

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.87

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА
[H₂dabco]₂[Bi₂Cl₁₀]·2H₂O И (H₃O)₂[H₂dabco]₄[Bi₂Br₁₀][BiBr₆]₂·4,5H₂OЕ.А. Коваленко¹, Д.В. Кочелаков^{1,2}, Д.Г. Самсоненко^{1,2},
В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 13 мая 2016 г.

Биядерные комплексы висмута [H₂dabco]₂[Bi₂Cl₁₀]·2H₂O и (H₃O)₂[H₂dabco]₄[Bi₂Br₁₀][BiBr₆]₂·4,5H₂O получены при нагревании (100 °С) кислых растворов смеси хлорида и бромиды висмута с dabco. Строение комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

DOI: 10.15372/JSC20170321

Ключевые слова: синтез, висмут, dabco, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

Полиядерные галогениды висмута обладают рядом физико-химических свойств, которые привлекают внимание исследователей материаловедов: термохромизм [1, 2], сольватохромизм [3—5], люминесценция и фотохромизм [6—9]. Свойства солей анионных галогенидных комплексов висмута зависят от природы органического катиона.

Одним из наиболее распространенных галогенных комплексов висмута(III) являются биядерные анионные комплексы. Существуют четыре различных типа биядерных комплексов: [Bi₂X₈]²⁻, [Bi₂X₉]³⁻, [Bi₂X₁₀]⁴⁻ и [Bi₂X₁₁]⁵⁻ [10].

В данной работе мы сообщаем о синтезе и структурной характеристике двух солей биядерных комплексов галогенидов висмута с органическим катионом [H₂dabco]²⁺ — [H₂dabco]₂[Bi₂Cl₁₀]·2H₂O (**1**) и (H₃O)₂[H₂dabco]₄[Bi₂Br₁₀][BiBr₆]₂·4,5H₂O (**2**).

Экспериментальная часть. Приборы и материалы. В работе использовали реагенты BiCl₃ и BiBr₃ марки Ч, dabco марки ХЧ. Синтез проводили в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Анализы на С, Н, N выполнены в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Euro EA 3000. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 в таблетках с KBr. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance.

Синтез [H₂dabco]₂[Bi₂Cl₁₀]·2H₂O (1**).** 0,080 г хлорида висмута (BiCl₃, 0,25 ммоль) растворили в 5 мл 2М соляной кислоты, получили раствор **1**. 50 мг дабко (dabco, C₆H₁₂N₂, 0,43 ммоль) растворили в 1 мл 2М HCl, получили раствор **2**. Смешали раствор **1** и **2** в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. В течение 5 мин наблюдали образование мелких бесцветных кристаллов игольчатой формы. Для получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, стеклянный флакон нагревали в следующем режиме: 1) нагрев от комнатной температуры до 100 °С в течение 5 ч; 2) выдерживание при 100 °С в течение 12 ч; 3) медленное

охлаждение до комнатной температуры в течение 36 ч. Выход составил 117 мг (90 %). Из дериватограммы по кривой изменения массы видно, что при температурах от 90 до 135 °С последовательно теряются две молекулы кристаллизационной воды. По второй ступени (от 240 до 390 °С) удаляются две молекулы dabco и начинается разложение образца.

Для $C_{12}H_{32}Bi_2Cl_{10}N_4O_2$ вычислено, %: С 13,9, Н 3,1, N 5,4. Найдено, %: С 14,2, Н 3,1, N 5,6.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3549 с, 3471 с, 3093 с, 3022 с, 2981 с, 2962 с, 2924 с, 2846 с, 2782 с, 2692 с, 2632 с, 2588 с, 2488 с, 2430 с, 2270 с, 1965 с, 1597 с, 1473 с, 1440 с, 1384 с, 1317 с, 1276 с, 1220 с, 1163 с, 1049 с, 974 с, 889 с, 844 с, 792 с, 596 с, 553 с, 480 с, 462 с.

Синтез $[(H_2O)_2(H_2dabco)_4(Bi_2Br_{10})(BiBr_6)_2 \cdot 4,5H_2O$ (2). По методике, аналогичной синтезу **1**, из бромида висмута в бромистоводородной кислоте получили бесцветные кристаллы соединения **2**. Выход составил 123 мг (62 %).

Для $C_{24}H_{71}Bi_4Br_{22}N_8O_{6,5}$ вычислено, %: С 9,1, Н 2,3, N 3,5. Найдено, %: С 9,2, Н 2,1, N 3,6.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3544 с, 3469 с, 3090 с, 3022 с, 2982 с, 2960 с, 2924 с, 2846 с, 2780 с, 2694 с, 2633 с, 2585 с, 2485 с, 2432 с, 2271 с, 1965 с, 1595 с, 1472 с, 1441 с, 1385 с, 1316 с, 1277 с, 1221 с, 1164 с, 1048 с, 975 с, 890 с, 843 с, 792 с, 595 с, 552 с, 481 с, 463 с.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$, сканирование по ω). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием пакета программ SHELX-2014 [12]. Позиции атомов водорода органического катиона рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные приведены в табл. 1. Величины основных межатомных рас-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали дифракционного эксперимента и уточнения кристаллической структуры соединений 1 и 2

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{12}H_{32}Bi_2Cl_{10}N_4O_2$	$C_{24}H_{71}Bi_4Br_{22}N_8O_{6,5}$
M , г/моль	1036,87	3169,82
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$Pbam$
a, b, c , \AA ; β , град.	7,8241(2), 18,2071(4), 10,3900(3); 105,875(3)	30,6520(5), 15,1489(2), 8,14491(13); 3782,04(10)
V , \AA^3 ; Z	1423,65(7); 2	3782,04; 2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,419	2,783
μ , мм ⁻¹	13,301	20,935
$F(000)$	968	2850
Размер кристалла, мм	0,42×0,11×0,10	0,16×0,14×0,09
Область сканирования по θ , град.	3,52—29,67	3,45—29,10
Интервалы индексов отражений	$-11 < h < 11$, $-25 < k < 24$, $-15 < l < 14$	$-30 < h < 42$, $-21 < k < 15$, $-8 < l < 12$
Измер. / независ. отражений; (R_{int})	12500 / 3509; (0,0213)	15916 / 4677; (0,0244)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3302	4138
Добротность по F^2	1,067	1,090
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0167$, $wR_2 = 0,0348$	$R_1 = 0,0283$, $wR_2 = 0,0699$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0188$, $wR_2 = 0,0353$	$R_1 = 0,0354$, $wR_2 = 0,0724$
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{\AA}^3$	1,431 / -1,248	1,972 / -1,287

Т а б л и ц а 2

Значения основных длин связей (Å) и величины валентных углов (град.) в **1**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Bi(1)—Cl(1)	2,7098(6)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	89,214(18)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(4)	91,18(2)
Bi(1)—Cl(2)	2,6075(7)	Cl(1)—Bi(1)—Cl(5)	92,837(19)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(5)	88,78(2)
Bi(1)—Cl(3)	2,5989(6)	Cl(2)—Bi(1)—Cl(1)	93,05(2)	Cl(3)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	173,939(19)
Bi(1)—Cl(4)	2,6564(6)	Cl(2)—Bi(1)—Cl(4)	89,65(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(1)	176,393(19)
Bi(1)—Cl(5)	2,8373(6)	Cl(2)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	90,64(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(5)	84,294(18)
Bi(1)—Cl(5) ⁱ	2,8923(6)	Cl(2)—Bi(1)—Cl(5)	172,72(2)	Cl(4)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	88,368(18)
		Cl(3)—Bi(1)—Cl(1)	90,94(2)	Cl(5)—Bi(1)—Cl(5) ⁱ	85,162(18)
		Cl(3)—Bi(1)—Cl(2)	95,40(2)	Bi(1)—Cl(5)—Bi(1) ⁱ	94,838(18)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $-x+2, -y+1, -z+1$.

Т а б л и ц а 3

Значения основных длин связей (Å) и величины валентных углов (град.) в **2**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Bi(1)—Br(11)	2,9339(8)	Br(11)—Bi(1)—Br(13) ⁱ	89,499(16)	Br(21)—Bi(2)—Br(24)	90,130(13)
Bi(1)—Br(12)	2,7842(6)	Br(11)—Bi(1)—Br(13)	89,500(16)	Br(22)—Bi(2)—Br(21)	177,99(3)
Bi(1)—Br(13)	2,9568(6)	Br(12)—Bi(1)—Br(11)	88,358(19)	Br(22)—Bi(2)—Br(24)	91,35(2)
Bi(1)—Br(14)	2,7604(9)	Br(12) ⁱ —Bi(1)—Br(12)	90,47(3)	Br(23)—Bi(2)—Br(21)	88,436(18)
Bi(2)—Br(21)	2,9270(8)	Br(12)—Bi(1)—Br(13)	91,368(17)	Br(23)—Bi(2)—Br(22)	90,21(2)
Bi(2)—Br(22)	2,7619(10)	Br(12)—Bi(1)—Br(13) ⁱ	177,14(2)	Br(23) ⁱⁱ —Bi(2)—Br(23)	95,08(3)
Bi(2)—Br(23)	2,7338(6)	Br(13)—Bi(1)—Br(13) ⁱ	86,71(2)	Br(23)—Bi(2)—Br(24)	90,025(17)
Bi(2)—Br(24)	3,0391(6)	Br(14)—Bi(1)—Br(11)	178,83(3)	Br(23)—Bi(2)—Br(24) ⁱⁱⁱ	174,655(19)
		Br(14)—Bi(1)—Br(12)	90,82(2)	Br(24)—Bi(2)—Br(24) ⁱⁱⁱ	84,83(2)
		Br(14)—Bi(1)—Br(13)	91,35(2)	Bi(2)—Br(24)—Bi(2) ⁱⁱⁱ	95,17(2)

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

стояний и валентных углов приведены в табл. 2 и 3. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1478262, 1478263), а также могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. Соединения **1** и **2** получены при нагревании до 100 °С смеси хлорида или бромида висмута, органического основания (dabco, C₆H₆N₂) в 2 М HCl/HBr. Кристаллы **1** и **2** устойчивы на воздухе, нерастворимы в воде, спирте и CH₃CN.

Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Независимая часть структуры **1** содержит один катион Bi(III), находящийся в октаэдрическом координационном окружении из шести хлоридных лигандов. Два катиона Bi(III) соединяются друг с другом посредством двух мостиковых лигандов μ-Cl⁻, образуя биядерный анионный комплекс [Bi₂(μ-Cl)₂Cl₈]⁴⁻ (рис. 1). Расстояния Bi—Cl(терминальный) лежат в диапазоне 2,5989(6)—2,7098(6) Å. Расстояния Bi—Cl(мостиковый) составляют 2,8373(6) и 2,8923(6) Å. Анионы [Bi₂(μ-Cl)₂Cl₈]⁴⁻ располагаются в позиции 4*a* (одна из систем центров инверсии: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2). Органические катионы располагаются в позициях общего типа. Упаковка катионов и анионов

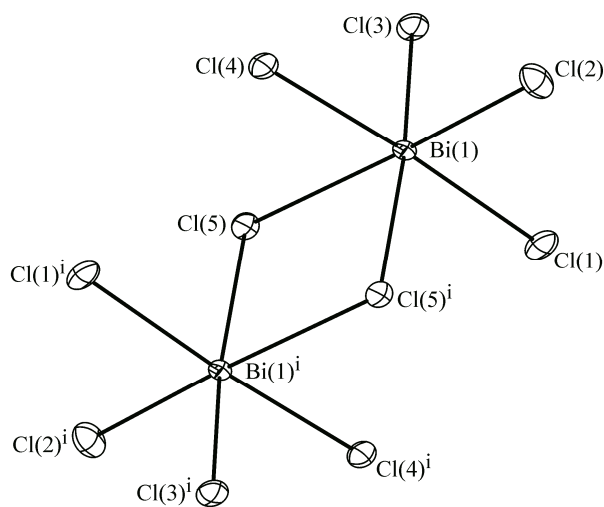


Рис. 1. Строение аниона $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ в структуре 1 (эллипсоиды 50%-й вероятности).

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: $^i 2-x, 1-y, 1-z$

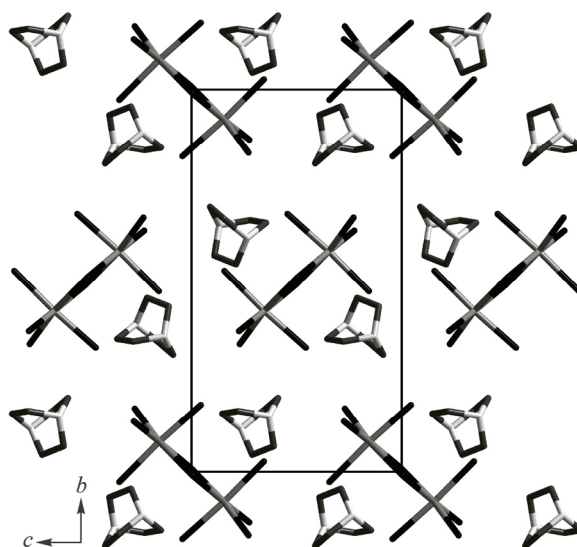


Рис. 2. Упаковка катионов и анионов в структуре 1 (проекция на плоскость bc).

Атомы водорода и молекулы кристаллизационной воды не показаны

в структуре 1 показана на рис. 2. Комплексные анионы образуют слои (параллельные плоскости bc), между которыми располагаются органические катионы и молекулы кристаллизационной воды. В структуре присутствуют водородные связи между атомом кислорода молекулы воды и одной из HN -групп катиона $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ (расстояние $\text{O}\dots\text{N}$ 2,723 Å). Молекулы кристаллизационной воды участвуют также в образовании невалентных контактов $\text{Cl}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ (расстояние $\text{O}\dots\text{Cl}$ 3,378 и 3,444 Å) с терминальными хлоридными лигандами анионов $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{4-}$.

Независимая часть структуры 2 содержит моноядерный анионный комплекс $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и биядерный анион $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_8]^{4-}$, строение которого аналогично выше описанному биядерному хлорокомплексу (рис. 3). Катионы Bi(III) находятся в октаэдрическом координационном окру-

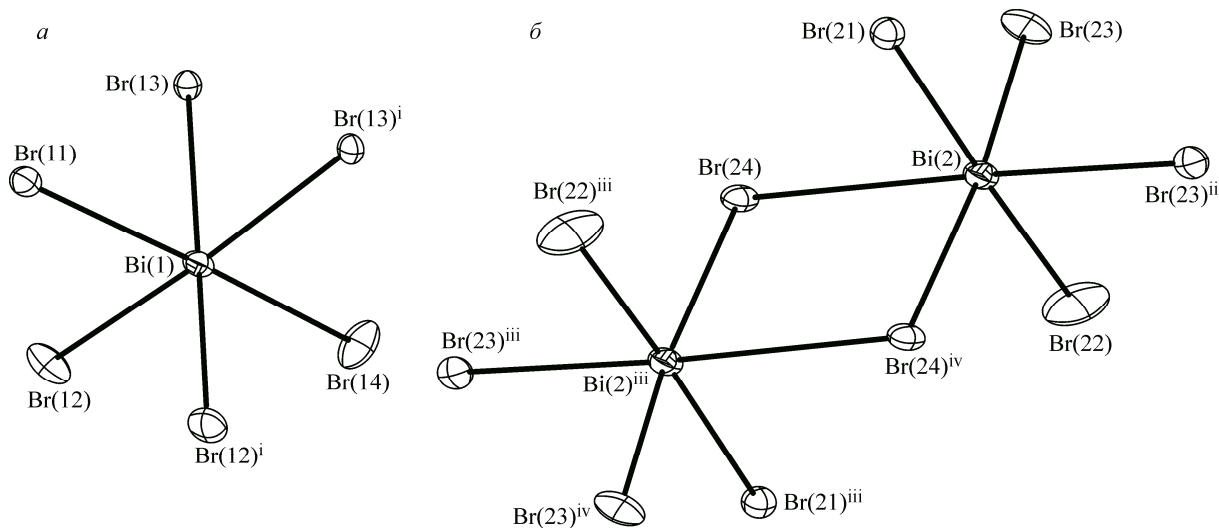
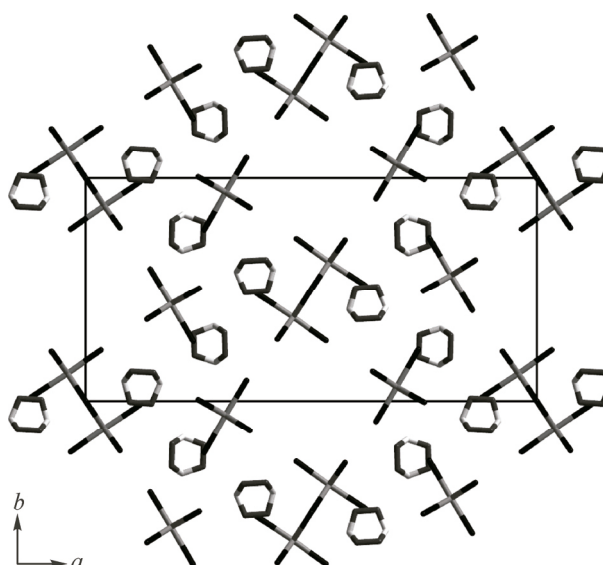


Рис. 3. Строение анионов $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ (а) и $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ (б) (эллипсоиды 50%-й вероятности).

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: $^i x, y, 1-z$; $^{ii} x, y, -z$; $^{iii} 1-x, 1-y, z$; $^{iv} 1-x, 1-y, -z$

Рис. 4. Упаковка катионов и анионов в структуре **2** (проекция на плоскость *ab*).

Атомы водорода и молекулы кристаллизационной воды не показаны



жении из бромид-анионов. Расстояния Bi—Br в анионе $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ лежат в диапазоне 2,7604(9)—2,9568(6) Å. В биядерном комплексе $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_8]^{4-}$ расстояния Bi—Br (терминальный) лежат в диапазоне 2,7338(6)—2,9270(8) Å. Расстояние Bi—Cl (мостиковый) составляет 3,0391(6) Å. Анионы $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_8]^{4-}$ располагаются в позиции $2a$ ($2/m; 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0$). Анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$, органические катионы и молекулы кристаллизационной воды располагаются в позициях общего типа. Упаковка катионов и анионов в структуре **2** показана на рис. 4. Анионные бромосоединения висмута(III), катионы $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды располагаются на двух системах плоскостей, параллельных плоскости *ab*. При этом биядерные комплексы $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_8]^{4-}$ занимают систему плоскостей (001), в то время как анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ располагаются в системе плоскостей (002). Катионы $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды располагаются на обоих семействах плоскостей. В структуре **2** присутствуют водородные связи между молекулами воды (расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ 2,561 Å), а также между атомами кислорода молекул воды и NH -группами катионов $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ (расстояние $\text{O}\dots\text{N}$ 2,794 и 2,853 Å). Молекулы кристаллизационной воды участвуют также в образовании невалентных контактов $\text{HO—H}\dots\text{Br}$ (расстояние $\text{O}\dots\text{Br}$ 3,248—3,355 Å) с анионными комплексами $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и терминальными хлоридными лигандами биядерных комплексов $[\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_8]^{4-}$.

Биядерные комплексы висмута самые распространенные среди полиядерных соединений данного элемента. Длина терминальных связей Bi—X составляет 2,51—2,70, 2,68—2,71 и 2,82—2,98 Å для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I соответственно. Мостиковые связи $\text{Bi—}\mu\text{-X}$ длиннее и составляют 2,87, 3,06 и 3,10 Å соответственно [10].

Полученные нами комплексы были охарактеризованы методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах в области $3700\text{—}3250\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний O—H в молекулах кристаллизационной воды и катионов гидроксония, $3100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ — групп N—H , $3000\text{—}2900\text{ см}^{-1}$ — групп C—H , $1600\text{—}1450\text{ см}^{-1}$ — колебания цикла протонированного лиганда *dabco*.

При облучении твердого образца соединения **1** ультрафиолетовым светом наблюдается голубое свечение. Спектр возбуждения показывает, что эмиссия является наиболее эффективной при облучении светом с длиной волны 350 нм. Максимум излучения **1** находится при длине волны 518 нм, в то время как для чистого лиганда *dabco* при 408 нм, что говорит о сдвиге полосы в красную область. Таким образом, в соединении **1** происходит эффективный обмен энергией возбуждения между катионом $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ и анионом $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$.

Таким образом, в настоящей работе получены и структурно охарактеризованы две новые соли с биядерным комплексом висмута $[\text{H}_2\text{dabco}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{H}_2\text{dabco}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}][\text{BiBr}_6]_2 \times 4,5\text{H}_2\text{O}$, их структура исследована методом РСА, изучены физико-химические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ N 14-23-00013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A., Kozlova S.G., Pishchur D.P., Sheludyakova L.A., Fedin V.P. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – **419**. – P. 19.
2. Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D., Peterson LeRoy Jr., Kelley J.G., DeBenedetti W.J.I., Loye H.-C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – **133**. – P. 603.
3. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – **54**. – P. 89.
4. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *New J. Chem.* – 2015. – **39**. – P. 5529.
5. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Polyhedron.* – 2015. – **98**. – P. 1.
6. Xu G., Guo G.C., Wang M.S., Zhang Z.-J., Chen W.-T., Huang J.-S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – **46**. – P. 3249.
7. Lin R.G., Xu G., Wang M.S., Lu G., Li P.-X., Guo G.-C. // *Inorg. Chem.* – 2013. – **52**. – P. 1199.
8. Toma O., Mercier N., Botta C. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 1113.
9. Toma O., Mercier N., Allain M., Botta C. // *CrystEngComm.* – 2013. – **15**. – P. 8565.
1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – **312**. – P. 1.
10. CrysAlisPro 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst.* – 2008. – **A64**. – P. 11.