

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.86+546.87

БИ- И ТЕТРАЯДЕРНЫЕ БРОМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(III) С бис(3-ПИРИДИН)АЛКИЛЬНЫМИ КАТИОНАМИ

© 2021 г. А. Н. Усольцев^a, М. Н. Соколов^{a, b}, В. П. Федин^a, С. А. Адонин^{a, c, *}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Институт химии им. А. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 1/29, Казань, 420111 Россия

^cЮжно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: adonin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 29.01.2021 г.

Полиядерные бромоантимонаты(III) с катионами типа бис(3-метилпиридиний)алканов ((3-MePy) C_n^{2+}), а именно: (3-MePyC₂)₃[Sb₂Br₉]₂ (**1**), (3-MePyC₃)₂[\beta-Sb₄Br₁₆] (**2**) и (3-MePyC₄)₂[\alpha-Sb₄Br₁₆] (**3**), а также бромовисмутат(III) (3-MePyC₃)₃[Bi₂Br₉]₂ (**4**) получены в результате реакций растворов Sb₂O₃ (Bi₂O₃) в НBr с бромидами соответствующих органических катионов. Рассмотрены отличия в строении соединений **1–3** и бромовисмутатов(III) с аналогичными катионами (**4** и соединения, исследованные ранее).

Ключевые слова: сурьма, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21060192

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы (галогенометаллалты, ГМ) r -элементов представляют обширный класс комплексных соединений [1, 2]. С точки зрения структурной неорганической химии они имеют интересную особенность, без сомнения, заслуживающую подробного изучения, а именно богатство структурных типов: только для Bi(III) их число превышает 40 [2], включая дискретные анионы с ядерностью до 8 [3–12], одно- [13–16] и (реже) двухмерные [17] координационные полимеры. С точки зрения материаловедения интерес к ним обусловлен разнообразными физическими свойствами: для них характерны сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [12, 18–22], термохромизм [23, 24] и др. Особое внимание привлекает возможность использования иодидных комплексов в качестве компонентов солнечных батарей [25–31].

Наиболее сложная задача в химии ГМ – это невозможность предсказать образование комплекса определенного структурного типа, зная условия синтеза. Широко распространенный подход “строительных блоков” неприменим в этой области в силу сравнительно низких энергий

связей М–Х и быстрой кинетики замещения лигандов. Согласно наиболее распространенной точке зрения [32], в растворах ГМ существуют исключительно в виде мономерных форм $[MX_n]^{m-}$; их конденсация, приводящая к образованию различных полиядерных анионов, происходит в процессе образования твердой фазы. Ключевым фактором, определяющим ее строение, является природа растворителя, в особенности катиона, соль которого используется в синтезе [33], однако корреляции, которые могли бы иметь предсказательную силу, на данный момент не установлены. По этой причине получение новых данных о строении ГМ, а также их анализ остаются актуальными задачами. В настоящей работе нами получены и структурно охарактеризованы три новых гомолигандных комплекса Sb(III) с катионами – производными 3-пиколина: (3-MePyC₂)₃[Sb₂Br₉]₂ (**1**), (3-MePyC₃)₂[\beta-Sb₄Br₁₆] (**2**) и (3-MePyC₄)₂[\alpha-Sb₄Br₁₆] (**3**); обсуждается строение этих соединений в сравнении с бромовисмутатами(III) с аналогичными катионами (для этой цели получен новый бромовисмутат(III) (3-MePyC₃)₃[Bi₂Br₉]₂ (**4**)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 1–4 проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Бромидные соли органических катионов получали взаимодействием 2 эквивалентов 3-пиколина и 1 эквивалента соответствующего 1, X-дибромалкана в CH₃CN (кипячение, 18 ч, выход >90% во всех случаях); чистоту продуктов проверяли с помощью элементного анализа. Во всех случаях использовали концентрированную HBr.

Синтез 1. Навеску 58 мг (0.2 ммоль) Sb₂O₃ растворяли в 2 мл HBr и добавляли раствор 112 мг (0.3 ммоль) (3-MePyC₂)Br₂ в 1 мл HBr. В течение нескольких минут начиналось образование бледно-желтых кристаллов **1**. Выход 77%.

	C	H	N
Найдено, %:	19.3;	2.3;	3.1.
Для C ₄₂ H ₅₄ Sb ₄ Br ₁₈ N ₆			

вычислено, %: 19.6; 2.1; 3.3.

Синтез 2. Процедура аналогична получению **1**. Использовали 77 мг (0.2 ммоль) (3-MePyC₃)Br₂. Выход 69%.

	C	H	N
Найдено, %:	16.3;	2.0;	2.4.
Для C ₃₀ H ₄₀ Sb ₄ Br ₁₆ N ₄			

вычислено, %: 16.2; 1.8; 2.5.

Синтез 3. Процедура аналогична получению **1**. Использовали 80 мг (0.2 ммоль) (3-MePyC₄)Br₂. Выход 75%.

	C	H	N
Найдено, %:	17.3;	2.2;	2.4.
Для C ₃₂ H ₄₄ Sb ₄ Br ₁₆ N ₄			

вычислено, %: 17.1; 2.0; 2.5.

Синтез 4. Навеску 93 мг (0.2 ммоль) Bi₂O₃ растворяли в 3 мл HBr и добавляли раствор 116 мг (0.3 ммоль) (3-MePyC₃)Br₂ в 1 мл HBr. В течение нескольких минут начиналось образование бледно-желтых кристаллов **4**. Выход 66%.

	C	H	N
Найдено, %:	18.1;	2.0;	2.9.
Для C ₄₅ H ₆₀ Bi ₄ Br ₁₈ N ₆			

вычислено, %: 18.3; 2.0; 2.8.

Рентгеноструктурное исследование. Данные для монокристаллов соединений **1–4** получены при 130 К на дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo}K_{\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, сканирование по ω). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [34] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием программ SHELXL [35]. Позиции атомов водорода органического катиона рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные приведены в табл. 1. Данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2057946–2057949; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>), а также могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анионы, присутствующие в соединениях **1–4**, относятся к известным и описанным ранее структурным типам. Биядерные анионы [M₂X₉]³⁻ (соединения **1** и **4**) состоят из двух октаэдров {MX₆}, объединенных общей гранью (рис. 1). Комплексы, содержащие данный фрагмент, широко представлены для M = Bi [9–11, 36, 37]. Согласно Кембриджской структурной базе данных, для M = Sb(III) и X = Br описано 17 подобных соединений [12, 20, 38, 39]. Длины связей Sb–Br_{term} и Sb–μ₂-Br в **1** лежат в диапазонах 2.572–2.701 и 2.907–3.319 Å соответственно; аналогичные расстояния в **4** – 2.706–2.783 и 2.951–3.056 Å.

Несмотря на то, что для синтеза соединений **2** и **4** был использован идентичный органический прекурсор ((3-MePyC₃)Br₂), строение анионной части существенно отличается. В случае M = Sb(III) (**2**) в структуре присутствует тетраядерный анион (рис. 2), принадлежащий к весьма редкому структурному типу (ранее было описано всего лишь два примера подобных галогенометаллатов [40, 41]). Данный анион можно представить как результат объединения двух биядерных фрагментов [M₂X₉]³⁻, при котором два μ₂-мостико- вых бромидных лиганда становятся μ₃. Длины связей Sb–Br_{term}, Sb–μ₂-Br и Sb–μ₃-Br в **2** лежат в диапазонах 2.534–5.610, 2.810–3.206 и 2.779–3.478 Å.

В случае катиона с большей длиной углеводородного “линкера”, соединяющего два 3-метилпиридиниевых фрагмента ((3-MePyC₄)²⁺), был получен галогенидный комплекс сурьмы (**3**) с дискретным анионом тетраядерного строения.

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для соединений 1–4

Параметр	1	2	3	4
Брутто-формула	$C_{42}H_{54}Sb_4Br_{18}N_6$	$C_{30}H_{40}Br_{16}N_4Sb_4$	$C_{32}H_{44}Br_{16}N_4Sb_4$	$C_{45}H_{60}Bi_4Br_{18}N_6$
M , г/моль	1284.14	2222.22	2250.27	1479.64
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a , Å	10.6368(4)	11.6777(6)	14.2410(5)	33.2031(6)
b , Å	10.8059(6)	42.2817(17)	11.2731(5)	12.2909(2)
c , Å	15.4810(7)	16.5504(8)	19.0662(8)	18.3480(3)
α , град	76.034(4)	95.618(5)	110.674(5)	101.466(2)
β , град	81.735(3)	95.618(5)	110.674(5)	101.466(2)
γ , град	83.387(4)			
V , Å ³	1702.8(14)	8132.56(70)	2863.78(20)	7338.3(20)
Z	2	6	2	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.504	2.722	2.609	2.67839
μ , мм ⁻¹	12.163	13.79	13.06	19.40
$F(000)$	1182.0	6072	2056	5336.0
Размер кристалла, мм	0.27 × 0.19 × 0.06	0.24 × 0.20 × 0.15	0.29 × 0.24 × 0.21	0.14 × 0.11 × 0.10
Область сканирования по θ , град	3.5–29.0	3.3–29.0	3.4–28.9	3.5–28.8
Диапазон индексов hkl	$h = -13 \rightarrow 14$, $k = -13 \rightarrow 14$, $l = -15 \rightarrow 18$	$h = -15 \rightarrow 11$, $k = -53 \rightarrow 51$, $l = -14 \rightarrow 21$	$h = -19 \rightarrow 15$, $k = -14 \rightarrow 12$, $l = -18 \rightarrow 25$	$h = -31 \rightarrow 41$, $k = -16 \rightarrow 12$, $l = -22 \rightarrow 23$
N_{hkl} измеренных/независимых	14851/7482	41181/16292,	13896/6252	40970/16272
R_{int}	0.038	0.053	0.029	0.036
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	5757	11833	5154	12286
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.048, 0.113, 1.02	0.053, 0.101, 1.06	0.029, 0.100, 0.70	0.040, 0.076, 1.02
Ост. электронная плотность (max/min), $e/\text{\AA}^3$	1.46, -3.01	1.16, -1.93	0.72, -1.43	3.78, -3.70

Данный тип (рис. 3) достаточно часто встречается в структурной химии галогенометаллатов и представлен хлоридами [36, 42], иодидами [43] и бромидами [44]. В данном анионе атомы сурьмы расположены в вершинах ромба и связаны между собой мостиковыми фрагментами μ_2 -Br и μ_3 -Br. Длины связей Sb–Br_{term}, Sb– μ_2 -Br и Sb– μ_3 -Br в 3 лежат в диапазонах 2.524–5.600, 2.781–3.151 и 3.110–3.162 Å. Упаковки в кристаллах 1–4 изображены на рис. 4–7.

Таким образом, можно отметить следующее. Строение бромидных комплексов сурьмы(III) и висмута(III), образующихся в присутствии идентичных органических катионов, может кардинально различаться, что заметно даже на небольшом числе представленных примеров. Можно предположить, что Sb(III), в отличие Bi(III), будет обнаруживать большую склонность к образованию дискретных полиядерных комплексных анионов, а не соответствующих координацион-

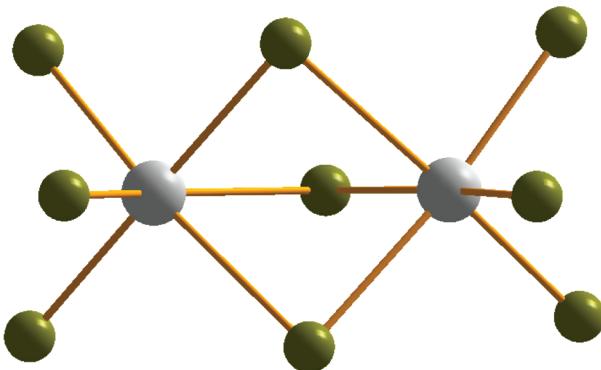


Рис. 1. Структура аниона в соединениях 1 и 4.

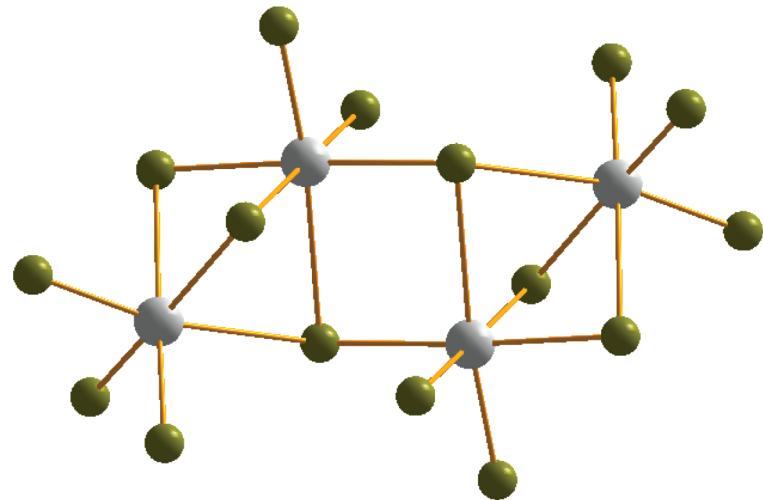


Рис. 2. Структура аниона в соединении 2.

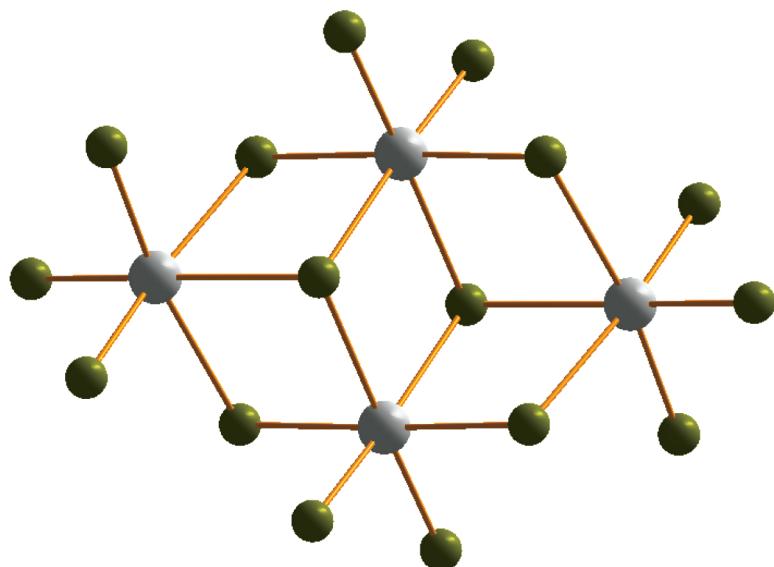


Рис. 3. Структура аниона в соединении 3.

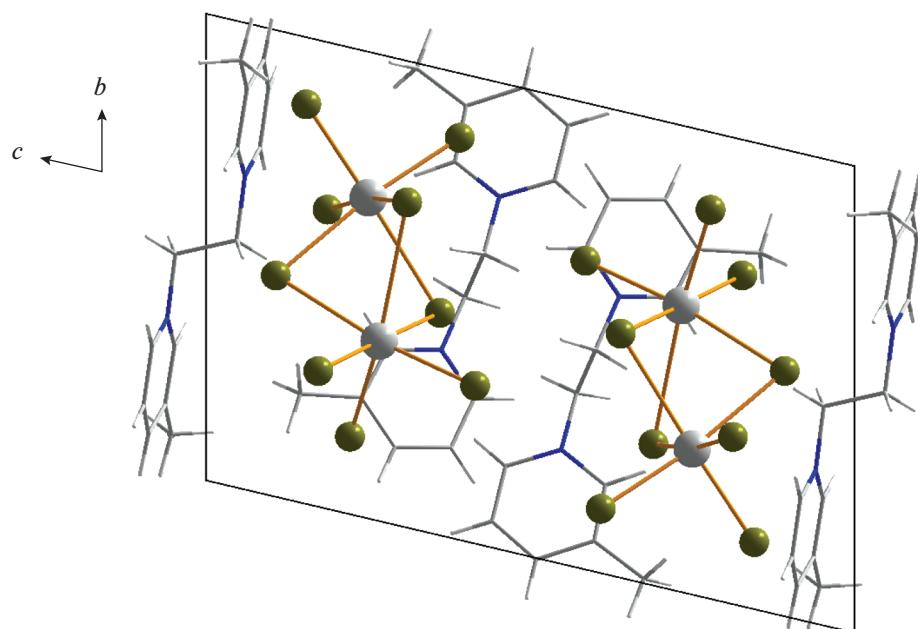


Рис. 4. Упаковка в кристалле I.

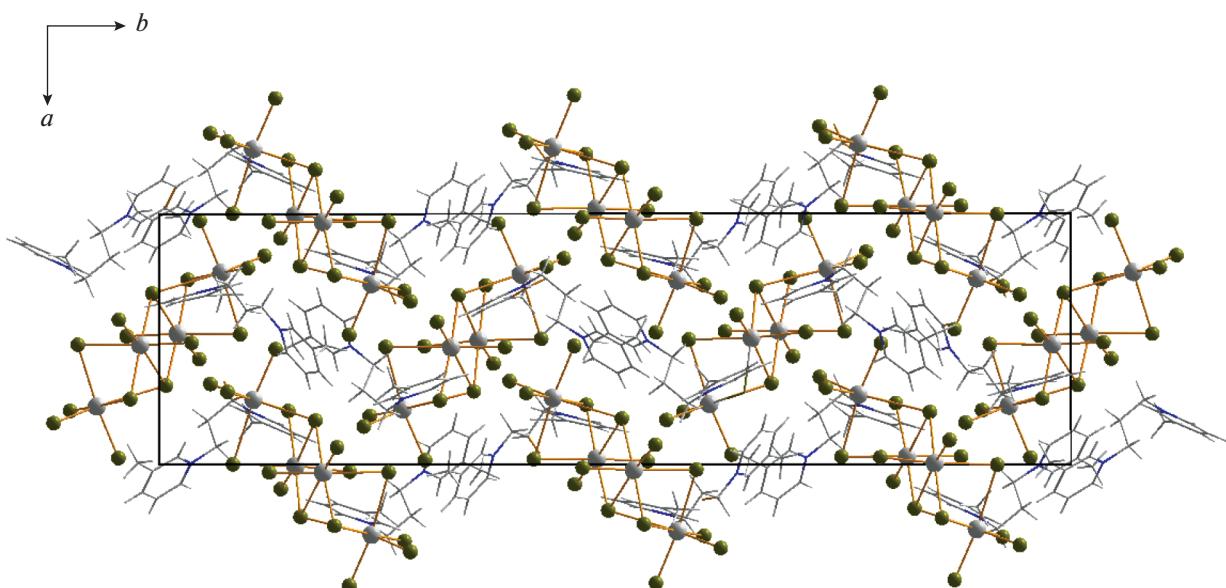


Рис. 5. Упаковка в кристалле II.

ных полимеров. В настоящее время нами проводятся эксперименты, направленные на проверку данной гипотезы. Учитывая, что структурная химия бромоантимонатов(III) изучена в меньшей степени, чем бромовисмутатов(III), а также ярко выраженный интерес к соединениям сурьмы в целом [45–49], представляется вероятным, что данная тематика вызовет растущий интерес исследователей в ближайшей перспективе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70010 “Стабильность”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

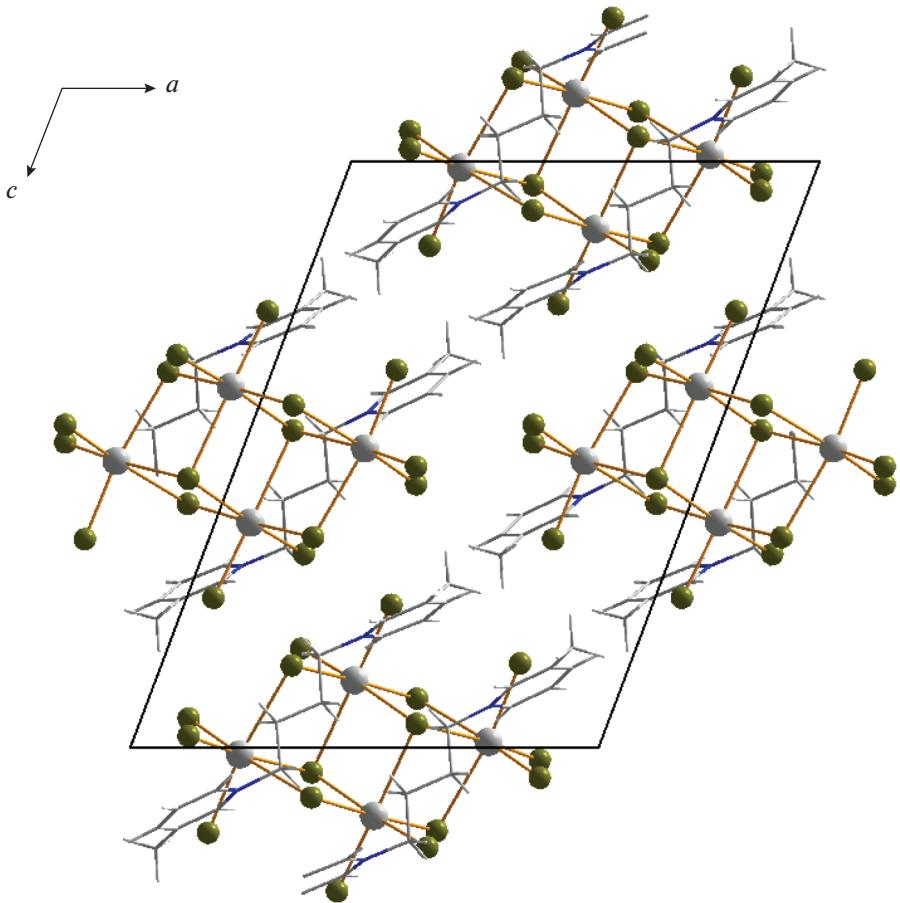


Рис. 6. Упаковка в кристалле III.

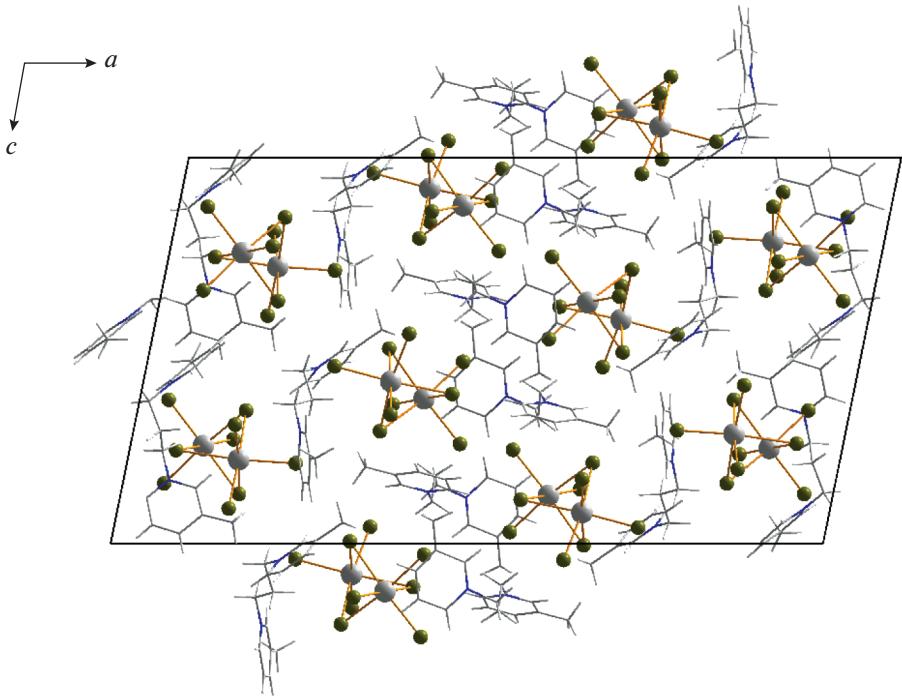


Рис. 7. Упаковка в кристалле IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.08.003>
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 14. P. 1789.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617140029>
3. 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>
4. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 137. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.08.016>
5. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 6. P. 766.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060201>
6. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 1. P. 52.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609010124>
7. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. V. 30. № 12. P. 874.
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0042-1>
8. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M. et al. // *Aust. J. Chem.* 1998. V. 51. № 4. P. 293.
<https://doi.org/10.1071/C97036>
9. Bowmaker G.A., Harrowfield J.M., Junk P.C. et al. // *Aust. J. Chem.* 1998. V. 51. № 4. P. 285.
<https://doi.org/10.1071/C97035>
10. Wojtaś M., Jakubas R., Baran J. // *Vib. Spectrosc.* 2005. V. 39. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2004.10.004>
11. Kulicka B., Lis T., Kinzhylbalo V. et al. // *Polyhedron*. 2010. V. 29. № 8. P. 2014.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2010.03.017>
12. Wojtaś M., Jakubas R., Ciunik Z. et al. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 4–5. P. 1575.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2003.12.011>
13. Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D. et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3529.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.010>
14. Krautscheid H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. V. 621. № 12. P. 2049.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212>
15. Toma O., Mercier N., Allain M. et al. // *CrystEngComm.* 2013. V. 15. № 42. P. 8565.
<https://doi.org/10.1039/c3ce41579a>
16. Józków J., Medycki W., Zaleski J. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 15. P. 3222.
<https://doi.org/10.1039/b102697f>
17. Mitzi D.B. // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 26. P. 6107.
<https://doi.org/10.1021/ic000794i>
18. Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 38. P. 14924.
<https://doi.org/10.1021/ja206171s>
19. Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 18. P. 4099.
<https://doi.org/10.1021/cm9016003>
20. Wojta M., Bator G., Jakubas R. et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 33. P. 5765.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/33/310>
21. Piecha-Bisiorek A., Jakubas R., Medycki W. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. № 20. P. 3564.
<https://doi.org/10.1021/jp501331c>
22. Mercier N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. № 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201201125>
23. Zhang W., Sun Z., Zhang J. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 38. P. 9967.
<https://doi.org/10.1039/c7tc02721d>
24. Gągor A., Węcławik M., Bondzior B. et al. // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. № 17. P. 3286.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00046G>
25. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 1. P. 67.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02594>
26. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 7. P. 1651.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00210>
27. Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 5. P. 487.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.011>
28. Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 15. P. 5237.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
29. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 38. P. 20739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
30. Shlenskaya N.N., Belich N.A., Grätzel M. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. № 4. P. 1780.
<https://doi.org/10.1039/c7ta10217h>
31. Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1039/C6CC06475B>
32. Mercier N., Louvain N., Bi W. // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. № 5. P. 720.
<https://doi.org/10.1039/b817891g>
33. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.002>
34. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
36. Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. V. 627. № 9. P. 2057.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7)
37. Szklarz P., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 139. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.10.030>
38. Hall M., Nunn M., Begley M.J. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986. № 6. P. 1231.
<https://doi.org/10.1039/DT9860001231>
39. Porter S.K., Jacobson R.A. // *J. Chem. Soc. A. Inorganic, Phys. Theor. Chem.* 1970. P. 1359.
<https://doi.org/10.1039/J19700001359>
40. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. № 9. P. 613.
<https://doi.org/10.1023/A:1020082731096>

41. *Kou B., Zhang W., Ji C. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 94. P. 14174.
<https://doi.org/10.1039/C9CC05365D>
42. *Al-Farhan K.A., Al-Wassil A.I.* // J. Chem. Crystallogr. 1995. V. 25. № 12. P. 841.
<https://doi.org/10.1007/BF01671080>
43. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 6. P. 461.
<https://doi.org/10.1134/S1070328408060122>
44. *Rheingold A.L., Uhler A.D., Landers A.G.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 22. P. 3255.
<https://doi.org/10.1021/ic00164a018>
45. *Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 663.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
46. *Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 386.
<https://doi.org/10.1134/S107032842005005X>
47. *Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Baranov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 466.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060081>
48. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1414.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620090085>
49. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 992.