

УДК 546.86

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИБРОМИД-БРОМОАНИМОНАТ(V) (2,6-BrPyH)<sub>3</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} · 2H<sub>2</sub>O: ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТОВ ГАЛОГЕН…ГАЛОГЕН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

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

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

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

<sup>3</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Реакцией раствора Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в HBr в присутствии Br<sub>2</sub> с раствором 2,6-дибромпиридина (2,6-BrPy) в HBr получен супрамолекулярный полибромид-бромантимонат (2,6-BrPy)<sub>3</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} · 2H<sub>2</sub>O (I). Структура I определена методом РСА (CIF file CCDC № 1962867). Энергии нековалентных взаимодействий Br…Br в твердом теле оценены с помощью квантовохимических расчетов.

**Ключевые слова:** сурьма, галогенная связь, галогенидные комплексы, нековалентные взаимодействия, квантовохимические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0132344X20040015

Растущий интерес к химии галогенидных комплексов *p*-элементов (Pb, Sb, Bi и др.) [1–3] в значительной степени связан с возможностью их использования в качестве компонентов солнечных батарей так называемого перовскитного типа [4–10]. Недавно мы показали, что бромантимонаты(V) также могут выступать в этой роли; КПД первых модельных устройств на основе (1-EtPy)[SbBr<sub>6</sub>] достигает 4% [11]. Бромидные комплексы Sb(V) можно получить по общей схеме: [Sb<sup>III</sup>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> + Br<sub>2</sub> + CatBr<sub>x</sub> + HBr (Cat = органический катион). Следует отметить, однако, что разнообразие продуктов таких реакций не ограничивается лишь моноядерными Cat[Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>]. Фактором, предопределяющим строение и состав образующихся соединений, является природа катиона, соль которого используется в синтезе [12, 13]. При этом могут реализовываться различные варианты: Sb(III) может претерпевать полное либо частичное окисление до Sb(V). Одновременно с этим в структуру комплекса могут входить либо не входить полибромидные фрагменты, как правило, образующие галогенные связи (ГС) [14–16] с бромантимонат(V)-анионами в твердом теле, что ведет к одно-, двух- либо трехмерным супрамолекулярным ассоциатам [17–20]. Ранее мы показали [12], что при использовании в

качестве реагентов бромидных солей замещенных производных пиридина (Py) по вышеуказанной схеме можно получить комплексы, содержащие до 11 атомов Br на один атом Sb. Для галогензамещенных Py мы отметили также [12, 21], что в ряде случаев в кристаллической упаковке реализуются нековалентные контакты галоген…галоген с участием катионов. В продолжение данной серии экспериментов с использованием 2,6-дибромпиридина в качестве прекурсора мы получили полибромид-бромантимонат (2,6-BrPyH)<sub>3</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} · 2H<sub>2</sub>O (I), строение которого определено методом РСА. Энергии нековалентных взаимодействий Br…Br в структуре I оценены с помощью квантовохимических расчетов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников. Работа с растворами Br<sub>2</sub> требует обязательного соблюдения мер предосторожности. В синтезе использовали концентрированную HBr (“х. ч.”).

Синтез (2,6-BrPyH)<sub>3</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} · 2H<sub>2</sub>O (I). 37 мг (0,13 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 3 мл HBr и добавляли последовательно: 1,5 мл 1 М раствора

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{15}H_{16}N_3O_2Br_{21}Sb_2$
<i>M</i>	2191.92
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	32.8242(9)
<i>b</i> , Å	9.6155(2)
<i>c</i> , Å	14.7877(4)
β, град	101.732(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4569.8(2)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	3.186
μ, мм <sup>-1</sup>	19.57
<i>F</i> (000)	3920
Размер кристалла, мм	0.41 × 0.34 × 0.32
Область сканирования по θ, град	29.0–3.3
Диапазон индексов <i>hkl</i>	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 44, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число измеренных /независимых отражений	16 416/5262
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.039
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4480
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.034, 0.080, 1.06
Δρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	1.46/–1.73

Br<sub>2</sub> в HBr, раствор 60 мг (0.25 ммоль) 2,6-дибром-пиридина в 1 мл HBr. Смесь выдерживали в течение 1 сут при охлаждении (6°C); образуются вишнево-черные кристаллы I. Выход 76%.

Найдено, %: C 8.3; H 0.7; N 2.0.  
Для C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>21</sub>Sb<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 8.2; H 0.7; N 1.9.

**РСА I** выполнен при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, λ(MoK<sub>α</sub>) = 0.71073 Å, ω-сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведен с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы по программе SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [22]. Позиции атомов водорода органических 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 Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1962867; [https:// www.ccdc.cam.ac.uk/structures/](https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/)).

Квантовохимические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (M06/DZP-DKH) [23–25] с помощью программного пакета Gaussian-09.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, состав и строение комплексов, полученных по общей схеме [Sb<sup>III</sup>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> + Br<sub>2</sub> + CatBr<sub>x</sub> + HBr, предопределяется природой CatBr<sub>x</sub>. Первые работы, посвященные структурной характеристике продуктов таких реакций, были опубликованы в конце 1960-х – начале 1970-х гг. [18–20, 26, 27], впоследствии мы описали еще более 20 соединений [12, 21, 28].

Координационное окружение Sb в анионах [Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup> в I представляет собой слегка искаженный октаэдр; длины связей Sb–Br типичны для бромантимонатов(V) (2.527–2.563 Å). В структуре присутствуют дибром-фрагменты (Br–Br 2.377 Å), связываемые между собой бромид-анионами (Br(35)⋯Br(34) 2.956 Å, обозначения атомов Br здесь и далее см. табл. 2) в бесконечные полимерные цепочки {(Br<sub>2</sub>)Br}<sub>n</sub><sup>n-</sup>; подобные структурные мотивы были описаны ранее для полибромидных солей ряда органических катионов [29]. Необыч-

**Таблица 2.** Значения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , суммарной плотности энергии ( $H_b$ ), плотности потенциальной энергии ( $V(\mathbf{r})$ ) и лагранжиана кинетической энергии ( $G(\mathbf{r})$ ) (атомные единицы) в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям Br...Br в кристалле **BM107\_a**, длины данных контактов ( $l$ , Å) и их энергии ( $E$ , ккал/моль), оцененные с помощью различных предложенных в литературе корреляций

Супрамолекулярный контакт <sup>a</sup>	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H_b$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E^b$	$E^c$	$E^d$	$E^e$	$l^e$
Br(5)···Br(32) (тип 1)	0.011	0.027	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.453
Br(4)···Br(14) (тип 1)	0.010	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.582
Br(35)···Br(34) (тип 2)	0.028	0.061	0.000	-0.015	0.015	4.7	4.0	5.5	5.4	2.956
Br(15)···Br(34) (тип 2)	0.007	0.019	0.000	-0.004	0.004	1.3	1.1	1.5	1.4	3.369
Br(18)···Br(5) (тип 2)	0.009	0.026	0.001	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.504

<sup>a</sup> Классификация супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов по типам подробно обсуждается в [14].

<sup>b</sup>  $E = -V(\mathbf{r})/2$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [41].

<sup>c</sup>  $E = 0.429G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана для оценки энергии водородных связей) [42].

<sup>d</sup>  $E = 0.58(-V(\mathbf{r}))$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [43].

<sup>e</sup>  $E = 0.57G(\mathbf{r})$  (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов брома) [43].

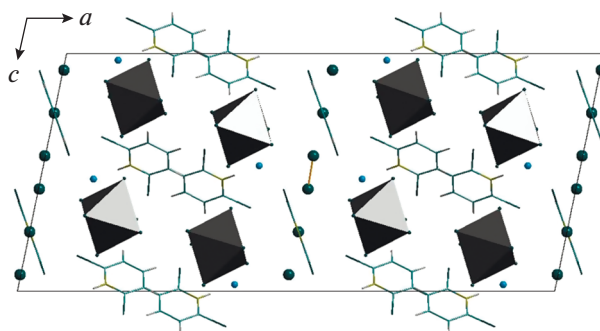
<sup>e</sup> Наименьший ван-дер-ваальсов радиус для атома брома равен 1.83 Å [44].

ная особенность I – присутствие сольватных молекул H<sub>2</sub>O (две на формульную единицу).

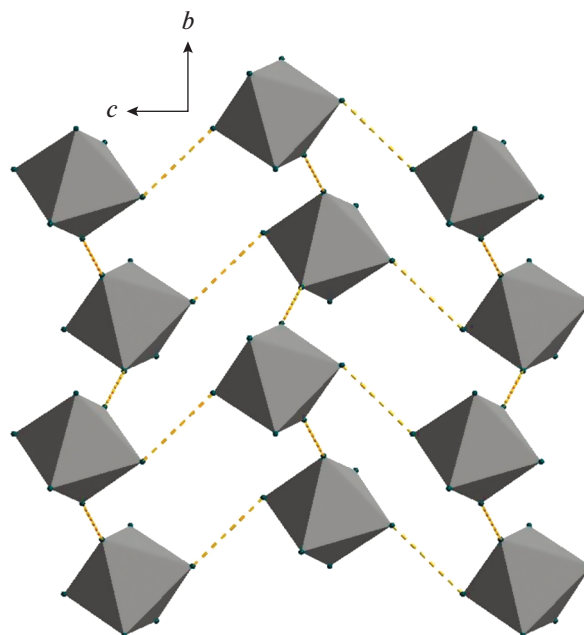
Система нековалентных взаимодействий Br...Br в структуре I весьма сложна. Это обусловлено тем, что в ее образовании участвуют атомы брома, принадлежащие и [Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, и {(Br<sub>2</sub>)Br<sub>n</sub>}<sup>n-</sup>, и 2,6-дибромпиридиновые катионам. Каждый из бромантимонат(V)-анионов взаимодействует с тремя соседними (Br...Br 3.453–3.582, Br(5)···Br(32) и Br(4)···Br(14) Å – контакты типа 1), а также с одним 2,6-BrPyH<sup>+</sup> (Br...Br 3.504 Å (Br(18)···Br(5), тип 2)). В свою очередь, 2,6-BrPyH<sup>+</sup> образует контакты с бромид-анионом в составе цепочек {(Br<sub>2</sub>)Br<sub>n</sub>}<sup>n-</sup> (Br...Br 3.369 Å (Br(15)···Br(34), тип 2)); в совокупности все взаимодействия Br...Br ведут к формированию трехмерной структуры (рис. 1–3).

Для оценки энергий вышеупомянутых контактов были проведены квантовохимические расчеты (детали см. выше) и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM [30] (данный подход широко применяется для изучения свойств нековалентных взаимодействий различных типов [31–38]). Результаты представлены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие различным нековалентным взаимодействиям Br...Br в кристалле I, представлены на рис. 4. Значения элек-

тронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям Br...Br в кристалле I, вполне типичны для такого рода супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов [39, 40]. Оценочные значения энергии нековалентных взаимодействий Br...Br в кристалле I варьируют в диапазоне 1.1–5.5 ккал/моль в зависимости от типа контакта и могут различаться (до 0.5 ккал/моль, см. табл. 2) в зависимости от способа оценки. Однако заметим, что энергии контактов Br...Br между различ-



**Рис. 1.** Упаковка катионов и анионов в структуре I. Катионы отображены в модели “wire-and-stick”, анионы [SbBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup> – в виде полиэдров.



**Рис. 2.** Контакты  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  (показаны пунктиром) между бромидными лигандами анионов  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде полиэдров) в структуре I.

ными фрагментами сопоставимы, и это согласуется с наблюдениями, сделанными нами ранее [28].

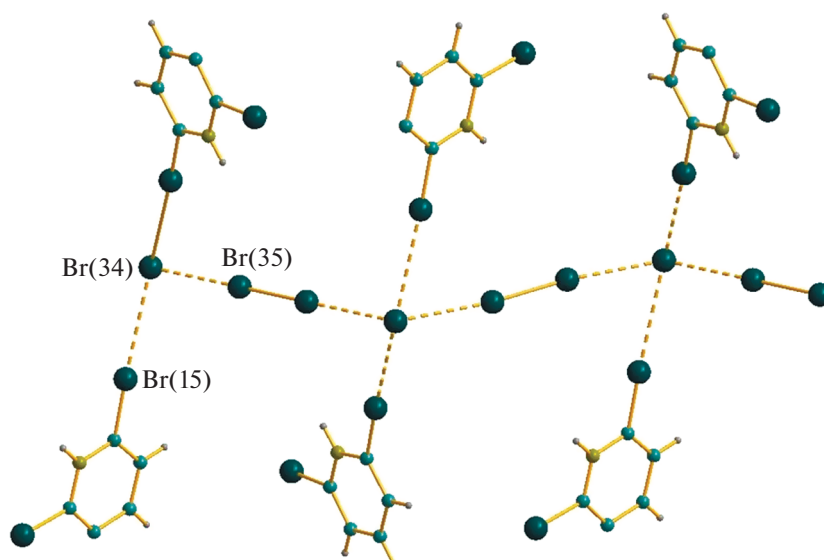
Соотношение плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  в кристалле I, свидетельствует об отсутствии суще-

ственной доли ковалентной компоненты в данных супрамолекулярных контактах.

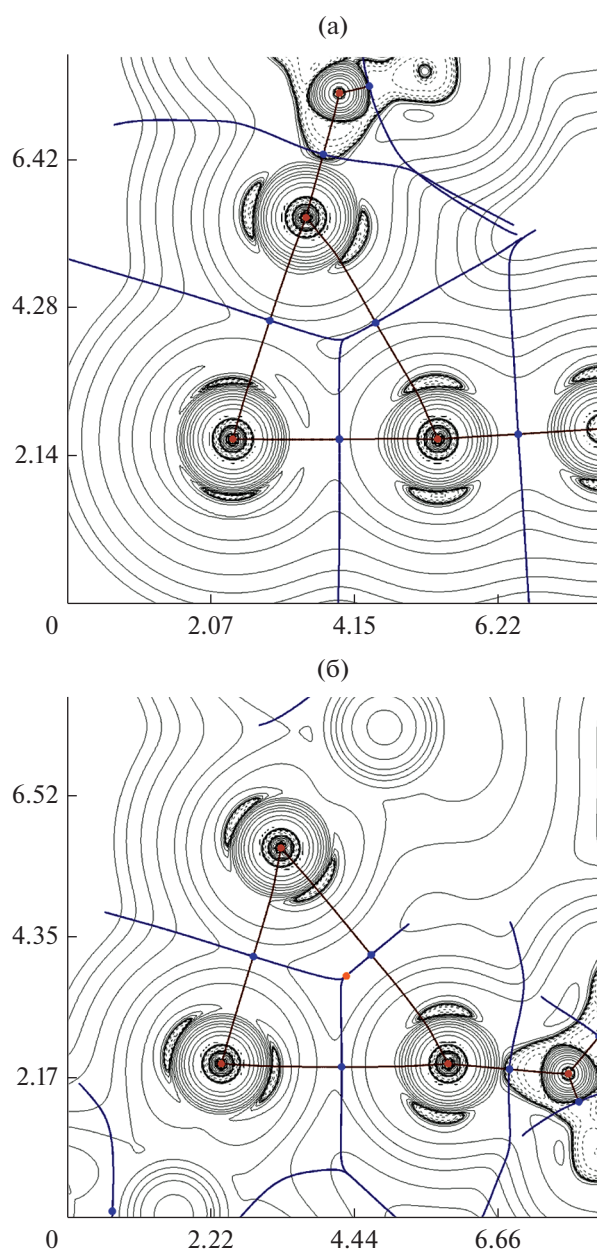
Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Экспериментальная часть работы (синтез и структурная характеристика) выполнены при поддержке



**Рис. 3.** Контакты  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  (показаны пунктиром) между полибромидными фрагментами  $\{(\text{Br}_2)\text{Br}_n\}^{n-}$  и катионами 2,6- $\text{Br}_2\text{PyH}^+$  в структуре I.



**Рис. 4.** Диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям Br(35)···Br(34) и Br(15)···Br(34) (а); Br(5)···Br(32) и Br(18)···Br(5) (б) в кристалле I. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – светло-коричневым цветом, критические точки цикла (3, +1) – оранжевым цветом. Единицы измерения длины – Å.

Российского научного фонда (грант 18-73-10040). Теоретические исследования (квантовохимические расчеты и топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM) выполнены в рамках работ по гранту Российского научного фонда (проект № 19-73-00001).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 373. <https://doi.org/10.1134/S1070328418060015>
2. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 122.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 766. <https://doi.org/10.1134/S0036023617060201>
4. Frolova L.A., Dremova N.N., Troshin P.A. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 14917.
5. Park B.-W., Philippe B., Zhang X. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 6806.
6. Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 20.
7. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 1651.
8. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 672.
9. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 2572.
10. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 4077.
11. Adonin S.A., Frolova L.A., Sokolov M.N. et al. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1701140.
12. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 850.
13. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 128. <https://doi.org/10.1134/S1070328419020027>
14. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
15. Torubaev Y.V., Rai D., Skabitsky I.V. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 7941.
16. Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Rusina P. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 2258.
17. Hubbard C.R., Jacobson R.A. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 2247.
18. Lawton S.L., McAfee E.R., Benson J.E. et al. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2939.
19. Lawton S.L., Jacobson R.A. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 2124.
20. Lawton S.L., Jacobson R.A. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 709.
21. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1160. P. 102.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
23. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
24. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
25. Canal Neto A., Jorge F.E. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 582. P. 158.
26. Lawton S.L., Hoh D.M., Johnson R.C. et al. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 277.
27. Lawton S.L., Jacobson R.A., Frye R.S. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 701.
28. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 10165.

29. *Haller H., Riedel S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. P. 1281.
30. *Bader R.F.W.* // *Chem. Rev.* 1991. V. 1. P. 893.
31. *Andrusenko E.V., Novikov A.S., Starova G.L. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 447. P. 142.
32. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 7641.
33. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 7. P. 12785.
34. *Bulatova M., Melekhova A.A., Novikov A.S. et al.* // *Z. Krist. Cryst. Mater.* 2018. V. 33. P. 371.
35. *Il'in M. V., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 490. P. 267.
36. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 8693.
37. *Ding X., Tuikka M.J., Hirva P. et al.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 1987.
38. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M. A., Novikov A. S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 14129.
39. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. P. 7766.
40. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2017. V. 19. P. 5934.
41. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 170.
42. *Vener M. V., Egorova A. N., Churakov A. V. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. P. 2303.
43. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. P. 1181.
44. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 3006.