

УДК 546.87

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ ХЛОРИДНЫХ И БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Вi(III) С НЕКОТОРЫМИ КАТИОНАМИ — АЛКИЛИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА**С.А. Адонин^{1,2}, И.Д. Горох², Д.Г. Самсоненко^{1,2}, И.В. Корольков^{1,2},
М.Н. Соколов^{1,2,3}, В.П. Федин^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: adonin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт химии им. А. Бутлерова, Казань, Россия

Статья поступила 12 января 2016 г.

Реакцией $[\text{ViX}_6]^{3-}$ с солями различных N-алкилированных производных пиридина в 2M НХ (X = Cl, Br) получены и структурно охарактеризованы комплексы $(\text{N-BzPy})_4[\text{Vi}_2\text{X}_{10}]$ (X = Cl (1), Br (2), (4-MePyH)₄[Vi₂Cl₁₀] (3).

DOI: 10.15372/JSC20170411

Ключевые слова: висмут, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, ароматические катионы.

Одной из ключевых проблем в химии полиядерных галогенидных комплексов висмута(III) (полигалогенидвисмутаты, ПГВ) остается нахождение взаимосвязи между условиями синтеза, составом и структурой анионной части данных соединений [1—3]. Это связано с важной особенностью ПГВ, заключающейся в их высокой лабильности, обусловленной относительно низкой энергией связи Vi(III)—X (X = Cl, Br, I) и быстрой кинетикой замещения лигандов в координационной сфере Vi(III). Существующие в растворе комплексные анионы $[\text{ViX}_6]^{3-}$ при кристаллизации могут преобразовываться в ПГВ различной геометрии и нуклеарности (от 1 до 8) [4—15]. Ранее отмечалось [1—3], что к важнейшим факторам, влияющим на строение продукта, относится природа растворителя и катиона, используемого для выделения ПГВ. Учитывая, что РСА и РФА являются основными методами идентификации комплексов ПГВ (применение других физико-химических методов носит весьма ограниченный характер в силу малой информативности), получение новых сведений об их кристаллической структуре является важной задачей.

В настоящей работе структурно охарактеризованы три новых комплекса: $(\text{N-BzPy})_4[\text{Vi}_2\text{X}_{10}]$ (X = Cl (1), Br (2) и (4-MePyH)₄[Vi₂Cl₁₀] (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты (HBr, HCl, ViCl₃, ViOBr, пиридин, 4-метилпиридин (4-пиколин) и бромистый бензил) получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Бромид N-бензилпиридиния (N-BzPyBr) получали реакцией бромистого бензила и пиридина (1,1:1) в смеси бензол:ацетон (1:1) при комнатной температуре [16] и идентифицировали по спектру ¹H ЯМР.

(N-BzPy)₄[Bi₂Cl₁₀] (**1**). 47 мг (0,15 ммоль) BiCl₃ растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли к раствору 75 мг (0,3 ммоль) бромистого N-бензилпиридиния в 2 мл 2М HCl. В течение нескольких часов происходит образование бесцветного кристаллического осадка, из которого были отобраны кристаллы **2**, пригодные для РСА.

(N-BzPy)₄[Bi₂Br₁₀] (**2**). 61 мг (0,2 ммоль) BiOBr растворяли в 5 мл 2М HBr и добавляли к раствору 100 мг (0,4 ммоль) бромистого N-бензилпиридиния в 5 мл 2М HBr. В течение нескольких секунд выпадает бледно-желтый мелкокристаллический осадок, из которого были отобраны кристаллы **2**, пригодные для РСА.

(4-MePyH)₄[Bi₂Cl₁₀] (**3**). 150 мг (0,48 ммоль) BiCl₃ растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли к раствору 93 мкл (0,96 ммоль) 4-метилпиридиния в 3 мл 2М HCl. При упаривании в течение 5 дней образуются крупные бесцветные кристаллы, пригодные для РСА.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов **1—3** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro [17]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием пакета программ SHELX-2013/2014 [18]. Позиции атомов водорода органического катиона рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валент-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурных экспериментов для **1—3**

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	C ₄₈ H ₄₈ Bi ₂ Cl ₁₀ N ₄	C ₄₈ H ₄₈ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄	C ₂₄ H ₃₂ Bi ₂ Cl ₁₀ N ₄
<i>M</i> , г/моль	1453,36	1897,96	1148,99
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9,85463(9)	9,9742(2)	8,9652(7)
<i>b</i> , Å	23,45377(16)	24,1623(7)	10,2539(8)
<i>c</i> , Å	11,71389(10)	11,7437(3)	10,6852(9)
α , град.			98,858(2)
β , град.	106,5606(9)	105,163(3)	109,666(2)
γ , град.			96,964(2)
<i>V</i> , Å ³	2595,10(4)	2731,69(13)	897,99(13)
<i>Z</i> ; ρ (выч.), г/см ³	2; 1,860	2; 2,307	1; 2,125
<i>F</i> (000); μ , мм ⁻¹	1400; 7,325	1760; 13,783	540; 10,552
Размер кристалла, мм	0,26×0,22×0,17	0,64×0,15×0,07	0,21×0,12×0,11
Область сканир. по θ , град.	3,31—32,84	3,30—30,99	2,05—28,06
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-15 < <i>h</i> < 15, -35 < <i>k</i> < 36, -17 < <i>l</i> < 17	-13 < <i>h</i> < 7, -30 < <i>k</i> < 34, -17 < <i>l</i> < 17	-12 < <i>h</i> < 12, -14 < <i>k</i> < 14, -15 < <i>l</i> < 15
Число измер. / независ. отражений	57370 / 9041	17567 / 7595	24908 / 4339
<i>R</i> _{int} ; число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0,0188; 8526	0,0467; 5991	0,0265; 4236
Добротность по <i>F</i> ²	1,066	1,023	1,179
<i>R</i> -факторы <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0237, <i>wR</i> ₂ = 0,0656	<i>R</i> ₁ = 0,0469, <i>wR</i> ₂ = 0,1033	<i>R</i> ₁ = 0,0117, <i>wR</i> ₂ = 0,0293
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0,0260, <i>wR</i> ₂ = 0,0667	<i>R</i> ₁ = 0,0660, <i>wR</i> ₂ = 0,1134	<i>R</i> ₁ = 0,0123, <i>wR</i> ₂ = 0,0295
Ост. электрон. плотность (max / min), e/Å ³	2,178 / -1,075	3,735 / -2,856	0,428 / -0,905

ные углы — в табл. 2—4. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметров атомных смещений депонированы в Кембриджском банке струк-

Т а б л и ц а 2

Значения основных длин связей и величины валентных углов в **1**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Bi(1)—Cl(1)	2,6283(6)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(2)	91,959(19)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(5)	176,01(2)
Bi(1)—Cl(2)	2,9034(6)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(2) ⁱ	175,373(19)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(2) ⁱ	89,87(2)
Bi(1)—Cl(2) ⁱ	2,9881(6)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(3)	90,50(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(2)	178,08(2)
		Cl(1)—Bi(1)—Cl(4)	89,75(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(3)	93,02(2)
		Cl(1)—Bi(1)—Cl(5)	89,03(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(5)	90,94(2)
		Cl(2)—Bi(1)—Cl(2) ⁱ	88,359(17)	Cl(5)—Bi(1)—Cl(2)	89,968(19)
		Cl(3)—Bi(1)—Cl(2) ⁱ	84,913(19)	Cl(5)—Bi(1)—Cl(2) ⁱ	95,588(19)
		Cl(3)—Bi(1)—Cl(2)	86,09(2)	Bi(1)—Cl(2)—Bi(1) ⁱ	91,643(16)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $-x, 1-y, -z$.

Т а б л и ц а 3

Значения основных длин связей и величины валентных углов в **2**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Bi(1)—Br(1)	2,8863(6)	Br(1)—Bi(1)—Br(2) ⁱ	88,522(18)	Br(4)—Bi(1)—Br(2)	84,858(18)
Bi(1)—Br(2)	3,0621(6)	Br(1)—Bi(1)—Br(2)	94,514(18)	Br(4)—Bi(1)—Br(2) ⁱ	86,065(19)
Bi(1)—Br(2) ⁱ	3,0160(7)	Br(2) ⁱ —Bi(1)—Br(2)	88,379(17)	Br(5)—Bi(1)—Br(1)	91,53(2)
Bi(1)—Br(3)	2,7533(6)	Br(3)—Bi(1)—Br(1)	89,910(19)	Br(5)—Bi(1)—Br(2) ⁱ	177,83(2)
Bi(1)—Br(4)	2,7971(6)	Br(3)—Bi(1)—Br(2) ⁱ	91,261(19)	Br(5)—Bi(1)—Br(2)	89,458(19)
Bi(1)—Br(5)	2,7514(7)	Br(3)—Bi(1)—Br(2)	175,550(19)	Br(5)—Bi(1)—Br(3)	90,90(2)
		Br(3)—Bi(1)—Br(4)	90,69(2)	Br(5)—Bi(1)—Br(4)	93,86(2)
		Br(4)—Bi(1)—Br(1)	174,57(2)	Bi(1) ⁱ —Br(2)—Bi(1)	91,622(17)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$.

Т а б л и ц а 4

Значения основных длин связей и величины валентных углов в **3**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Bi(1)—Cl(1)	2,5801(5)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(2)	89,696(17)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(2)	91,886(15)
Bi(1)—Cl(2)	2,6727(5)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(3)	93,577(18)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(4)	89,266(15)
Bi(1)—Cl(3)	2,5864(5)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(4)	90,528(17)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	90,125(15)
Bi(1)—Cl(4)	2,7303(5)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(5)	93,797(17)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(5)	172,619(16)
Bi(1)—Cl(5)	2,8310(5)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	175,121(14)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(5)	90,975(14)
Bi(1)—Cl(5) ⁱ	2,9674(5)	Cl(2)—Bi(1)—Cl(4)	178,810(13)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	86,340(15)
		Cl(2)—Bi(1)—Cl(5)	87,845(14)	Cl(5)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	82,529(14)
		Cl(2)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	93,360(16)	Bi(1)—Cl(5)—Bi(1) ⁱ	97,471(14)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$.

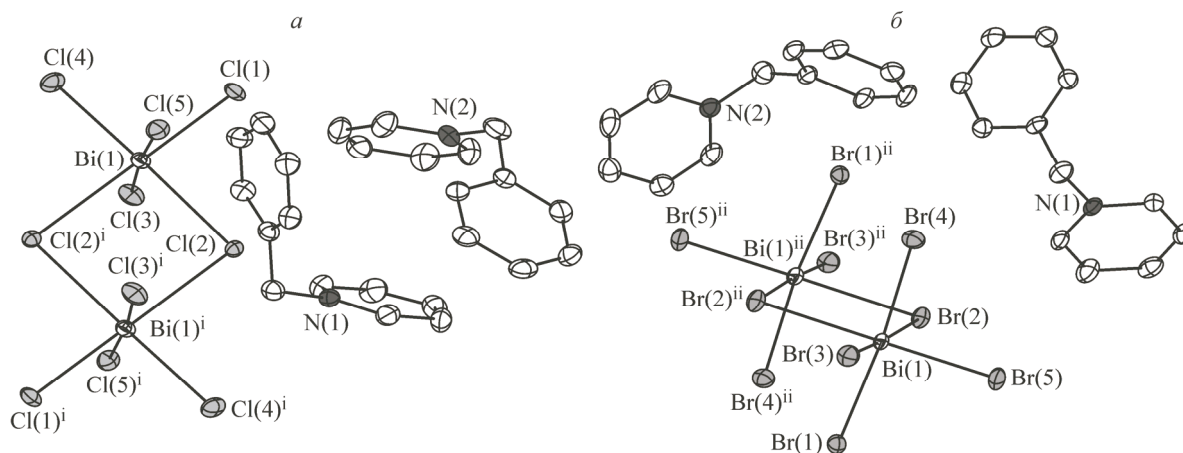


Рис. 1. Строение органического катиона и комплексного аниона в **1** (а) и **2** (б).

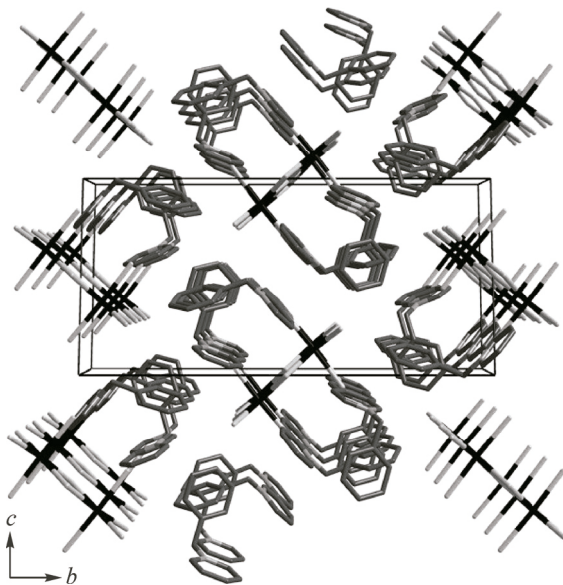
Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50%-й вероятности. Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, 1-z$

турных данных (CCDC-1511679, 1511680, 1511681); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, а также могут быть получены у авторов.

РФА. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (комнатная температура, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5\text{--}60^\circ 2\theta$, шаг $0,03^\circ 2\theta$, накопление 1 с). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке; порошок наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. Однофазность соединений устанавливали сравнением индифференцированной порошковой рентгенограммы по аналогии с теоретической дифрактограммой комплекса, рассчитанной из структуры монокристалла, полученной методом PCA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1** и **2** изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). Независимая часть содержит один катион Bi(III). Катион Bi(III) находится в октаэдрическом координационном окружении из шести галогенидных лигандов. Два катиона Bi(III) соединяются друг с другом посредством двух мостиковых галогенидных лигандов, образуя би-



ядерный анионный комплекс $[\text{Bi}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_8]^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ и Br для **1** и **2** соответственно) (рис. 1). Расстояния Bi—Cl(терминальный) лежат в диапазоне $2,6283(6)\text{--}2,7567(6)$ Å. Расстояния Bi—Cl(мостиковый) составляют $2,9034(6)$ и $2,9881(6)$ Å. В бромидном комплексе **2** расстояния Bi—Br(терминальный) лежат в диапазоне $2,7514(7)\text{--}2,8863(6)$ Å, а расстояния Bi—Br(мостиковый) составляют $3,0160(7)$ и $3,0621(6)$ Å. Анионы $[\text{Bi}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_8]^{4+}$ располагаются в позиции $2c$ (одна из систем центров инверсии: $0, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$). Органические катионы располагаются в позициях общего типа. Упаковка катионов и анионов показана на рис. 2. Комплексные анионы образуют

Рис. 2. Упаковка катионов и анионов в структуре **1** (вид вдоль оси *a*).

Атомы водорода не показаны

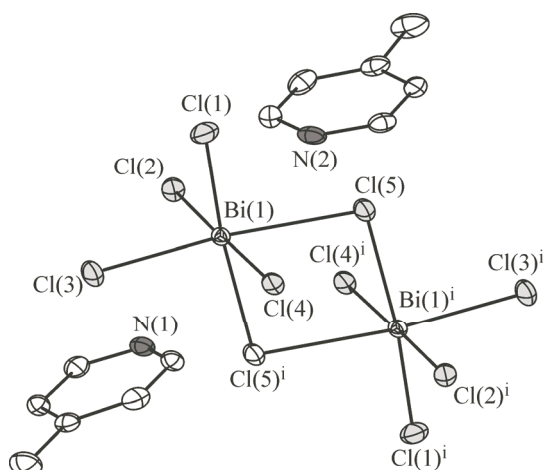


Рис. 3. Строение органического катиона и комплексного аниона в **3**.

Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50%-й вероятности. Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: $^i 1-x, 1-y, 1-z$

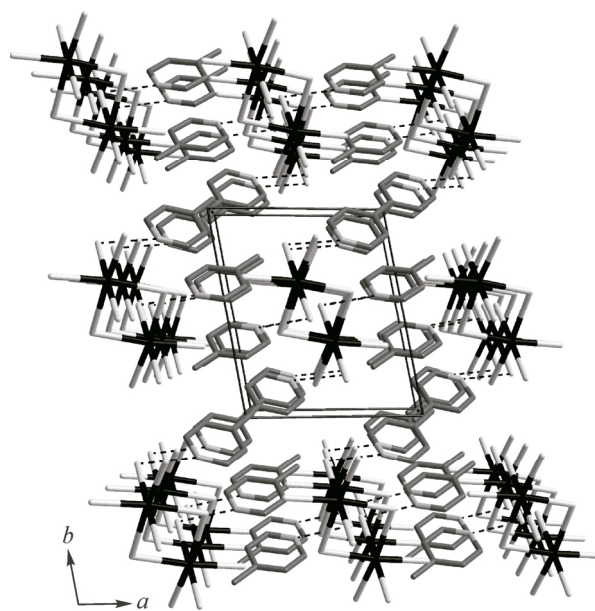


Рис. 4. Упаковка катионов и анионов в структуре **3** (вид вдоль оси *c*). Атомы водорода не показаны

слои параллельно плоскости *ac*, между которыми располагаются органические катионы. Взаимодействия между компонентами структуры носят исключительно ван-дер-ваальсов и ионный характер. Между органическими катионами присутствуют π — π -взаимодействия, кратчайшие расстояния C...C составляют 3,282 и 3,335 Å, C...N — 3,169 и 3,216 Å для **1** и **2** соответственно.

Соединение **3** кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$). Независимая часть содержит один катион Bi(III), он находится в октаэдрическом координационном окружении из шести хлоридных лигандов. Два катиона Bi(III) соединяются друг с другом посредством двух мостиковых хлоридных лигандов (μ -Cl), образуя биядерный анионный комплекс $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{4-}$ (рис. 3). Расстояния Bi—Cl(терминальный) лежат в диапазоне 2,5801(5)—2,7303(5) Å. Расстояния Bi—Cl(мостиковый) составляют 2,8310(5) и 2,9674(5) Å. Анионы $[\text{Bi}_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_8]^{4-}$ располагаются в позиции $1h$ (одна из систем центров инверсии: $1/2, 1/2, 1/2$). Органические катионы располагаются в позициях общего типа. Упаковка катионов и анионов показана на рис. 4. Комплексные анионы образуют слои (параллельные плоскости *bc*), между которыми располагаются органические катионы. Органические катионы и комплексные анионы образуют межмолекулярные контакты N—H...Cl(терминальный), расстояния N...Cl составляют 3,130 и 3,204 Å (см. рис. 4, показаны штрихами). Между органическими катионами присутствуют π — π -взаимодействия, кратчайшие расстояния C...C и C...N составляют 3,393 и 3,309 Å соответственно.

Согласно данным РФА, соединения **1** и **3** выделяются в чистом виде, в то время как в случае **2** в твердой фазе присутствует не идентифицированная примесь (при этом **2** является основным компонентом). Попытки оптимизации синтеза путем изменения соотношения реагентов не привели к успеху.

Структурный тип $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ является весьма характерным для ПГВ. В особенности часто образование анионов данного строения наблюдается в случаях, когда растворы галогеноводородных кислот выступают одновременно в роли растворителя и источника галогенидных лигандов [2]. Следует, однако, отметить, что, в отличие от хлоробисмутатов, для бромидных комплексов более часто встречающимся типом является $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ [2]. Нередко, хотя и не всегда, образование $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ происходит при кристаллизации с катионами, представляющими собой протонированные формы азотистых оснований; при этом в кристаллической структуре присутствуют характерные катион-анионные контакты типа N—H...X (сравни, например, с **3**). В структурах **1** и **2** наблюдаются схожие взаимодействия между атомами водорода, принадле-

жащими метиленовым группам N-BzPy⁺ и терминальным хлоридным и бромидным лигандам (средние значения 2,63 и 2,77 Å соответственно).

Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку (грант № 14-23-00013).

С.А. Адонин благодарит Президента РФ за финансовую поддержку (стипендия Президента РФ для молодых ученых).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – **253**. – P. 2787.
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – **312**. – P. 1.
3. Mercier N., Louvain N., Bi W.H. // *CrystEngComm.* – 2009. – **11**. – P. 720.
4. Krautscheid H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – **624**. – P. 192.
5. Gabor A., Weclawik M., Bondzior B. et al. // *CrysEngComm.* – 2015. – **17**. – P. 3286.
6. Kelly A.W., Nicholas A., Ahern J.C. et al. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **670**. – P. 337.
7. Lei X.-W., Yue C.-Y., Feng L.-J. et al. // *CrystEngComm.* – 2016. – **18**. – P. 427.
8. Lei X.-W., Yue C.-Y., Zhao J.-Q. et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – **54**. – P. 10593.
9. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2010. – **55**. – P. 1103.
10. Kulicka B., Lis T., Kinzhybalov V. et al. // *Polyhedron.* – 2010. – **29**. – P. 2014.
11. Benetollo F., Bombieri G., Del Pra A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – **319**. – P. 49.
12. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A. et al. // *J. Solid State Chem.* – 2009. – **182**. – P. 2949.
13. Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – **627**. – P. 2057.
14. Feldmann C. // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 818.
15. Yan M.-W., Li L.-H., Chen L. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – **635**. – P. 1645.
16. Peng W., Zhu S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 2001. – **23**. – P. 3204.
17. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171.NET).
18. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – P. 112.