КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 562–567

УДК 546.86

БРОМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) С 4,4'-ДИМЕТИЛ-1,1'-БУТАНДИИЛБИСПИРИДИНИЙ-КАТИОНОМ: НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМОРФОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ЯДЕРНОСТИ

© 2021 г.
А. Н. Усольцев[1], М. Д. Петров[2], И. В. Корольков[1], М. Н. Соколов[1], В. А. Блатов[3], С. А. Адонин[1, *]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
**e-mail: adonin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.
После доработки 03.03.2021 г.
Принята к публикации 07.03.2021 г.

При взаимодействии растворов Sb_2O_3 и дибромида 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния ((4-MePyC$_4$)Br$_2$) в концентрированной HBr, в зависимости от условий реакции, образуются полиморфы – биядерный (4-MePyC$_2$)[Sb$_2$Br$_8$] (I) либо тетраядерный (4-MePyC$_4$)$_2$[Sb$_4$Br$_{16}$] (II) комплексы, строение которых изучено методом РСА (CIF files CCDC № 2061368 (I), 2061369 (II)).

Ключевые слова: сурьма, бромидные комплексы, полиядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ, полиморфизм

DOI: 10.31857/S0132344X21080090

Одним из множества направлений в координационной химии сурьмы, развиваемых в последние годы [1–9], является изучение галогенидных комплексов Sb(III) [10–12]. Это обусловлено ростом интереса к химии галогенометаллатов элементов главных групп в целом [13–16], который, в свою очередь, в значительной степени связан с развитием так называемых перовскитных солнечных батарей [17–20].

Как неоднократно отмечалось ранее [21, 22], галогенометаллаты элементов 14 и 15 групп отличаются богатством структурных типов комплексных анионов (описаны дискретные анионы различной ядерности, одно-, двух- и трехмерные координационные полимеры) [23]. С другой стороны, нерешенной до сих пор проблемой является невозможность даже приблизительного предсказания состава и строения галогенометаллат-анионов в зависимости от условий их синтеза [22]. Учитывая, что теоретические модели, которые позволили бы решить данную проблему, до сих пор не были предложены [22], по всей видимости, единственным рациональным подходом является дальнейшее накопление новых экспериментальных (в особенности, рентгеноструктурных) данных о строении галогенометаллатов в надежде на последующий переход их количества в качество.

Недавно мы обнаружили [24], что для бромоантимонатов(III) может быть характерен полиморфизм, ведущий к существенным отличиям оптических свойств (поглощения в видимой области). В ходе дальнейшей работы мы обнаружили еще одну пару полиморфов: в зависимости от соотношения реагентов (см. ниже), взаимодействие растворов Sb_2O_3 в HBr с бромидной солью 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния ((4-MePyC$_4$)Br$_2$) ведет к образованию (4-MePyC$_4$)[Sb$_2$Br$_8$] (**I**) либо (4-MePyC$_4$)$_2$[Sb$_4$Br$_{16}$] (**II**). В настоящей работе обсуждается их строение.

Строение катиона (4-MePy)C$_4^{2+}$ представлено на схеме 1.

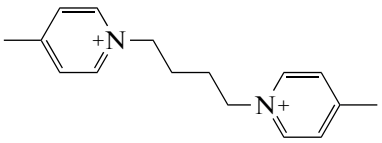

Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты использовали из коммерческих источников. (4-MePyC$_4$)Br$_2$ получали реакцией 4-метилпиридина и 1,4-дибромбутана

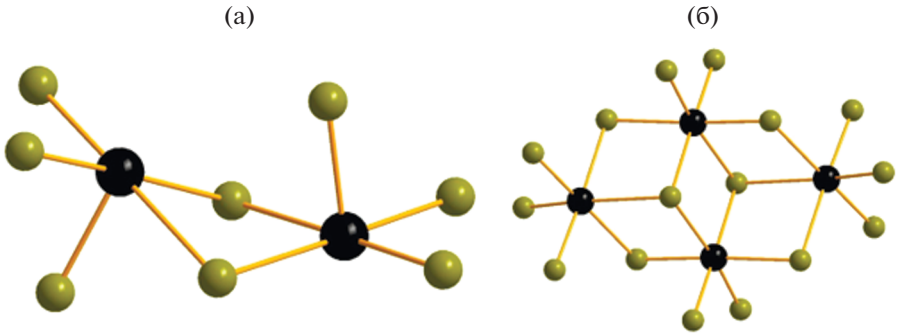

Рис. 1. Строение бромоантимонат(III)-анионов в I (а) и II (б).

(2.05 : 1) в ацетонитриле (кипячение, 12 ч) с выходом, близким к количественному. Во всех случаях использовали концентрированную HBr. Синтез проводили на воздухе.

Синтез I. 50 мг (0.17 ммоль) Sb_2O_3 растворяли в 2 мл HBr и добавляли раствор 68 мг (0.17 ммоль) $(4\text{-MePyC}_4)Br_2$ в 1 мл HBr. После чего раствор выдерживали при 5°C в течение 12 ч; образовались бесцветные кристаллы I пригодные для РСА. Выход 79%.

Найдено, %:	C 17.4;	H 2.0;	N 2.6.
Для $C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$			
вычислено, %:	C 17.2;	H 2.0;	N 2.5.

Синтез II выполняли по методике, аналогичной для комплекса I, используя 100 мг (0.34 ммоль) Sb_2O_3 в 3 мл HBr. Выход 81%.

Найдено, %:	C 17.5;	H 2.1;	N 2.6.
Для $C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$			
вычислено, %:	C 17.2;	H 2.0;	N 2.5.

РСА монокристаллов I и II получен при 130 K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo}K_\alpha) = 0.71073$ Å, ω-сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведен 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 [25]. 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 № 2061368 (I), 2061369 (II); https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Топологический анализ молекулярных упаковок проводили с помощью комплекса программ ToposPro [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анионная часть I состоит из биядерных анионов $[Sb_2Br_8]^{2-}$, которые могут быть представлены как результат конденсации двух тетрагонально-пирамидальных фрагментов $\{SbBr_5\}$ по одному из ребер основания (рис. 1а). Данный структурный тип редок (ранее описаны лишь четыре соединения, содержащие такие анионы [27–30]) среди хлороанимонатов(III) встречается значительно чаще [31, 32]. Самая короткая связь Sb–Br соответствует бромидным лигандам, лежащим в вершинах пирамид $\{SbBr_5\}$ (2.524 Å); прочие $Sb–Br_{конц}$ несколько удлинены (2.609–2.630 Å). Связи $Sb–\mu_2\text{-}Br$ отличаются наибольшей длиной (2.940–3.044 Å). Анализ расстояний Sb···Br и их сравнение с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (3.89 Å [33]) не позволяет предположить наличие каких-либо нековалентных взаимодействий данного типа. В структуре I присутствуют катион-анионные контакты H···Br (наиболее короткие 2.829 Å), типичные для солей галогенометаллатов с органическими катионами.

Соединение II имеет идентичный брутто-состав, однако в его структуре присутствуют тетраядерные бромоантимонат(III)-анионы $[Sb_4Br_{16}]^{4-}$. Атомы Sb лежат в одной плоскости, образуя ромб (рис. 1б). В координационной сфере Sb присутствует три либо два концевых бромидных лиганда ($Sb–Br_{конц}$ 2.568–2.627 и 2.582–2.596 Å соответственно); связи $Sb–\mu_2\text{-}Br$ (2.693–3.095 Å) и в особенности $Sb–\mu_3\text{-}Br$ (3.123–3.241 Å) характеризуются большими длинами (этот эффект является общим для галогенометаллат-анионов [21]). Дан-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{16}H_{22}N_2Br_8Sb_2$	$C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$
M	1125.13	2250.27
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $P2/c$	Моноклинная, $P2_1/n$
a, Å	26.3128(13)	11.4661(3)
b, Å	6.4010(2)	19.7236(4)
c, Å	17.9886(8)	12.5217(3)
β, град	109.026(5)	92.726(2)
V, Å^3	2864.3(2)	2828.61(12)
Z	4	2
ρ(выч.), г/см^3	2.609	2.642
μ, мм$^{-1}$	13.05	13.22
F(000)	2056	2056
Область сканирования по θ, град	3.4–28.9	3.3–28.9
Диапазон индексов hkl	$-25 \le h \le 35$ $-8 \le k \le 8$ $-22 \le l \le 24$	$-14 \le h \le 15$ $-20 \le k \le 26$ $-12 \le l \le 16$
N_{hkl} измеренных/независимых	15045/6312	14028/6140
R_{int}	0.031	0.027
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	5059	5354
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), $wR(F^2)$, S	0.033 0.060, 1.03	0.031 0.067, 1.05
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å^3	−1.06/1.06	−1.51/0.87

ный структурный тип – самый распространенный среди дискретных тетраядерных галогеновисмутатов(III) [21]; соответствующих комплексов Sb(III) описано значительно меньше [34–37].

Изначально кристаллы I и II были выделены из идентичных образцов, отличавшихся лишь временем выдерживания кристаллов в маточном растворе (10 и 7 сут соответственно). К нашему удивлению, при воспроизведении синтеза с соотношением реагентов, соответствующим составу I либо II (соль органического катиона : Sb_2O_3 = 1 : 1), и выделением твердой фазы в течение 1 сут, согласно данным РФА, образуется чистая фаза I; следы фазы II не обнаруживаются даже при продолжительном (>14 сут) выдерживании образца в маточном растворе при комнатной температуре. Это свидетельствует о том, что первичные результаты можно считать артефактом. Вместе с тем изменение соотношения реагентов (двукратное увеличение загрузки Sb_2O_3, т.е. синтез в условиях недостатка по соли органического катиона) ведет к образованию чистой фазы II (в обоих случаях в экспериментальной части приведены оптимизированные методики). Причины данного явления остаются неясными.

Упаковки в кристаллах I и II показаны на рис. 2 и 3 соответственно. В структуре I органические катионы образуют примитивную кубическую упаковку (**pcu**), в пустотах которой находятся биядерные анионы; топология полной упаковки – объемно-центрированная кубическая (**ОЦК**, тип CsCl, **bcu-x**, рис. 4). В структуре II мотив ОЦК сильно искажен, хотя его элементы можно проследить – тетраядерные анионы связаны друг с другом также по мотиву **pcu**, а катионы образуют дополнительный короткий контакт, т.е. каждая молекула имеет окружение 1 + 6 – без этого контакта также образуется мотив **pcu**. Теоретически фазовый переход между I и II в твердом теле не является невозможным.

Полученные данные подтверждают сделанные нами ранее наблюдения: полиморфизм, связанный с отличиями в строении анионной части, по-видимому, более характерен для галогенидных комплексов Sb(III), чем Bi(III). Хотя это явление и не очень распространено, можно ожидать его проявления в иных соединениях данного класса.

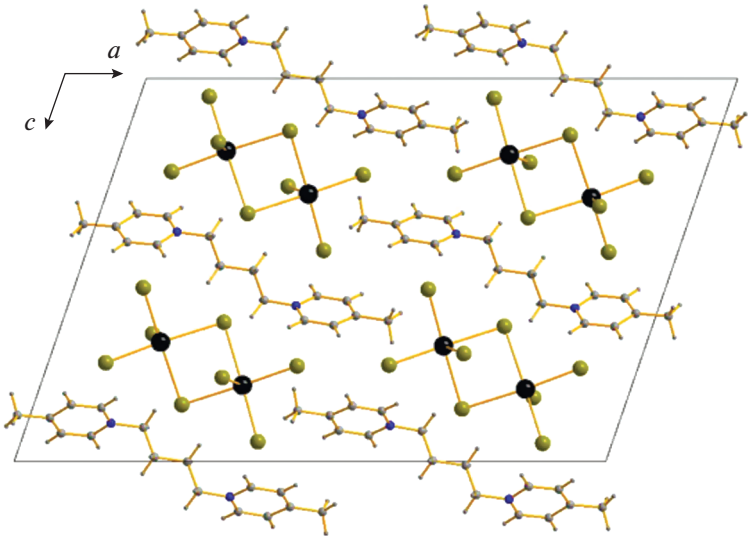

Рис. 2. Упаковка в кристалле I.

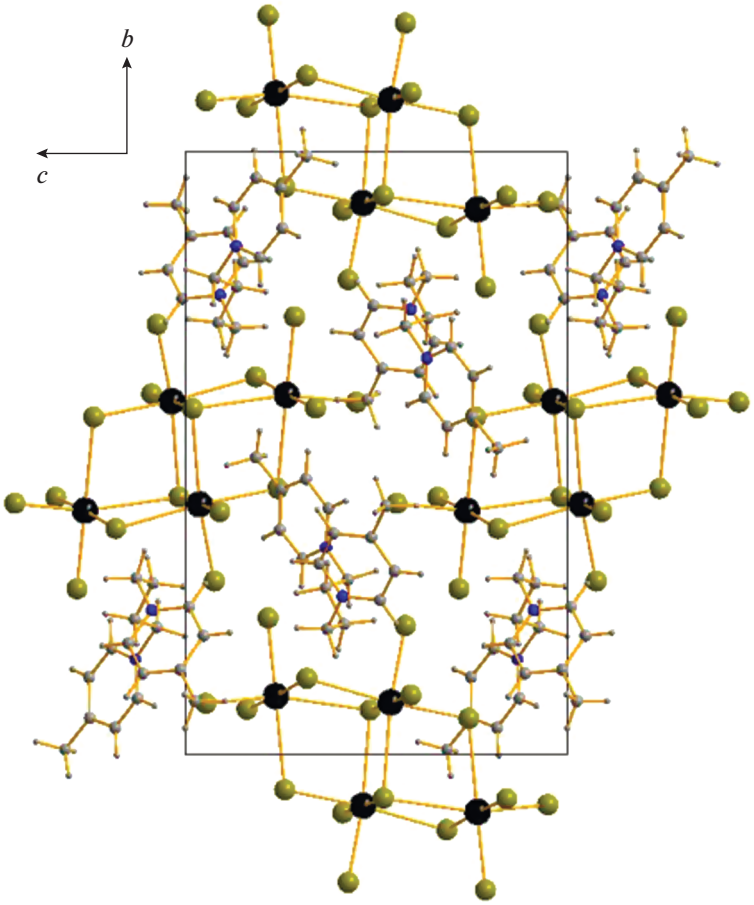

Рис. 3. Упаковка в кристалле II.

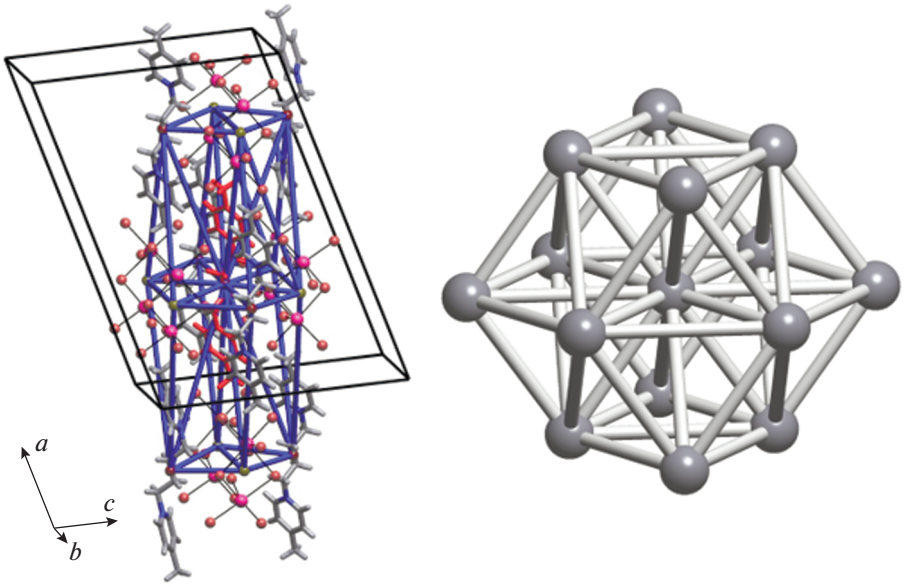

Рис. 4. ОЦК-упаковка молекул в структуре I: ближайшее окружение 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния катионами и анионами (синим цветом выделены их центры тяжести) (а), окружение атома в ОЦК-упаковке (б).

Кроме того, нельзя исключать, что подобный полиморфизм может быть связан с обратимыми фазовыми переходами [38] и существенно влиять на некоторые физические свойства (например, пьезо- и сегнетоэлектрические), что может представлять интерес с точки зрения материаловедения.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 858 (*Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 858). https://doi.org/10.1134/S1070328417120028
2. *Бухвалова С.Ю., Жигатшина Е.Р., Астафьев Т.В. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 46. С. 817 (*Bukhvalova S.Y., Zhiganshina E.R., Astaf'eva T.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 817). https://doi.org/10.1134/S1070328420120027
3. *Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Поддельский А.И.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С 762 (*Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 762). https://doi.org/10.1134/S1070328420110068
4. *Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Баранов Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 466 (*Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Baranov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 466). https://doi.org/10.1134/S1070328420060081
5. *Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 386 (*Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 386). https://doi.org/10.1134/S107032842005005X
6. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. С. 1414 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1414). https://doi.org/10.1134/S0022476620050091
7. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 992 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 992). https://doi.org/10.1134/S0036023620070190
8. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 502 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 502). https://doi.org/10.1134/S0036023620040178
9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 4551 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 4551). https://doi.org/10.1134/S0036023620010155
10. *Shen J.-J., Kang X.-L., Ren Q.-Z. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 4470.
11. *Płowaś I., Szklarz P., Jakubas R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1177.
12. *Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalo V. et al.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 887. P. 194.
13. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 430.

14. *Буйкин П.А., Руденко А.Ю., Баранчиков А.Е. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 169 (*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
15. *Gągor A., Węcławik M., Bondzior B. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3286.
16. *Chański M., Białońska A., Jakubas R. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 71. P. 69.
17. *Fateev S.A., Petrov A. A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 5237.
18. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 487.
19. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 26036.
20. *Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 67.
21. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 312. P. 1.
22. *Mercier N., Louvain N., Bi W.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 720.
23. *Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L.* // Coord. Chem. Rev. 2009 V. 253. P. 2787.
24. *Usoltsev A.N., Sukhikh T.S., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2797.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
27. *Wojciechowska M., Szklarz P., Białońska A. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 6184.
28. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5200.
29. *Pohl S., Saak W., Lotz R. et al.* // *Z.* Naturforsch. B. 1990. V. 45. P. 135.
30. *Mohammed A.T., Müller U.* // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1985. V. 523. P. 45.
31. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 2064.
32. *Jaschinski B., Blachnik R., Reuter H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 667.
33. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
34. *Wojtaś M., Bil A., Gagor A. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2413.
35. *Kozawa K., Uchida T.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 1006.
36. *Chatterjee S., Krause J. A., Connick W. B. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2808.
37. *Antolini L., Benedetti A., Fabretti A.C. et al.* // Dalton Trans. 1988. P. 2501.
38. *Фукин Г.К., Баранов Е.В., Черкасов А.В. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 585 (*Fukin G.K., Baranov E.V., Cherkasov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 585). https://doi.org/10.1134/S1070328419080025