

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.87

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) С 1-ЭТИЛ-4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЕМ: СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. Н. Усольцев^{a, *}, И. А. Шенцева^{a, b}, В. Р. Шаяпов^a, П. Е. Плюснин^a,
И. В. Корольков^a, М. Н. Соколов^{a, c}, С. А. Адонин^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, Академгородок,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

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

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Полиядерные иодидные комплексы висмута(III) с 1-этил-4-диметиламинопиридином (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (**1**) и (1-EtDMAP)BiI₄ (**2**) получены в результате реакций иодида висмута(III) с иодидной солью органического катиона в органических растворителях и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Изучены оптические свойства и термическая стабильность полученных соединений.

Ключевые слова: висмут, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, координационные полимеры, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21100196

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии галогенидных комплексов *p*-элементов в значительной степени обусловлен разнообразием их структурных типов [1]. Например, галогеновисмутат-анионы могут иметь дискретное строение с ядерностью от 1 до 8 [2–11]. Известно также большое число комплексов с полимерными анионами, как правило, одномерными [12–19], примеры двухмерных анионов крайне редки [20]. С другой стороны, галогенометаллаты [21–23] могут обладать рядом физико-химических свойств, представляющих интерес с точки зрения материаловедения. К ним, в частности, относится термо- [24–30] и фотохромизм [31, 32]. К наиболее активно развивающимся областям относится изучение солнечных батарей и фотодетекторов на основе иодометаллатов, в особенности иодоплюмбатов(II) [33–36]. Последнее обстоятельство предопределяет повышенный интерес к иодидным комплексам. Однако, как неоднократно отмечалось ранее [1], до сих пор не известны подходы, позволяющие получать соединения данного класса с запланированной заранее структурой. Наиболее рациональным спо-

собом поиска перспективных с точки зрения материаловедения галогенометаллатов остается скрининг с использованием в качестве прекурсоров солей широкого круга органических катионов.

В настоящей работе получены и структурно изучены два новых иодидных комплекса висмута с 1-этил-4-диметиламинопиридиний-катионом (-EtDMAP) – (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (**1**) и (1-EtDMAP)BiI₄ (**2**). Рассмотрено их строение и условия получения, а также оптические свойства и термическая стабильность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез **1** и **2** проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Иодидную соль 1-EtDMAP получали в ходе реакции 4-диметиламинопиридина и иодистого этила (1 : 1) в CH₃CN (кипячение, 18 ч, выход >90%); чистоту проверяли с помощью ¹H ЯМР-спектрокопии и элементного анализа.

Синтез (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (1**).** Навески 100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 24 мг (0.8 ммоль) 1-EtDMAP-I

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{36}H_{60}Bi_8I_{28}N_8$	$C_{18}Bi_2I_8N_4$
M , г/моль	5829.96	1705.38
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклиная, $P2_1/n$
a, b, c , Å	10.5157(7), 13.3901(7), 19.6508(10)	13.8281(5), 18.5468(4), 15.5983(5)
α, β, γ , град	89.739(4), 85.684(5), 67.030(5)	113.841(4)
V , Å ³	2539.4(3)	3659.1(2)
Z	1	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.812	3.096
μ , мм ⁻¹	22.35	16.37
$F(000)$	2480	2904
Область сканирования по θ , град	$\theta_{\text{max}} = 25.7, \theta_{\text{min}} = 3.3$	$\theta_{\text{max}} = 29.0, \theta_{\text{min}} = 3.3$
Диапазон индексов hkl	$h = -12 \rightarrow 12,$ $k = -16 \rightarrow 16,$ $l = -22 \rightarrow 23$	$h = -18 \rightarrow 14,$ $k = -19 \rightarrow 25,$ $l = -16 \rightarrow 19$
N_{hkl} измеренных/независимых	20264/9640	1856/8070
R_{int}	0.030	0.027
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	7789	7134
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.052, 0.164, 1.12	0.030, 0.102, 0.73
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	3.23/-2.96	1.08/-2.39

растворяли в 15 мл CH_3CN при нагревании до 80°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены темно-красные кристаллы. Выход 49%.

	C	H	N
Найдено, %:	7.7;	1.0;	2.0.
В расчете на $C_{36}H_{60}N_8Bi_8I_{28}$ вычислено, %:	7.4;	1.0;	1.9.

Синтез (1-EtDMAP)BiI₄ (2). Навески 59 мг BiI_3 (0.1 ммоль) и 28 мг (0.1 ммоль) 1-EtDMAP-I растворяли в 3 мл смеси растворителей CH_3CN /ацетон (1 : 1) при нагревании до 80°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Были получены темно-красные кристаллы. Выход 52%.

	C	H	N
Найдено, %:	12.7;	1.5;	3.0.

В расчете на $C_9H_{15}N_2BiI_4$

вычислено, %: 12.5; 1.7; 3.2.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью пакета программ CrysAlis-Pro. Кристаллические структуры расшифрованы по программе SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [37]. Позиции атомов водорода 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 2068994, 2068995).

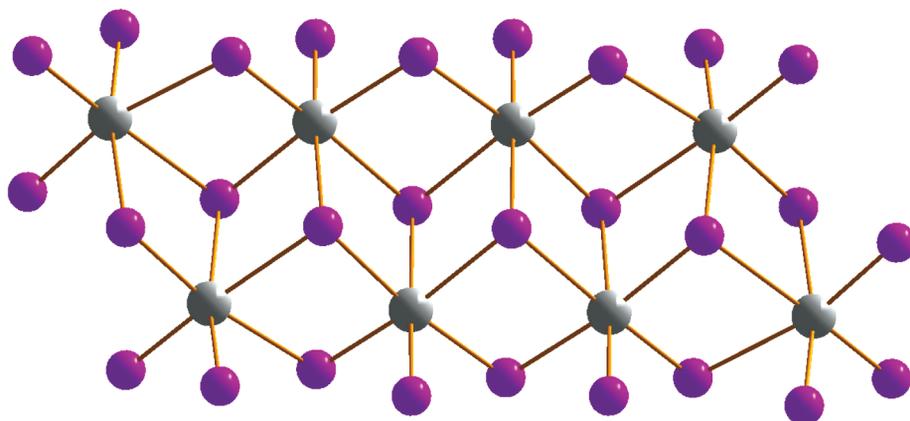


Рис. 1. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ в соединении 1.

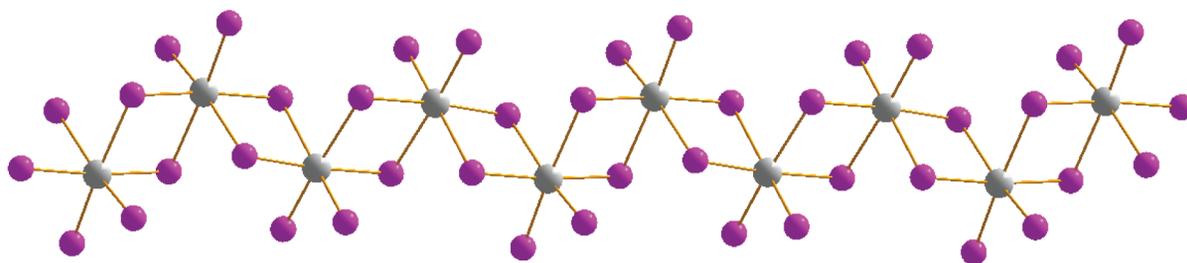


Рис. 2. Структура аниона $[\text{Bi}_4\text{I}]^{7-}$ в соединении 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон углов 2θ 5° – 50° , шаг 0.0143° 2θ , накопление 2 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

Термогравиметрический анализ проводили на термовесах TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 30 – 450°C при скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Запись спектров диффузного отражения порошков осуществляли с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра “Колибри-2” (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния Avantes FCR-7UVIR400-2-ME-HT и дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды). Спектры регистрировали в интервале длин волн

300 – 1000 нм при комнатной температуре относительно эталона 100%-ного отражения – порошка сульфата бария BaSO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось ранее [1], к факторам, влияющим на состав и строение галогенометаллатов, относится природа катиона, соль которого используется в синтезе, а также соотношение реагентов и природа растворителя [38]. Роль последнего фактора изучена в малой степени, хотя отдельные примеры, демонстрирующие его важность, были описаны ранее [39].

При проведении реакции в растворе ацетонитрила при соотношении реагентов $2 : 1$ ($\text{BiI}_3 : \text{CatI}$) был получен иодовисмутат **1** с октаядерным анионом дискретного строения (рис. 1). Комплексные соединения с анионом аналогичного строения уже известны [40, 41], хотя и малочисленны. В данном анионе восемь атомов висмута находятся на двух параллельных прямых и связаны между собой μ_2 - и μ_3 -мостиковыми иодидными лигандами. Длины связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$, $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi}-\mu_3\text{-I}$ в **1** лежат в диапазонах 2.848 – 2.904 , 2.931 – 3.457 и 3.059 – 3.455 Å.

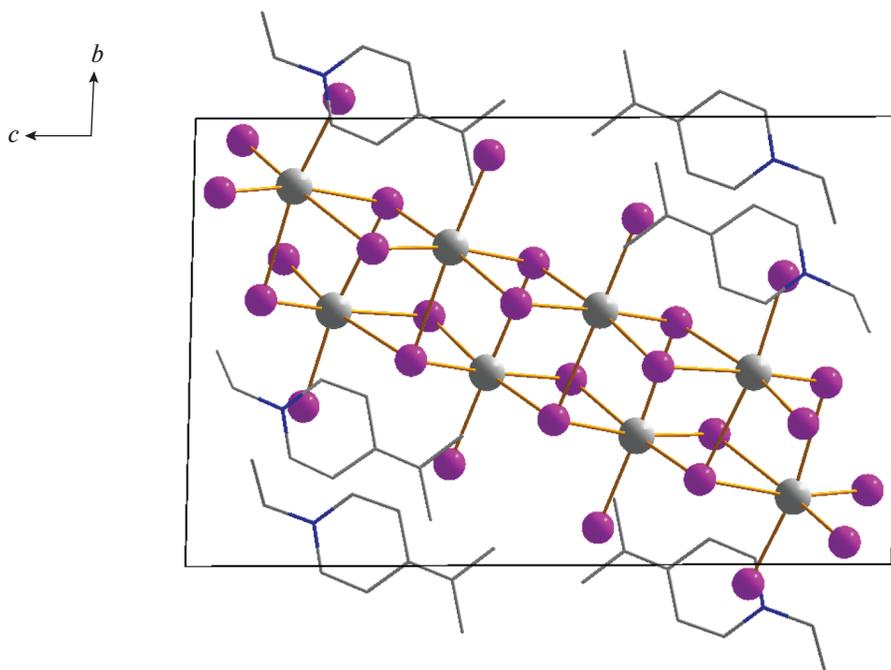


Рис. 3. Упаковка в кристалле 1.

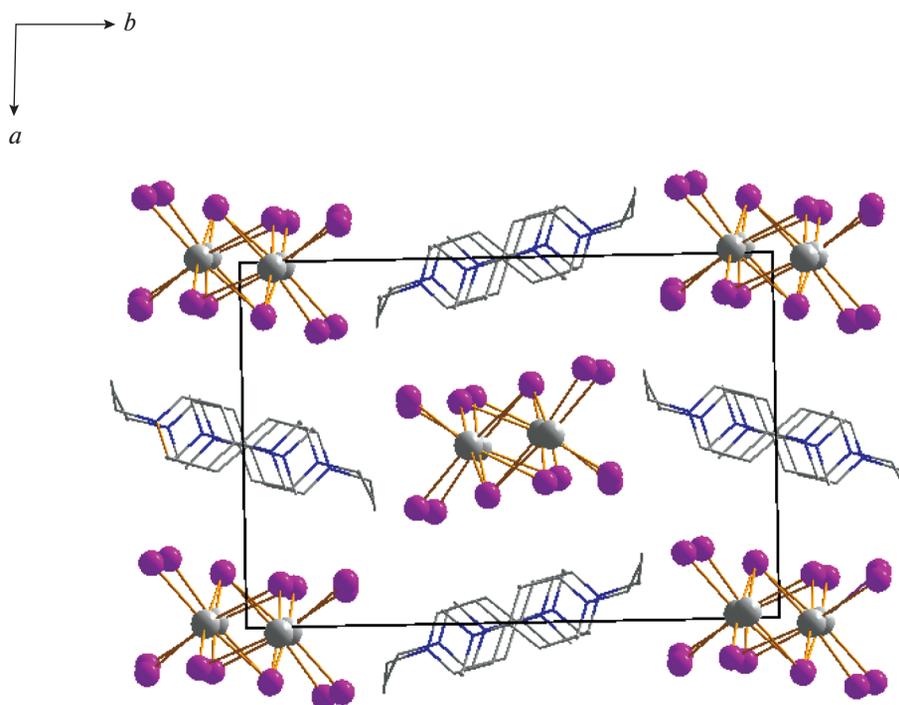


Рис. 4. Упаковка в кристалле 2.

При проведении реакции в CH_3CN с иным соотношением реагентов (1 : 1) не удалось получить пригодные для РСА монокристаллы, однако они были получены при использовании смеси ацетона и ацетонитрила. Согласно результатам РСА,

анион в **2** имеет полимерное строение (рис. 2). Данный структурный тип (тип E согласно предложенной нами классификации [1]) встречается довольно часто [42, 43]. В структуре этого аниона октаэдры $\{\text{BiI}_6\}$ связаны между собой двумя пара-

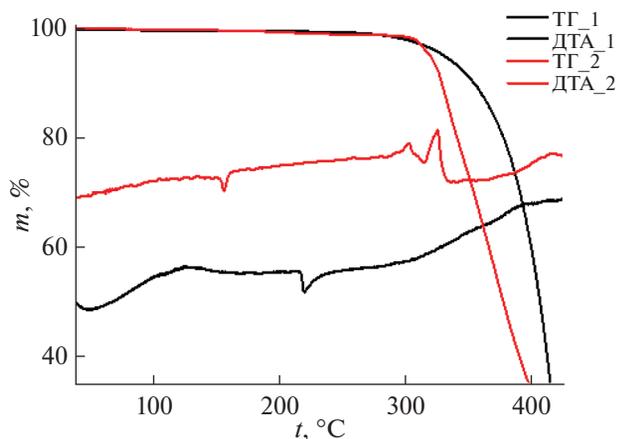


Рис. 5. Данные термического анализа для соединений **1** (черный) и **2** (красный).

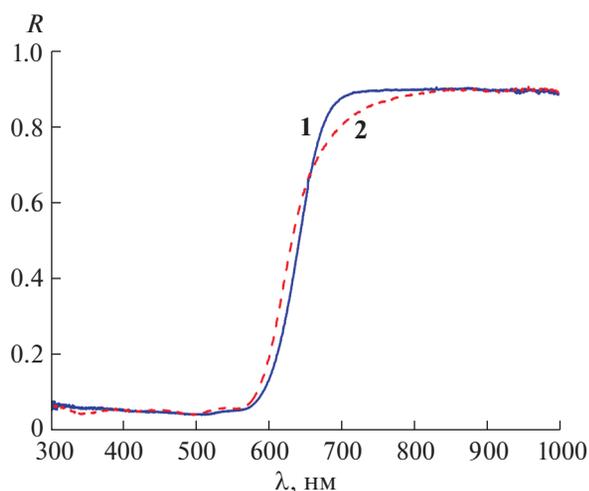


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений **1** (синий) и **2** (красный).

ми μ_2 -мостиковых лигандов (рис. 2) и образуют бесконечную полимерную цепь. Длины связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$ и $\text{Bi}-\mu_2-\text{I}$ в **2** лежат в диапазонах 2.942–2.919 и 3.038–3.282 Å соответственно. Упаковки в кристаллах **1** и **2** приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Согласно данным РФА, образцы **1** и **2** являются однофазными, что позволило изучить их термическую стабильность и оптические свойства. По данным ТГА (рис. 5), оба соединения разлагаются при температуре $>300^\circ\text{C}$, однако **1** демонстрирует более высокую устойчивость. Спектры диффузного отражения приведены на рис. 6. Они имеют четкий край поглощения и похожи между собой. Для определения ширины запрещенной зоны эти спектры пересчитаны в спектры поглощения по формуле Кубелки–Мунка. Ширина запрещенной зоны рассчитана по спектрам поглоще-

ния в координатах Гауца и составила 1.92 и 1.93 эВ для **1** и **2** соответственно, что сопоставимо с данными [44, 45].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФ (18-73-10040).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.10.010>
2. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A. et al. // *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* 1999. V. 54. № 3. P. 305.
3. Tershansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online.* 2006. V. 62. № 12. P. M3269. <https://doi.org/10.1107/S1600536806043960>
4. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. № 9. P. 613. <https://doi.org/10.1023/A:1020082731096>
5. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1134/S0036023609010124>
6. Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2006. V. 62. № 9. P. M381. <https://doi.org/10.1107/S0108270106025972>
7. Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D. et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3529. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.010>
8. Monakhov K.Y., Gourlaouen C., Pattacini R. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 3. P. 1562. <https://doi.org/10.1021/ic201859c>
9. Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 7. P. 1196. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
10. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00636>
11. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
12. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 11. P. 5957. <https://doi.org/10.1039/C8TA09204D>
13. Pandey S., Andrews A.P., Venugopal A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 1. P. 8705. <https://doi.org/10.1039/c6dt01032f>
14. Xu G., Guo G.-C., Wang M.-S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 18. P. 3249. <https://doi.org/10.1002/anie.200700122>
15. Heine J. // *Dalton Trans.* 2015. P. 10069. <https://doi.org/10.1039/c5dt00813a>

16. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
17. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
18. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2765.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122765>
19. *Yelovik N.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 9. P. 2729.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02729>
20. *Mitzi D.B.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6107.
<https://doi.org/10.1021/ic000794i>
21. *Rudnitskaya O.V., Kultyshkina E.K., Dobrokhotova E.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 7. P. 1086.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619070096>
22. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 870.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060200>
23. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1712.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110170>
24. *Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 9. P. 3927.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ00320G>
25. *Gagor A., Wećławik M., Bondzior B. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 17. P. 3286.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00046G>
26. *Wang D.-H., Zhao L.-M., Lin X.-Y. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 5. P. 1162.
<https://doi.org/10.1039/C7QI00755H>
27. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 2. P. 106.
<https://doi.org/10.1134/S1070328412020017>
28. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. P. 213.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611020045>
29. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 9. P. 651.
<https://doi.org/10.1134/S1070328410090034>
30. *Wang P., Chen Z.R., Li H.H.* // J. Clust. Sci. 2020. V. 31. № 5. P. 943.
<https://doi.org/10.1007/s10876-019-01699-1>
31. *Lin R.-G., Xu G., Lu G. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 11. P. 5538.
<https://doi.org/10.1021/ic5002144>
32. *Shen J.-J., Li X.-X., Yu T.-L. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8271.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01599>
33. *Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 38. P. 20739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
34. *Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 15. P. 5237.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
35. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 487.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.011>
36. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 42. P. 26036.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>
37. *Sheldrick G.M., IUCr* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
38. *Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17320.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02599>
39. *Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 9. P. 2057.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7)
40. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 2. P. 239.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609020120>
41. *Krautscheid H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. № 12. P. 2049.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212>
42. *Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099.
<https://doi.org/10.1021/cm9016003>
43. *Leblanc N., Mercier N., Allain M. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
44. *Zhang Z.-P., Feng Q.-Y., Wang Q.-L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 2. P. 367.
<https://doi.org/10.1007/s10876-018-1339-9>
45. *Zhang Z.P., Feng Q.Y., Wei Y.L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.1007/s10876-018-1397-z>