

УДК 546.8

## ДВУХМЕРНЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР {[Bi(Pyz)I<sub>3</sub>]}: СТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ УПАКОВКИ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА

© 2020 г. А. Н. Усольцев<sup>1</sup>, С. А. Адонин<sup>1, 2, 3, 4, \*</sup>,  
А. С. Новиков<sup>5</sup>, М. Н. Соколов<sup>1, 3, 6</sup>, В. П. Федин<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет, Тобольский индустриальный институт (филиал), Тобольск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>6</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт химии им. А. Бутлерова, Казань, Россия

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

Поступила в редакцию 31.07.2019 г.

После доработки 07.08.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

Реакцией BiI<sub>3</sub> с пиразином в тетрагидрофуране получен двухмерный координационный полимер {[Bi(Pyz)I<sub>3</sub>]} (I), структура которого определена методом РСА (CIF file CCDC № 1904990). Вклад различных межатомных контактов в кристаллическую упаковку соединения I изучен с помощью анализа поверхности Хиршфельда, проведенного для элементарного звена I. Наибольший вклад в кристаллическую упаковку соединения I вносят межатомные взаимодействия I...N.

**Ключевые слова:** висмут, координационные полимеры, пиразин, кристаллическая структура, анализ поверхностей Хиршфельда

**DOI:** 10.31857/S0132344X20010089

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой обширный класс комплексных соединений, привлекающий внимание исследователей благодаря ряду физико-химических свойств [1–9]. Среди наиболее интенсивно изучаемых – люминесценция и возможность использования при создании сенсоров [10, 11], протонная проводимость [12], селективная сорбция газов [13] и т.д. Следует отметить, что большинство известных МОКП – производные переходных металлов, в особенности 3d-элементов. В сравнении с ними, МОКП на основе p-элементов (в частности, Bi(III), Pb(II)) изучены в меньшей степени [14–19]. Сравнительно недавно в [20] был описан двухмерный пиразинхлоробисмутатный комплекс [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(Pyz)<sub>4</sub>], на основе которого (путем допирования солями лантанидов) получены люминесцентные материалы. Ранее отмечалось [21], что в схожих условиях (использование соли одного и того же катиона в качестве прекурсора, идентичного растворителя и т.д.) хлоро-, бром- и иодовисмутаты(III) нередко, хотя и не всегда, оказываются изоструктурными;

аналогичные наблюдения сделаны для некоторых гетеролигандных галогеновисмутатов(III) в [22, 23]. Исходя из этого логичным развитием работы [20] было бы получение иных пиразингалогенидных комплексов Bi(III), определение их структуры и изучение свойств.

В настоящей работе мы получили двумерный координационный полимер {[Bi(Pyz)I<sub>3</sub>]} (I), структура которого определена методом РСА. Для I выполнен анализ поверхности Хиршфельда с целью установления вклада различных межатомных контактов в кристаллическую упаковку.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты получали из коммерческих источников; тетрагидрофуран (ТГФ) подвергали очистке согласно стандартной процедуре.

**Синтез {[Bi(Pyz)I<sub>3</sub>]} (I).** К 100 мг (0.17 ммоль) BiI<sub>3</sub> и 14 мг (0.17 ммоль) пиразина добавляли 10 мл ТГФ и нагревали до 60°C. После полного растворения реагентов (3 ч) раствор охлаждали до комнатной температуры. Постепенное упаривание

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	669.77
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	12.6114(4)
<i>b</i> , Å	12.4677(4)
<i>c</i> , Å	14.2907(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2247.00(13)
<i>Z</i>	8
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	3.960
μ, мм <sup>-1</sup>	23.88
<i>F</i> (000)	2272
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.20 × 0.17
Область сканирования по θ, град	3.9–28.9
Диапазон индексов <i>hkl</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Число измеренных/независимых отражений	9962/2629
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.033
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2350
GOOF	1.09
<i>R</i> -факторы ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0255, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0512
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0309, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0531
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.59/–1.50

растворителя (до ~1/5 изначального объема) приводит к образованию оранжевых кристаллов I, пригодных для PCA. Выход 87%.

Найдено, %: C 7.6; H 0.7; N 4.4.  
 Для C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>I<sub>3</sub>Bi  
 вычислено, %: C 7.2; H 0.6; N 4.2.

**PCA.** Дифракционные данные для монокристалла соединения I получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, λ(MoK<sub>α</sub>) = 0.71073 Å, ω-сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [24]. Позиции атомов водорода органи-

ческих лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КСБД) (№ 1904990; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным КСБД, число комплексов постпереходных элементов с пиразином сравнительно невелико. Для Sb описано лишь одно соединение [(SbF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Pyз)], в котором пиразин выступает в роли линкера, соединяющего два фрагмента {SbF<sub>5</sub>} [25]. Для Pb(II) известны смешанолигандные пиразингалогенидные комплексы (X = Cl, Br, I). Хлоридный [26] и иодидный [27] комплексы {[Pb<sub>2</sub>(Pyз)X<sub>4</sub>]} изоструктурны, в то же время

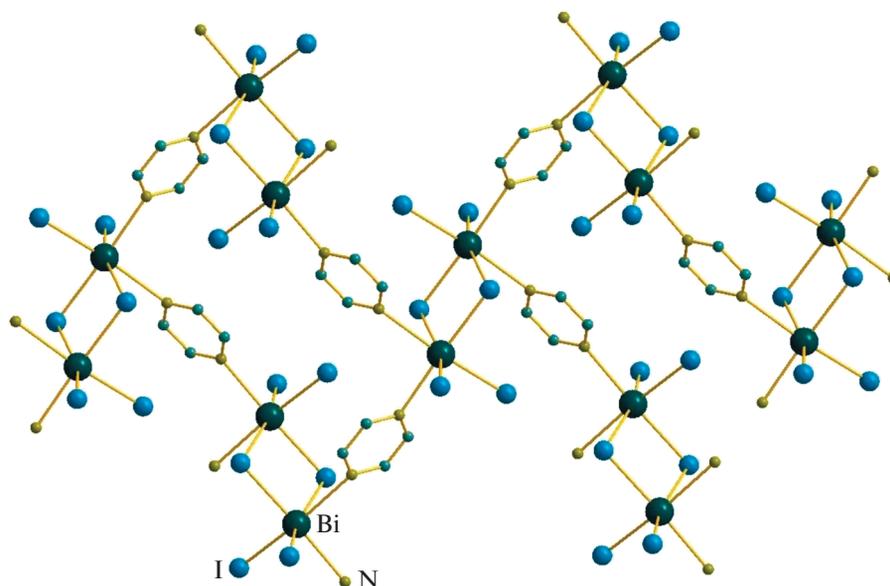


Рис. 1. Строение слоя  $\{[Bi(Pyz)I_3]\}$ . Атомы водорода не отображены.

бромид отличается и составом ( $\{[Pb(Pyz)Br_2]\}$ ), и строением [28]; все они представляют собой двухмерные координационные полимеры. В случае Sn(IV) комплекс  $\{[Sn(Pyz)_2Cl_4]\}$  имеет одномерное строение [29].

Координационное окружение атомов Bi в структуре I представляет собой искаженный октаэдр. Из четырех иодидных лигандов два являются концевыми ( $Bi-I_{\text{конц}}$  2.869–2.891 Å), другие два –  $\mu_2$ -мостиковыми, причем для одного из них расстояние  $Bi-I$  значительно больше, чем для другого (2.959 по сравнению с 3.371 Å). Подобное удлинение связей типично для мостиковых галогенидных лигандов [21]. Два координационных места занимают пиразиновые лиганды ( $Bi-N$  2.691–2.798 Å), выступающие в роли линкеров; таким образом, I представляет собой двухмерный координационный полимер (рис. 1), строение которого существенно отличается от пиразинхлорвисмутата(III), описанного ранее в [20].

Хотя комплекс I не обнаруживает внешних признаков разложения при выделении из маточного раствора, мы обнаружили, что он претерпевает разложение под действием рентгеновского излучения при комнатной температуре. В ходе проведения рентгенофазового анализа образец I меняет цвет со светло-оранжевого на серо-черный. Полученные порошкограммы не согласуются с расчетными данными для структуры I (образуется новая кристаллическая фаза, состав которой, по данным элементного анализа, аналогичен исходной, см. рис. 2). Данный эффект воспроизво-

дим; дополнительные эксперименты позволяют исключить влияние иных факторов (гидролиз, фото- либо термоиндуцированный распад). Причины низкой устойчивости I по отношению к действию рентгеновского излучения в настоящий момент неочевидны.

Для того чтобы понять, какие именно межатомные контакты дают наибольший вклад в кри-

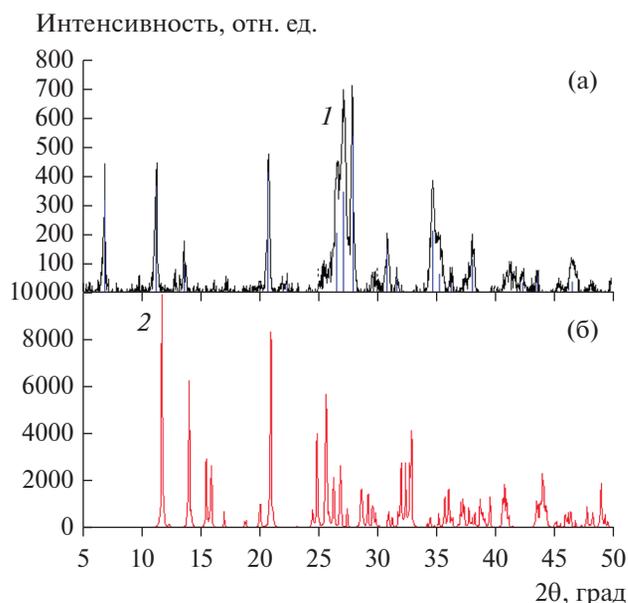
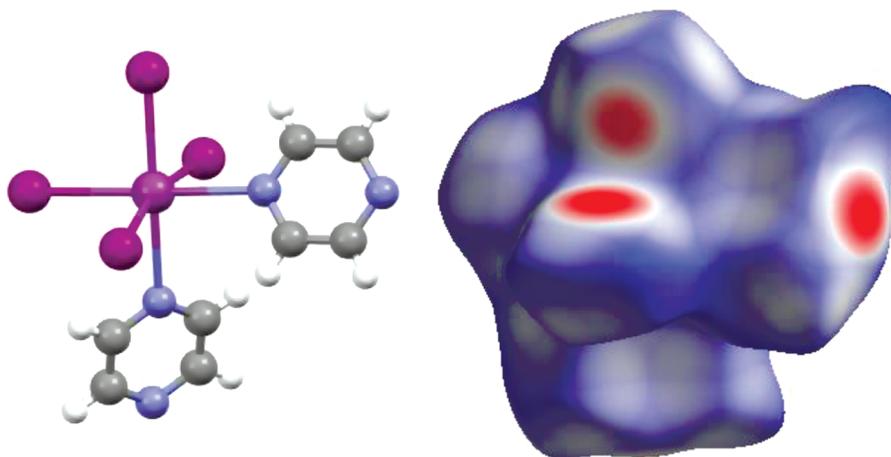


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма субстанции, образующейся в ходе РФА-эксперимента образца I (а) и расчетная дифрактограмма для I (б).



**Рис. 3.** Поверхность Хиршфельда для элементарного звена структуры I, полученная в рамках формализма нормализованных длин контактов, основанного на ван-дер-ваальсовых радиусах по Бонди [38] ( $d_{\text{норм}}$  [39]).

сталлическую упаковку, мы провели анализ поверхности Хиршфельда (данный подход широко применяется для анализа упаковок координационных соединений [30–37]) для элементарного звена полимерной структуры I (рис. 3) с помощью программы Crystal Explorer 3.1. Были обнаружены следующие долевые вклады межзатомных контактов: I $\cdots$ H 50.9, C $\cdots$ I 15.2, I $\cdots$ I 8.5, I $\cdots$ N 7.3, H $\cdots$ H 5.2, Bi $\cdots$ I 4.1, N $\cdots$ H 3.5, Bi $\cdots$ N 3.5, C $\cdots$ H 0.9, Bi $\cdots$ H 0.9%. Таким образом, анализ поверхности Хиршфельда для элементарного звена I показал, что наибольший вклад в кристаллическую упаковку данного соединения вносят межзатомные взаимодействия I $\cdots$ H.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Sopianik A.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 219.
2. Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 490.
3. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 2072.
4. Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 3283.
5. Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S003602361808020X>
6. Sopianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
7. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Aleksandrov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 759.
8. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 249.
9. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 47.
10. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
11. Khan I.S., Samsonenko D.G., Irgashev R.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 141. P. 337.
12. Ponomareva V.G., Aliev S.B., Shutova E.S. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 403.
13. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
14. Gschwind F., Jansen M., Gschwind F. et al. // Crystals. 2012. V. 2. P. 1374.
15. Ouyang H., Chen N., Chang G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 13197.
16. Köppen M., Beyer O., Wuttke S. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 8658.
17. Köppen M., Meyer V., Ångström J. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 4060.
18. Köppen M., Dhakshinamoorthy A., Inge A.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 3503.
19. de Lima G.M., Walton R.I., Clarkson G.J. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 8013.
20. Sorg J.R., Wehner T., Matthes P.R. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 7669.
21. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 312. P. 1.
22. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. P. 293.
23. Bowmaker G.A., Harrowfield J.M., Junk P.C. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. P. 285.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
25. Sham I.H.T., Patrick B.O., von Ahse B. et al. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1457.
26. Liao Q.-X., Zhang J., Qin Y.-Y. et al. // Jiegou Huaxue. 2006. V. 25. P. 789.
27. Aslani A., Morsali A. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 5012.

28. *Mrad M.L., Feddaoui I., Abdelbaky M.S.M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 476. P. 38.
29. *Grigsby W.A., Morien T.S., Raston C.L. et al.* // *Aust. J. Chem.* 2004. V. 57. P. 507.
30. *Katkova S.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 8590.
31. *Semyonov O., Lyssenko K.A., Safin D.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 488. P. 238.
32. *Kinzhalov M.A., Baykov S.V., Novikov A.S. et al.* // *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* 2019. V. 234. P. 155.
33. *Afkhami F.A., Mahmoudi G., Khandar A.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1176. P. 743.
34. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 7641.
35. *Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Khoroshilova O.V. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. P. 1302.
36. *Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 13562.
37. *Mahmoudi G., Zangrando E., Mitoraj M. P. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 4959.
38. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 3006.
39. *McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* // *Chem. Commun.* 2007. P. 3814.