

УДК 546.86

МОНОЯДЕРНЫЕ БРОМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(V) С 3-ГАЛОГЕНПИРИДИНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

© 2019 г. С. А. Адонин^{1,2,*}, М. А. Бондаренко², П. А. Абрамов^{1,2}, И. В. Корольков^{1,2},
П. Е. Плюснин^{1,2}, М. Н. Соколов^{1,3}, В. П. Федин^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия

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

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

После доработки 16.05.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Моноядерные комплексы (3-ХРyН)[SbBr₆] (X = Cl(I), Br(II)) получены реакцией Sb₂O₃, Br₂ и 3-ХРy в HBr. Соединение I охарактеризовано методом РСА (CIF file CCDC № 1818602). Кристаллы I и II изоструктурны. Термическая стабильность полученных комплексов изучена методом термогравиметрического анализа.

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

DOI: 10.1134/S0132344X19020026

Интерес к галогенидным комплексам пост- и позднепереходных металлов обусловлен рядом проявляемых ими ценных физико-химических свойств, в частности сегнетоэлектрических [1–3], а также фотокаталитической активности [4–6]. Особое внимание привлекает возможность использования некоторых из них (как правило, иодометаллатов) в фотовольтаических устройствах [7, 8]. Среди элементов 15 группы наиболее изучены галогеновисмутаты, демонстрирующие примечательное разнообразие структурных типов [9–18]. В тоже время аналогичные комплексы сурьмы исследованы в меньшей степени.

Около 50 лет назад R.A. Jacobson с сотрудниками опубликовали серию статей, посвященных изучению реакций в системе Sb₂O₃–HBr–Br₂–катион Br_x [19–24]. Было показано, что в зависимости от природы органического катиона продукты реакции могут не только иметь различное строение, но и содержать комплексные анионы, в которых атомы Sb имеют различную степень окисления (+3, +5, либо смешановалентные бромантимонаты). Помимо этого в кристаллическую структуру в ряде случаев входят полибромидные фрагменты, связанные с бромантимонат-анионами специфическими супрамолекулярными контактами Br...Br. Таким образом, возможно образование комплексов, принадлежащих к шести различным группам (три

варианта степени окисления + образование/необразование полибромидов). К сожалению, опубликованные работы посвящены преимущественно обсуждению кристаллических структур и не содержат данных об иных важных физико-химических свойствах, в частности о термической стабильности полученных соединений. Всего авторы [19–24] получили более десяти соединений. Анализ релевантной литературы показал, что, несмотря на очевидный интерес с точки зрения координационной химии Sb, данные работы не получили продолжения.

Недавно мы показали [25], что бромидные комплексы Sb(V), полученные по схеме, аналогичной приведенной в [19–24], можно использовать в качестве компонентов солнечных батарей. Учитывая повышенный интерес к поиску новых соединений, способных быть использованными в данной области, важным является не только дальнейшее изучение реакций типа Sb₂O₃ + HBr + Br₂ + катион Br_x, но и полноценная характеристика получаемых комплексов, в частности изучение их стабильности.

В настоящей работе мы получили и структурно охарактеризовали два новых бромидных комплекса Sb(V): (3-ХРyН)[SbBr₆] (X = Cl(I), Br(II)). Кристаллическая структура I определена методом РСА. Кристаллы I и II изоструктурны, что под-

тверждается данными рентгенофазового анализа (РФА). Термическое разложение обоих соединений изучено методом термогравиметрического анализа (ТГА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Работа с растворами, содержащими Br_2 , требует обязательного применения мер предосторожности.

Синтез I и II. Навеску Sb_2O_3 (50 мг, 0.17 ммоль) растворяли в 5 мл концентрированной HBr , затем добавляли 50 мкл (1 ммоль) Br_2 в 1 мл концентрированной HBr и растворы 3-ХРу в 3 мл HBr (33 мкл для I и 0.34 ммоль для II). При выдерживании смеси в течение суток при 6°C образуется вишнево-красный кристаллический осадок. Выход 84 (I), 87% (II).

Найдено, %:	C 8.5;	H 0.8;	N 2.2
Для $\text{C}_5\text{H}_5\text{NClBr}_6\text{Sb}$ (I)			
Вычислено, %:	C 8.5;	H 0.7;	N 2.0.
Найдено, %:	C 7.9;	H 0.8;	N 2.1.
Для $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_7\text{Sb}$ (II)			
Вычислено, %:	C 8.0;	H 0.7;	N 1.9.

ТГ анализ проводили в атмосфере гелия с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 10 мг, Al_2O_3 -гигель, скорость потока газа 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин в интервале $20\text{--}300^\circ\text{C}$. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [26].

РФА поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5^\circ\text{--}50^\circ 2\theta$, шаг 0.03° , накопление 1 с.). Образцы для исследования готовили следующим образом. Поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высухания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

РСА. Строение комплекса I установлено по стандартной методике (дифрактометр Xcalibur (Agilent Technologies) при 130 К, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по алгоритму SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro, Agilent Technologies, version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171.NET)). Структуры расшифрованы

прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX 2014/7) [27], программа ShelXle [28]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллическая структура решена с использованием приближения рацемического двойника с вкладом меньшей компоненты 0.35. Атомы водорода катиона уточнялись в геометрически рассчитанных позициях.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1818602; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, реакции в системе $[\text{SbBr}_6]^{3-}\text{--Br}_2\text{--катион Br}_x$ (предполагается, что разстворение M_2O_3 ($\text{M} = \text{Sb(III)}, \text{Bi(III)}$) в галогеноводородных кислотах приводит к образованию мономерных форм анионных галогенидных комплексов) дают бромантимонаты различного строения и состава, в которых Sb находится в степени окисления +3, +5, либо смешановалентные соединения. Комплексы типа $\text{A}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$, к которому относятся I и II, получены для $\text{A} = 1\text{-EtPy}^+$ [25], Et_4N^+ [21], а также 2-ХРу H^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [29]. Использование иных катионов на основе пиридина (2-метил, 3-метил и 4-метилпиридиний) ведет к образованию соединений, анионная часть которых состоит из $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$ и $\{\text{Br}_3\}^-$ [23, 24, 30]. К сожалению, общее число комплексов, полученных по вышеупомянутой схеме, недостаточно для поиска корреляций между природой катиона, используемого в синтезе, и продуктом. Можно лишь утверждать, что тип $\text{A}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$, по-видимому, — один из наиболее часто реализуемых вариантов. Строение I и его кристаллическая упаковка показаны на рис. 1.

Попытки получения монокристаллов II, пригодных для проведения полноценного РСА, не привели к успеху, однако данные предварительного эксперимента обнаружили близкое сходство параметров элементарной ячейки I и II. На основании этого, а также данных элементного анализа, соответствующих формуле $\text{A}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$ сделано предположение об изоструктурности I и II. Дифрактограмма образца II полностью проиндексирована по соответствующим монокристалльным данным, т.е. порошковый образец однофазный. На рис. 2 представлено сравнение экспериментальной дифрактограммы II с теоретической, рассчитанной по монокристалльным данным I. Незначительные различия в положениях пиков и интенсивностях обусловлены разными темпера-

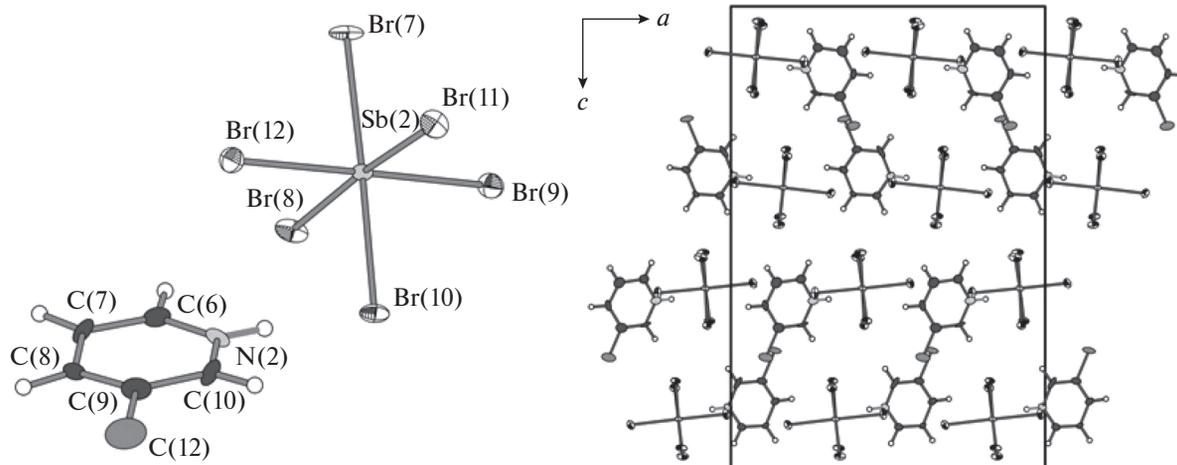
Таблица 1. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_5H_5NCIBr_6Sb$
M	715.76
Температура, К	130
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$Pca2_1$
a , Å	16.6414(7)
b , Å	7.3471(3)
c , Å	24.2543(8)
V , Å ³	2965.5 (2)
Z	8
μ , мм ⁻¹	18.18
Размеры кристалла, мм	$0.50 \times 0.24 \times 0.22$
Область сбора данных по θ , град	3.4–28.9
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 22, -7 \leq k \leq 9, -30 \leq l \leq 33$
Измерено отражений	13045
Независимых отражений	6253
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5056
Число уточняемых параметров	254
GOOF	1.02
R_1 (по $ F ^2$ (для отражений с $I > 2\sigma(I)$))	0.072
wR_2 (по $ F ^2$ (для всех отражений))	0.196
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	3.88/–2.76

турами порошкового и монокристалльных экспериментов, а также эффектом преимущественной ориентации кристаллитов.

Соединения I и II демонстрируют необычно высокую термическую стабильность для данного

класса соединений. В обоих случаях распад начинается выше 100°C и сопровождается потерей массы, соответствующей фрагменту Br_2 (рис. 3). Схожее поведение мы наблюдали ранее в случае $Et_4N[SbBr_6]$ и $(1-EtPy)[SbBr_6]$ [26]. В то же время


Рис. 1. Строение и кристаллическая упаковка I.

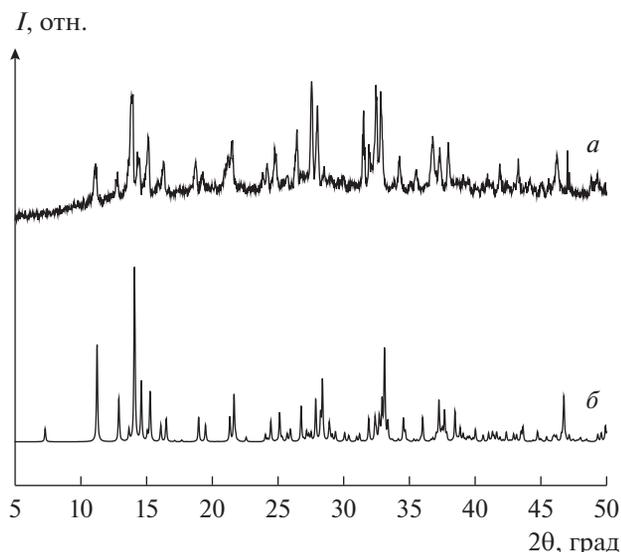


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма II (а) и теоретическая дифрактограмма I (б).

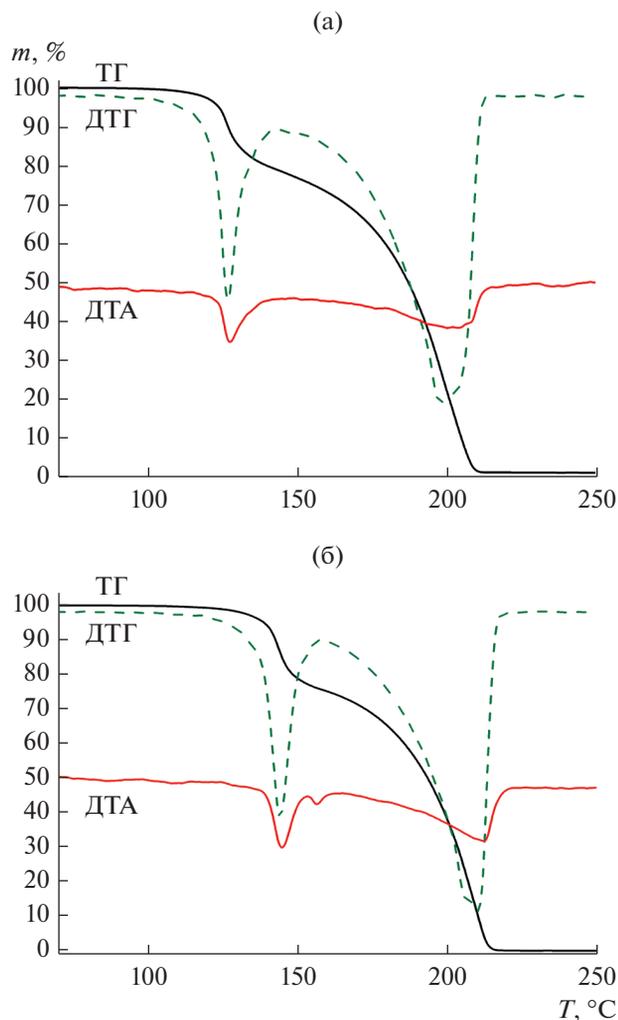


Рис. 3. Кривые термического анализа соединений I (а), II (б).

процесс термолитиза комплексов, содержащих катионы 2-ХРyН⁺ (X = Cl, Br), протекает по другому сценарию (на первой стадии – декоординация Br⁻, отщепление Н⁺ и потеря HBr, затем синхронное испарение образующихся летучих продуктов и полная потеря массы до 190°C). По всей видимости, различия в поведении комплексов, содержащих 2- и 3-галогенпиридиниевые катионы, связано с большей основностью 3-галогенпиридинов [31].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00013). С.А. Адонин благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента РФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wojtas M., Jakubas R., Zaleski J. et al. // J. Mol. Struct. 2008. V. 887. P. 262.
2. Piecha A., Pietraszko A., Bator G. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1155.
3. Przeslawski J., Medycki W., Piecha A. et al. // Chem. Phys. 2013. V. 410. P. 19.
4. Lei X.-W., Yue C.-Y., Zhao J.-Q. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 10593.
5. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wang S. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 4209.
6. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wei J.-C. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19389.
7. Frolova L.A., Anokhin D.V., Gerasimov K.L. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4353.
8. Akbulatov A.F., Luchkin S.Yu., Frolova L.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 1211.
9. Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Sadovinkov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 271.
10. Mercier N., Louvain N., Bi W.H. // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 720.
11. Chen B.G. // J. Clust. Sci. 2017. V. 28. P. 983.
12. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 766.
13. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. V. 620. P. 1559.
14. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1103.
15. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 2049.
16. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1768.
17. Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 122.
18. Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 461.
19. Lawton S.L., Jacobson R.A. // Inorg. Chem. 1965. V. 5. P. 743.
20. Lawton S.L., Jacobson R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 616.
21. Hackert M.L., Jacobson R.A., Keiderling T.A. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 1075.

22. *Lawton S.L., Jacobson R.A., Frye R.S.* // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 701.
23. *Lawton S.L., Hoh D.M., Rohson R.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 277.
24. *Lawton S.L., Jacobson R.A.* // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 2124.
25. *Adonin S.A., Frolova L.A., Sokolov M.N. et al.* // *Adv. Energy Mat.* 2018. V. 8. P. 1701140.
26. NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. Version 4.8.1. Bayern (Germany): NETZSCH-Gerätebau, 2005.
27. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
28. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
29. *Adonin S.A., Bondarenko M.A., Samsonenko D.G. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1160. P. 102.
30. *Hackert M.L., Lawton S.L., Jacobson R.A.* // *Proc. Iowa Acad. Sci.* 1968. V. 75. P. 97.
31. *Grandberg I.I., Kaizova G.K., Kost A.N.* // *Chem. Heterocycl. Comp.* 1967. V. 2. P. 421.