[1-(CH_2C(O)CH_3)-2,6-CH_3Py]^+$  (в).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез хлорида N-ацетонилпиридиния.** В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 3.0 мл пиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.1 мл хлорацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 5.67 г (87%).

ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 9.02 (d,  $J = 5.8$  Гц, 2H), 8.70 (t,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 8.25 (t,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 6.01 (s, 2H), 2.32 (s, 3H).

**Синтез бромида N-ацетонилпиридиния.** В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 3.0 мл пиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.2 мл бромацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 7.55 г (92%).

ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 9.18 (d,  $J = 6.0$  Гц, 2H), 8.69 (t,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 8.23 (t,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.32 (s, 3H). Согласно данным ЯМР, вещество содержит небольшое количество неидентифицированных примесей.

**Синтез бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния.** В круглодонную колбу, содержащую 10 мл ацетона и 4.4 мл 2,6-диметилпиридина (0.038 моль), по каплям добавляли 3.2 мл бромацетона (0.038 моль). Смесь кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 3.62 г.

ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 8.43 (t,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.97 (d,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 5.92 (s, 2H), 2.68 (s, 6H), 2.47 (s, 3H). Согласно данным ЯМР, вещество содержит неидентифицированные примеси.

**Синтез [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (I).** К раствору хлорида N-ацетонилпиридиния (0.500 г, 2.92 ммоль) и KBr (2.10 г, 17.6 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O приливали раствор Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (1.42 г, 2.92 ммоль) и KBr (2.20 г, 20.0 ммоль) в 10 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший бледно-желтый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся кристаллы [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (I) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S9a), полученный продукт является однофазным. Выход 1.18 г (92%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. *Pnma*,  $a = 19.0698(10)$ ,  $b = 21.1122(11)$ ,  $c =$

$= 12.2862(6)$  Å,  $R_{\text{exp}} = 2.62\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.11\%$ ,  $R_p = 5.92\%$ , GOF = 3.09. При синтезе соединения I с использованием бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида N-ацетонилпиридиния по приведенной выше схеме наряду с основной фазой I в продукте реакции обнаружено несколько кристаллов фазы [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>2</sub>K[BiBr<sub>6</sub>] (II).

**Синтез [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (III).** К раствору хлорида N-ацетонилпиридиния (0.500 г, 2.92 ммоль) и KI (1.50 г, 8.98 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O приливали раствор Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (1.42 г, 2.92 ммоль) и KI (3.00 г, 18.0 ммоль) в 10 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший оранжевый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (III) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S9b), полученное вещество соответствует структуре III и содержит незначительную примесь неидентифицированного компонента (наиболее интенсивные пики примеси находятся при  $2\theta = 23.7^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $29.9^\circ$  и  $35.6^\circ$ ). Выход 2.15 г (86%).

Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.4230(6)$ ,  $b = 12.3501(7)$ ,  $c = 14.0611(6)$  Å,  $\alpha = 67.769(4)^\circ$ ,  $\beta = 79.589(4)^\circ$ ,  $\gamma = 69.130(3)^\circ$ ,  $R_{\text{exp}} = 1.96\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.19\%$ ,  $R_p = 5.53\%$ , GOF = 4.18. При синтезе соединения III с использованием бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида N-ацетонилпиридиния среди кристаллов основной фазы III были обнаружены кристаллы соединения [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sub>3</sub>[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>I)Py][Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]I<sub>3</sub> (IV). Выделение последнего свидетельствует о загрязнении используемого для синтеза бромида N-ацетонилпиридиния бромидом  $\omega$ -бром-N-ацетонилпиридиния.

**Получение кристаллов полиморфов  $\alpha$ -[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (V) и  $\beta$ -[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (VI).** К раствору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.500 г, 2.05 ммоль) и KBr (1.00 г, 8.40 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O приливали раствор Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (1.00 г, 2.05 ммоль) и KBr (2.00 г, 16.8 ммоль) в 10 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший бледно-желтый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся кристаллы  $\alpha$ -[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (V) и  $\beta$ -[1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (VI) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S10), продукт наряду с фазами V и VI содержит как минимум еще одну неидентифицированную фазу. Выход 0.92 г.

**Синтез [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] · 0.69I<sub>2</sub> (VII).** К раствору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.500 г, 2.05 ммоль) и KI (1.40 г, 8.38 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O приливали рас-

твор  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.12 г, 2.31 ммоль) и  $\text{KI}$  (2.80 г, 16.8 ммоль) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший оранжевый осадок оставляли кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы  $[1-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)-2,6-\text{CH}_3\text{Py}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}] \cdot 0.69\text{I}_2$  (VII) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S9с), выделенный порошок является однофазным. Выход 0.54 г (28%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 13.2539(7)$ ,  $b = 23.2230(13)$ ,  $c = 12.8722(7)$  Å,  $\beta = 94.644(4)^\circ$ ,  $R_{\text{exp}} = 1.51\%$ ,  $R_{\text{wp}} = 4.09\%$ ,  $R_p = 3.12\%$ ,  $\text{GOF} = 2.71$ .

**Рентгеноструктурный анализ.** Экспериментальные данные для соединений I–VII получены на дифрактометре Bruker SMART APEX3 ( $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ , графитовый монохроматор) [20] (табл. S1). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [21]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточняли. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (часть разупорядоченных атомов) МНК. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [22].

Экспериментальные данные для структур I–VII депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1998965–1998971); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Рентгенофазовый анализ** выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ , позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений  $2\theta = 5^\circ\text{--}50^\circ$  для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проведен с помощью программы TOPAS 4.2 [23]. Уточнение по методу Ритвельда проводили с использованием структурных моделей I, III и VII.

**Спектры диффузного отражения** регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics (модель QE65000) в диапазоне частот 11000–50000  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелка–Мунка [24] от энергии света. Для получения функции Кубелка–Мунка использовали уравнение:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d},$$

где  $F(R_d)$  – абсолютное отражение слоя образца. Оптическую ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) оце-

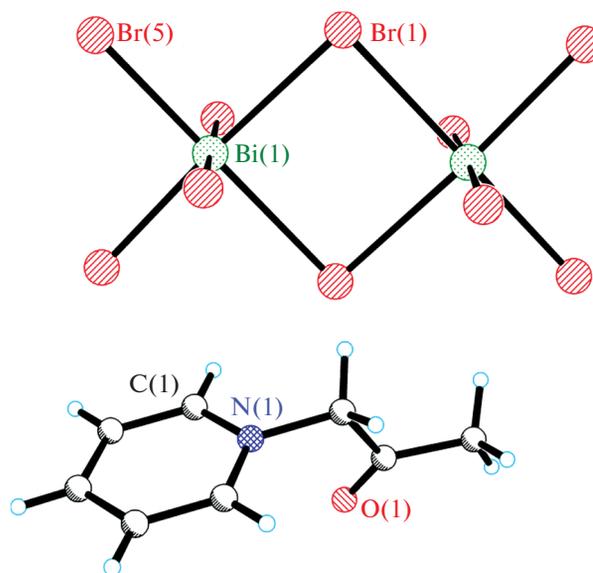


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

нивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на  $F(R_d) = 0$ .

**Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР** регистрировали на спектрометре Bruker AM300 (300 МГц) в  $\text{DMSO}-d_6$  при 303 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие хлорида N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{KBr}$  приводит к образованию продукта  $[1-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$  (I). Структура I образована тремя кристаллографически независимыми катионами  $[1-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]^+$  и анионом  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  (рис. 1). Два из трех катионов расположены на плоскости  $m$ , анион – в центре инверсии. Катионы, расположенные в частной позиции, участвуют друг с другом в стекинг-взаимодействии (рис. S1) – кратчайшие контакты 3.43 Å, расстояние между плоскостями пиридиновых колец 3.26 Å (плоскости параллельны из соображений симметрии).

Кратчайшие контакты  $\text{Br}\dots\text{Br}$  (3.94 Å) объединяют анионы  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  в 1D-цепочки (рис. S2). В I можно выделить слои, образованные катионами, расположенными в частных позициях (рис. S3). Значение оптической ширины запрещенной зоны полученного продукта составляет 2.91 эВ (рис. S8a).

При взаимодействии бромиды N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{KBr}$  наряду с продуктом I образуется также фаза  $[1-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]_2\text{K}[\text{BiBr}_6]$  (II). В структуре II катионы  $\text{K}^+$  объединяют анионы  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$  в 1D-цепочки (рис. 2).

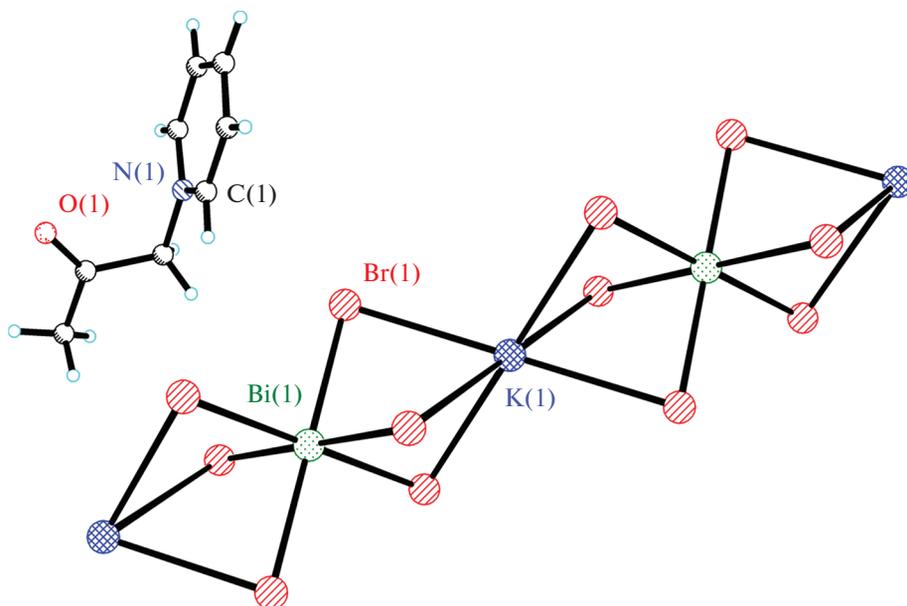


Рис. 2. Фрагмент структуры II.

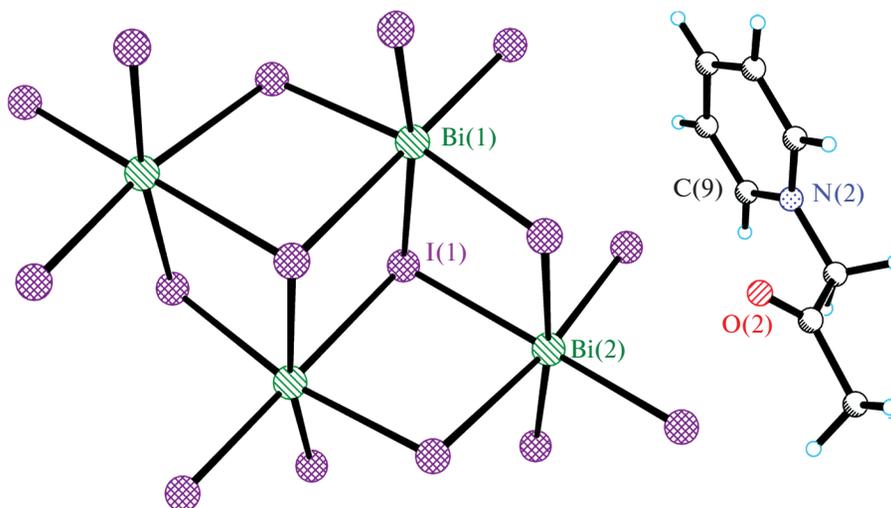


Рис. 3. Фрагмент структуры III.

Все структурные единицы в II расположены в частных позициях – катион и один из атомов Br на плоскости *m*, атомы K и Bi в позиции *2/m*. Органические катионы и 1D-цепочки по отдельности образуют два типа слоев (рис. S4).

При взаимодействии хлорида N-ацетонилпиридиния с водным раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{KI}$  получено соединение  $[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$  (III). Соединение III содержит катионы  $[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]^+$  и центросимметричные анионы  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$  (рис. 3). Контакт I...I (3.79 Å) объединяет анионы в 1D-цепь (рис. S5).

Использование вместо хлорида бромида N-ацетонилпиридиния приводит к образованию темно-красных кристаллов фазы  $[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]_3[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{I})\text{Py}][\text{Bi}_2\text{I}_9]\text{I}_3$  (IV) наряду с продуктом III. Присутствие катиона  $[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{I})\text{Py}]^+$  в структуре IV обусловлено наличием примеси бромида ω-бромоацетонилпиридиния в исходном бромиде N-ацетонилпиридиния, использованном для синтеза. Среди семи структурных единиц в IV (четыре кристаллографически независимых катиона  $[\text{1}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Py}]^+$

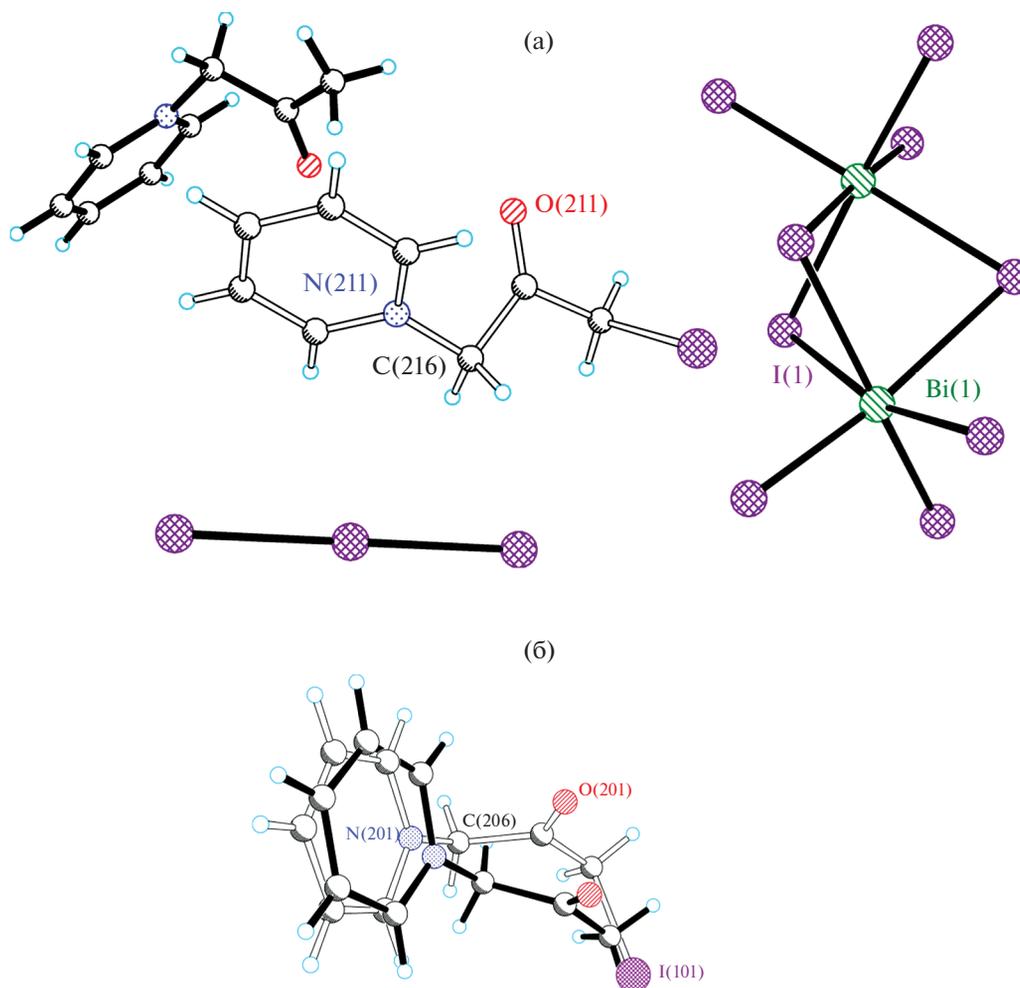


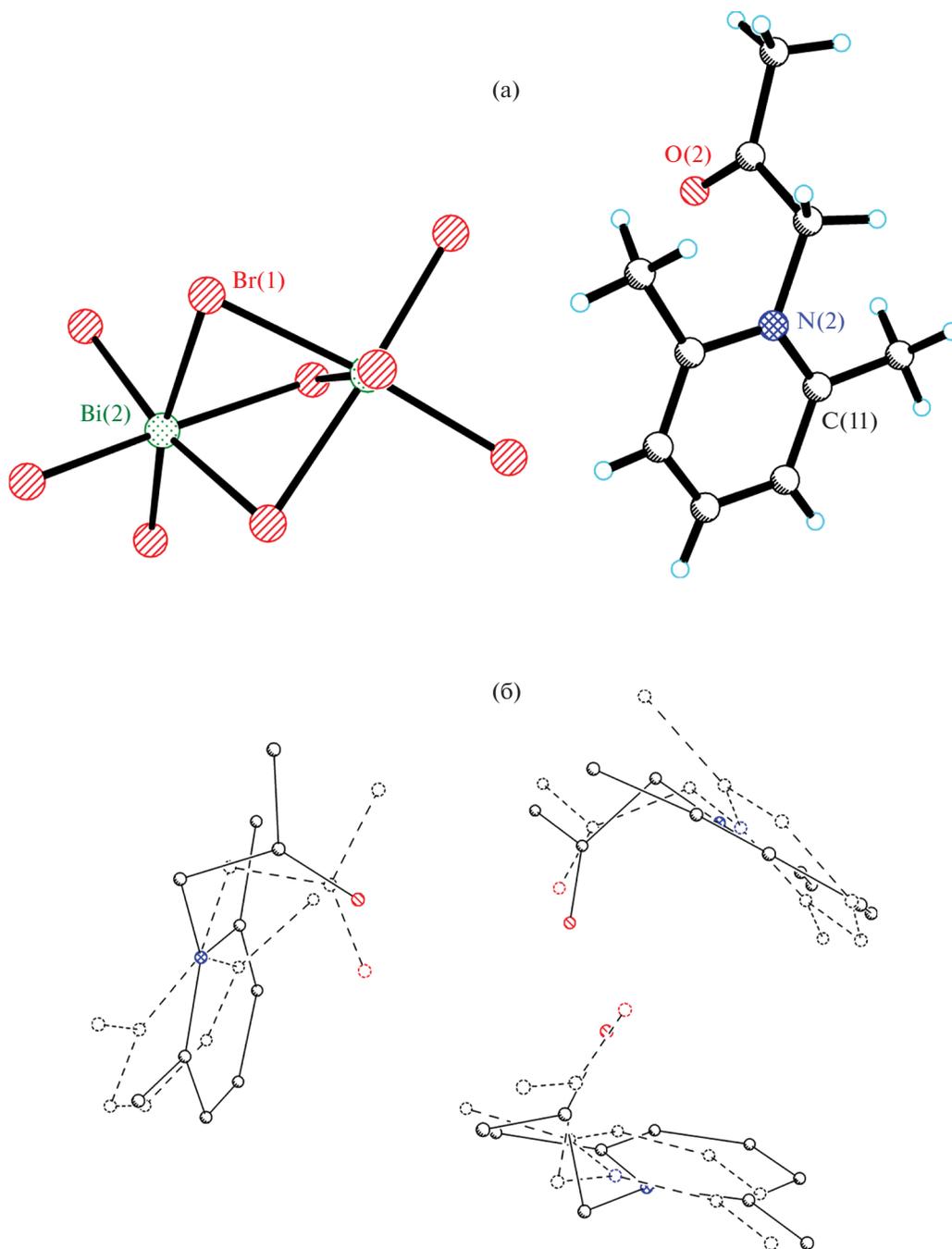
Рис. 4. Фрагмент структуры IV (а) и смешанная позиция [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py] + [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>I)Py] (б).

и [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>I)Py]<sup>+</sup>, два аниона I<sub>3</sub><sup>-</sup> и анион [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> упорядочены лишь один [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py]<sup>+</sup> и [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>], в centrosymmetric анионах I<sub>3</sub> концевые атомы I разупорядочены по двум позициям (заселенность позиций 0.18 и 0.82), в двух из трех смешанных позиций [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)Py] + [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>I)Py] атомы I разупорядочены по двум позициям (рис. 4).

Взаимодействием бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния с водным раствором Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/КВг получена кристаллическая смесь, содержащая две полиморфные структуры бромовисмутата [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (V, темно-желтые блоки) и (VI, светло-желтые иголки). Структуры соединений V и VI образованы катионами [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py] и анионами [Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> (рис. 5а). В обеих структурах можно выделить близко расположенные друг к другу три катиона (рис. 5б). Взаимное расположение анионов в полиморфах различно: в V атомы I(7),

связанные между собой центром инверсии, образуют короткий контакт 3.52 Å (рис. S6), кратчайшее расстояние I...I между атомами I соседних анионов в VI составляет 4.84 Å. Объем элементарных ячеек полиморфов V и VI отличается примерно на 2% (4615.8 и 4726.4 Å<sup>3</sup>, пр. гр. для обоих полиморфов P2<sub>1</sub>/n, Z = 4).

Иодовисмутат N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] · 0.69I<sub>2</sub> (VII) получен взаимодействием водных растворов N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния и Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/KI на воздухе. Значение оптической ширины запрещенной зоны VII составляет 2.08 эВ (рис. S8с). В структуре VII один из двух кристаллографически независимых катионов [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Py] разупорядочен по двум позициям, анион [Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> и молекула I<sub>2</sub> расположены в центрах инверсии (рис. 6), заселенность позиции I<sub>2</sub> составляет 0.69. Короткие контакты I...I (3.68 Å) между молекулой I<sub>2</sub> (длина свя-



**Рис. 5.** Фрагмент структуры V (а) и иллюстрация наложения фрагментов [1-(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)-2,6-CH<sub>3</sub>Pu]<sub>3</sub> из структур V и VI (б).

зи 2.782(4) Å) и анионом образуют цепь [Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>]...I<sub>2</sub>...[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (рис. S7). В табл. S2 приведены расстояния I...I в 10 структурах с фрагментом M—I...I<sub>2</sub>...I—M. Широкий интервал расстояний I...I (3.24–3.62 Å) с учетом того, что расстояние I—I в центральном фрагменте варьируется гораздо в меньших пределах (2.73–2.81 Å), указывает на то, что не существует четкой границы между ассоци-

атом (I...I<sub>2</sub>...I)<sup>2-</sup> и анионом I<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Для сравнения в некоординированном анионе I<sub>4</sub><sup>2-</sup> кратчайшее расстояние (CCDC версия 5.41, ноябрь 2019 [25]) с участием терминальных атомов I составляет 3.12 Å, а в центральном фрагменте – 2.75 Å [26]. Подробно строение некоординированного аниона I<sub>4</sub><sup>2-</sup> рассмотрено в [27].

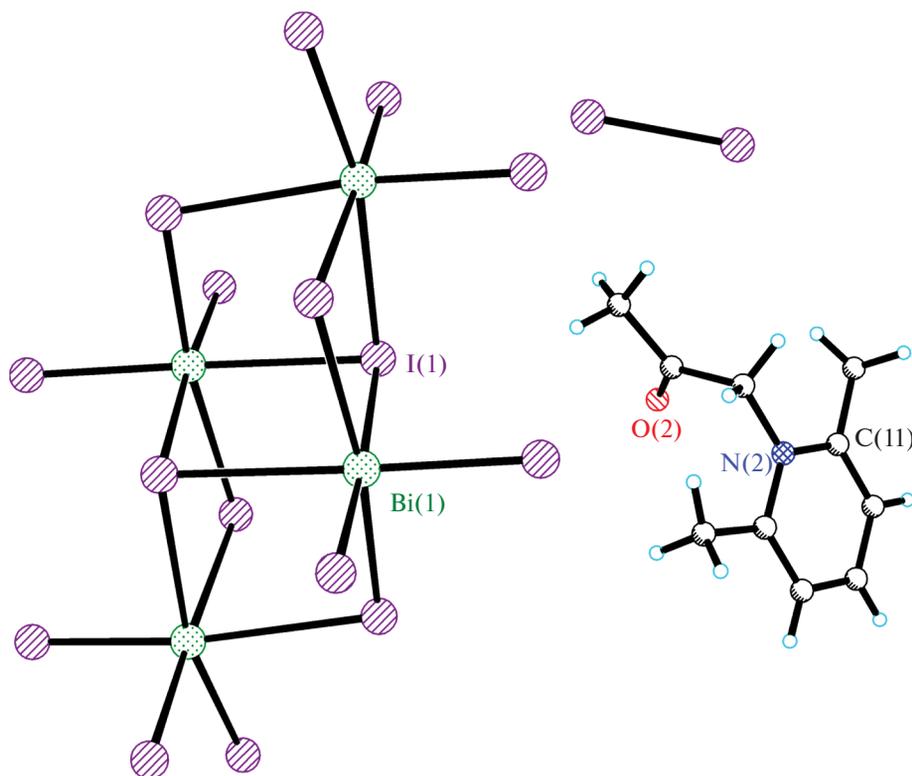


Рис. 6. Фрагмент структуры VII.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено семь новых гибридных галовисмутатов N-ацетонилпиридиния, N-( $\omega$ -иодоацетонил)пиридиния и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния. В структуре II обнаружен новый тип 1D-цепей  $\{K[BiBr_6]_n\}^{2n-}$ , образованных анионами  $[BiBr_6]^{3-}$  и катионами  $K^+$ . По строению эти цепи близки к ранее описанным цепям  $\{K[Bi_2Br_{11}]_n\}^{4n-}$  [16] и островным ассоциатам  $\{K[BiI_6]_2\}^{5-}$  [28]. Во всех случаях катион калия координирован шестью атомами галогенов. В структуре VII молекулы  $I_2$  и анионы  $[Bi_4I_{16}]^{4-}$  также образуют 1D-цепи. Подобные соединения стали объектом подробного изучения после публикации работы [29]. Формально могут быть выделены цепи анионов и в структурах I и III. Значения оптической ширины запрещенной зоны полученных соединений (как 0D, так и 1D) имеют высокие значения, характерные для островных галовисмутатов. Отсутствие уникального сочетания свойств, присущих гибридным галоплюмбатам со структурой перовскита [30–32] (кубическая сингония кристалла, низкие значения  $E_g$ , образование непрерывной серии твердых растворов), делает их малоперспективными для использования в солнечной энергетике. Несмотря на наличие полярных карбонильных групп, ни в одном из выделенных соеди-

нений I–VII образование прочных водородных связей ( $<2.15 \text{ \AA}$ ) не наблюдалось, что, по-видимому, и обусловило близость свойств полученных соединений с ранее охарактеризованными островными галовисмутатами.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Уточнение кристаллических данных и структуры для соединений I–VII.

Таблица S2. Межатомные расстояния I...I во фрагменте  $M-I...I_2...I-M$ .

Рис. S1. Взаимодействие укладки в структуре I.

Рис. S2. Анионные цепи 1D  $[Bi_2Br_{10}]^{4-}$  в структуре I.

Рис. S3–С4. Проекция I и II вдоль оси b.

Рис. S5–S7. Анионные фрагменты в структурах III, V и VII.

Рис. S8. Спектры диффузного отражения I и VII.

Рис. S9. Рентгенограммы соединений I, III и VII после уточнения по методу Ритвельда.

Рис. S10. Рентгенограммы смеси V и VI.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T.* // *Monatsh. Chem.* 2017. V. 148. № 5. P. 795.  
<https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
2. *Bi W.H., Leblanc N., Mercier N. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 18. P. 4099.  
<https://doi.org/10.1021/cm9016003>
3. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 6. P. 2064.  
<https://doi.org/10.1021/cg2003244>
4. *Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. № 33. P. 5326.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>
5. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 62. P. 15612.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201703747>
6. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 8. P. 6354.  
<https://doi.org/10.1039/c7nj04948j>
7. *Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 11. P. 5957.  
<https://doi.org/10.1039/C8TA09204D>
8. *Zhang Z., Li X.W., Xia X.H. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 17. P. 4300.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01952>
9. *Park B.-W., Philippe B., Zhang X. et al.* // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 43. P. 6806.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201501978>
10. *Wang Y.-L., Chen X.-H., Shu W. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72. № 4. P. 573.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1570167>
11. *Wang P., Sheng W.-W., Chen Z.-R. et al.* // *J. Cluster Sci.* 2020.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01829-0>
12. *Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 38. P. 14924.  
<https://doi.org/10.1021/ja206171s>
13. *Mencel K., Starynowicz P., Siczek M. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 39. P. 14829.  
<https://doi.org/10.1039/C9DT02916H>
14. *Jakubas R., Gagor A., Winiarski M.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 6. P. 3417.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03193>
15. *Jakubas R., Rok M., Mencel K. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 10. P. 2107.  
<https://doi.org/10.1039/D0QI00265>
16. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 6. P. 373.  
<https://doi.org/10.1134/s1070328418060015>
17. *Buikin P., Rudenko A.Y., Ilyukhin A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 111.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
18. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2016. V. 72. № 2. P. 171.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
19. *Peng Y., Lu S.-F., Wu D.-X. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000. V. 56. № 5. P. 183.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270100005230>
20. *Bruker* // APEX3 and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2016.
21. *Sheldrick G.M.* // SADABS, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
23. *Caelho A.* // TOPAS 4.2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, 2009.
24. *Kubelka P., Munk F.* // *Z. Tech. Phys.* 1931. V. 12. P. 593.
25. *Groom C.R., Allen F.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 3. P. 662.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201306438>
26. *Megen M., Jablonka A., Reiss G.J.* // *Z. Naturforsch. B.* 2014. V. 69. № 7. P. 753.  
<https://doi.org/10.5560/znb.2014-4088>
27. *Grześkiewicz A.M., Kubicki M.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 13. P. 10661.  
<https://doi.org/10.1039/C8NJ00737C>
28. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Buikin P.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 5. P. 537.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.020>
29. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 4. P. 2572.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
30. *Nakamura Y., Shibayama N., Hori A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 10. P. 6709.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03421>
31. *Franz A., Tobbens D.M., Steckhan J. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2018. V. 74. № 5. P. 445.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520618010764>
32. *Askar A.M.M.S.* Study of Methylammonium Lead Triiodide Intrinsic Stability and Solid-Solution behaviour in Mixed Halide Perovskite Systems, 2018.  
<https://doi.org/10.7939/R3FT8F13G>