

ПОЛИМЕРНЫЕ ИОДОВИСМУТАТЫ $\text{Cat}\{[\text{BiI}_4]\}$ С КАТИОНАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2024 г. И. А. Шенцева^а, А. Н. Усольцев^{а,*}, Н. А. Коробейников^{а,б},
И. В. Корольков^а, М. Н. Соколов^а, С. А. Адонин^{а,с}

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

^бНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

^сИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

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

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Новые иодидные комплексы висмута(III) (1,3,4- MePy)[$\{[\text{BiI}_4]\}$] (**1**) и (3-Br-1- MePy)[$\{[\text{BiI}_4]\}$] (**2**)) получены в результате взаимодействия иодидов соответствующих катионов с BiI_3 в органических растворителях. Строение соединений **1**, **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Изучена термическая стабильность обоих комплексов и экспериментально определены значения оптической ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: кристаллическая структура, висмут, галогенидные комплексы, комплексные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X24070071, EDN: XNZMGA

ВВЕДЕНИЕ

Галогенидные комплексы (галогенометаллаты) составляют один из важных объектов координационной химии на протяжении многих десятилетий. Для элементов главных групп (свинец, сурьма, висмут) это связано в том числе с необычайным разнообразием структурных типов комплексных анионов, интересным с точки зрения фундаментальной структурной химии [1–10]. С другой стороны, внимание к этой области, особенно к иодидным комплексам, в значительной степени обусловлено активным изучением так называемых перовскитных солнечных элементов. Большая часть работ в этой области посвящена устройствам на основе галогеноплумбатов(II), в частности иодида свинца-метиламмония (MAPbI_3) [11–17]. Эффективность экспериментальных фотовольтаических устройств менее чем за десятилетие достигла 25% [18], что сравнимо с промышленно производимыми солнечными элементами на основе кремния. Серьезной проблемой для развития данного направления остается токсичность

свинца и низкая долговременная стабильность устройств. В связи с этим в последнее время все чаще появляются исследования, направленные на использование иодометаллатов Sn [19, 20], Te [21], Bi, Sb и иных элементов [22], при этом изучение соединений не ограничивается трехмерными структурами.

Как было показано ранее [23], ключевым фактором, влияющим на состав и строение галогенидных комплексов, является природа катиона, соль которого используется в качестве прекурсора. В силу этого особый интерес представляет изучение серий соединений на основе структурно родственных и легко поддающихся модифицированию органических катионов. Наиболее часто в этом контексте рассматриваются алифатические и ароматические амины, в частности производные пиридина и других азотистых гетероциклов.

В настоящей работе получено два новых комплекса с алкилированными производными пиридина – (1,3,4- MePy)[BiI_4] (**1**) и (3-Br-1- MePy)[BiI_4] (**2**). Методом рентгеноструктурного

анализа (РСА) изучено их строение и особенности нековалентных взаимодействий между атомами галогенов. Проведена оценка термической стабильности и оптических свойств синтезированных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **2** проводили на воздухе. Иодиды 1,3,4-триметилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния получали взаимодействием 3,4-диметилпиридина (98%, SigmaAldrich) и 3-бромпиридина (99%, SigmaAldrich) с иодистым метилом (ч., Chemical Line) в ацетонитриле (ч. д. а., АО Вектон) при нагревании до 70°C в течение 24 ч. Все остальные реактивы – BiI₃ (ч., АО Вектон), ацетон (о. с. ч., База № 1 химреактивов), этиловый спирт (95%, Кемеровская фармацевтическая фабрика) – были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Синтез 1. Навески 30 мг BiI₃ (0.05 ммоль) и 12 мг (0.05 ммоль) 1,3,4-метилпиридиния иодистого растворяли в 3 мл смеси растворителей ацетонитрил : ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. После частичного упаривания были получены оранжевые кристаллы. Выход составил 68%. В расчете на C₈H₁₂NBiI₄ вычислено, %: C 11.5; H 1.4; N 1.4. Найдено, %: C 11.7; H 1.5; N 1.3.

Синтез 2. Навески 30 мг BiI₃ (0.05 ммоль) и 15 мг (0.05 ммоль) 3-бром-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 8 мл смеси растворителей ацетонитрил : ацетон (1 : 1) при нагревании до 70°C в течение 1 ч. После растворения в смесь добавляли 5 мл этилового спирта. Далее медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Получен красный кристаллический осадок. Выход 62%. В расчете на C₆H₇NBrBiI₄ вычислено, %: C 8.1; H 0.8; N 1.6. Найдено, %: C 8.3; H 0.8; N 1.7.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристалла **1** получены на дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 при 150 К (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программы CrysAlisPro. Дифракционные данные для моно-

кристалла **2** получены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование, шаг 0.5°, трехкружный гониометр с фиксированным χ , КМОП-детектор PHOTON III, микрофокусный источник Mo-I μ S 3.0, фокусировка с помощью зеркал Монтея). Поглощение учтено полуэмпирически методом Multiscan в программе SADABS. Структуры соединений **1** и **2** расшифрованы с помощью программы SHELXT [24] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [25] в программе Olex2 [26]. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1. Cif-файлы хранятся в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 2328167, 2328168; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Данные порошкового рентгенофазового анализа были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов 2θ 4°–50°, шаг 2θ 0.03°, время накопления 0.5 с/шаг). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллический образец 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. Все пики на дифрактограммах соединений **1** и **2** были проиндексированы по данным РСА, образцы однофазные.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на приборе TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 25–450°C при токе газа 60 мл/мин, скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Измерения спектров для порошков **1** и **2** проводили с использованием системы, состоящей из спектрометра Колибри-2 (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1** и **2**, полученные в смеси ацетона и ацетонитрила, кристаллизуются в моноклинной и триклинной сингонии соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	Соединение	
	1	2
Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ NBiI ₄	C ₆ H ₇ NBiBrI ₄
<i>M</i>	838.77	889.62
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.5264(7)	7.8351(2)
<i>b</i> , Å	14.7770(5)	9.5393(2)
<i>c</i> , Å	7.6569(2)	11.0346(2)
α , β , γ , град	90, 102.413(4), 90	73.507 (1), 85.366(1), 83.912(1)
<i>V</i> , Å ³	1605.17 (11)	785.24(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.471	3.763
μ , мм ^{−1}	18.65	21.60
<i>F</i> (000)	1448	760
Размер кристалла	0.17 × 0.06 × 0.06	0.1 × 0.07 × 0.03
Излучение	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Область сбора данных по θ , град	1.990–29.028	1.927–36.324
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 17, −12 ≤ <i>k</i> ≤ 19, −10 ≤ <i>l</i> ≤ 7	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Измерено отражений, независимых отражений, отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	7796, 3542, 3036	13073, 7444, 6428
Число ограничений/уточняемых параметров	0/130	1/119
GOOF по <i>F</i> ²	1.031	1.050
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0289, <i>wR</i> ₂ = 0.0490	<i>R</i> ₁ = 0.0304, <i>wR</i> ₂ = 0.0573
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0385, <i>wR</i> ₂ = 0.0526	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0609
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.95/−1.33	1.90, −2.66

Асимметричная часть ячейки обоих соединений содержит один катион и один фрагмент {BiI₄}. Анион представляет собой зигзагообразные цепи, сформированные октаэдрами {BiI₆}, связанными между собой через два μ_2 -йодидных лиганда. В структуре **1** эти цепи расположены вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 1). Данный структурный тип известен в химии иодовисмутатов(III) [27–29], хотя встречается сравнительно редко. В **1** и **2** расстояния Bi–I_{терм} составляют 2.9189(5)–2.9318(6) и 2.9071(3)–2.9130(4) Å, Bi–I _{μ_2} – 3.0366(4)–3.2569(5) и 3.0595(3)–3.2840(4) Å соответственно. Анализ структуры **1** не позволяет предположить наличие нековалентных взаимодействий между атомами галогенов – минимальное расстояние I⋯I составляет 3.9804(7) Å, что несколько больше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.96 Å) [30]. В то же время структура **2** отличается большим разнообразием подобных контактов. Так, взаимодействия Br⋯I

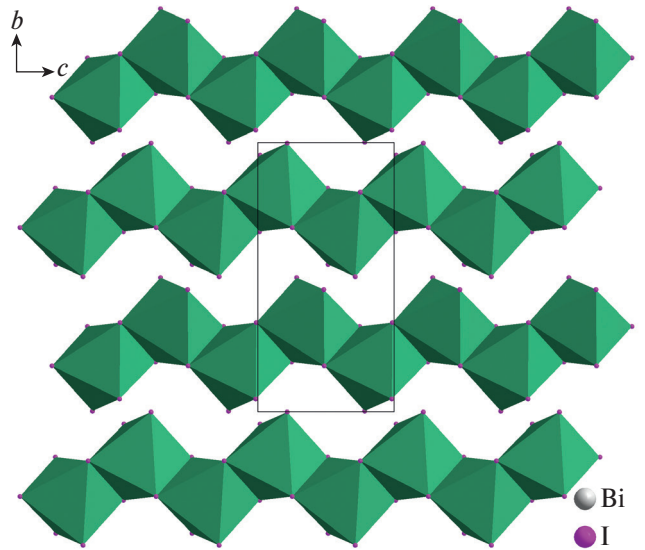


Рис. 1. Кристаллическая упаковка соединения **1** вдоль кристаллографической оси *a*.

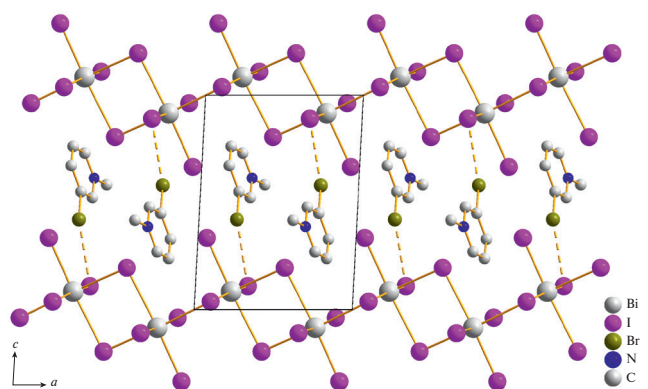


Рис. 2. Контакты $\text{Bi}\cdots\text{I}$ (пунктир) в кристаллической структуре **2**. Атомы водорода не показаны.

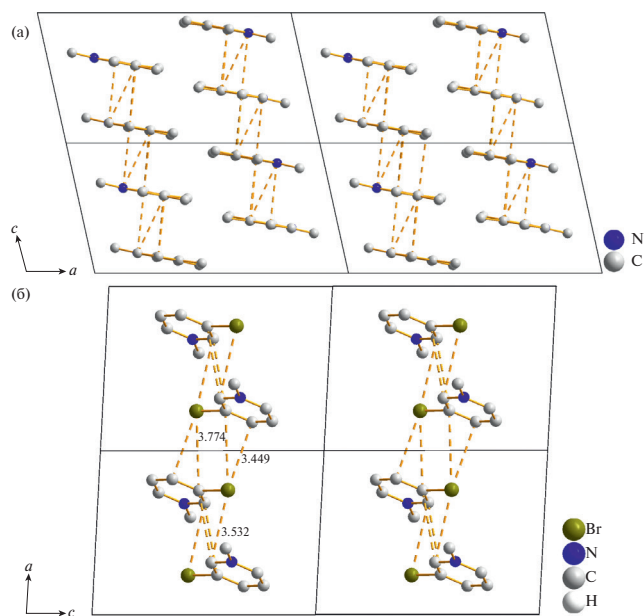


Рис. 3. Стэкинг-взаимодействия в структурах соединений **1** и **2**. Для взаимодействий $\text{C}\cdots\text{Br}$ подписаны расстояния.

(3.7440(8) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.81 Å) связывают катион с одним из терминальных иодидных лигандов (рис. 2). Одновременно с этим наблюдаются и контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.7714(4) Å) между соседними полимерными цепочками $\{[\text{BiI}_4]\}^n$. Отдельно стоит отметить наличие стекинг-взаимодействий между катионами в структурах полученных соединений, благодаря которым формируются параллельные цепи вдоль осей c (**1**) и a (**2**) (рис. 3). Расстояния $\text{C}\cdots\text{C}$ составляют 3.5573(78)–3.6799(80) Å для **1**. Кроме взаимодействий $\text{C}\cdots\text{C}$ (3.7602(52) Å) в соединении **2** есть более короткие контакты с участием атомов брома (расстояния $\text{Br}\cdots\text{C}$ 3.4490(40), 3.5322(32) и 3.7738(39) Å). Ввиду особенностей геометрии их не следует считать галогенной связью, молекулы 3-бром-1-метилпиридиния расположены параллельно, что исключает взаимодействие π -системы с σ -дыркой атома Br (областью с обедненной электронной плотностью на продолжении ковалентной связи $\text{C}-\text{Br}$ — донора галогенной связи [31]).

Согласно данным РФА, **1** и **2** выделены в чистом виде (рис. 4), что позволило дополнительно охарактеризовать их посредством нескольких физико-химических методов. Первичная оценка возможности применения соединений в качестве фотовольтаических материалов сделана на основе двух ключевых параметров: термической стабильности и оценки ширины запрещенной зоны [22]. Термическая стабильность была изучена методом ТГА (рис. 5). Согласно полученным данным, разложение начинается при 260 и 225°C для **1** и **2** соответственно и протекает в одну стадию без ярко выраженных ступеней. Несмотря на наличие нековалентных взаимо-

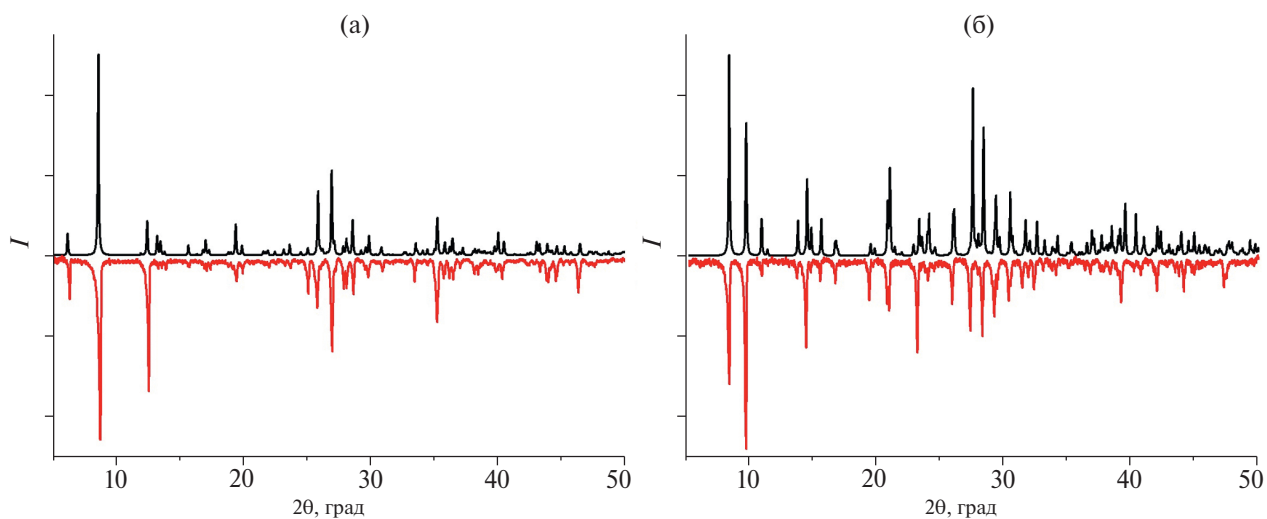


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы соединений **1** (а) и **2** (б): черная — расчетная, красная — экспериментальная.

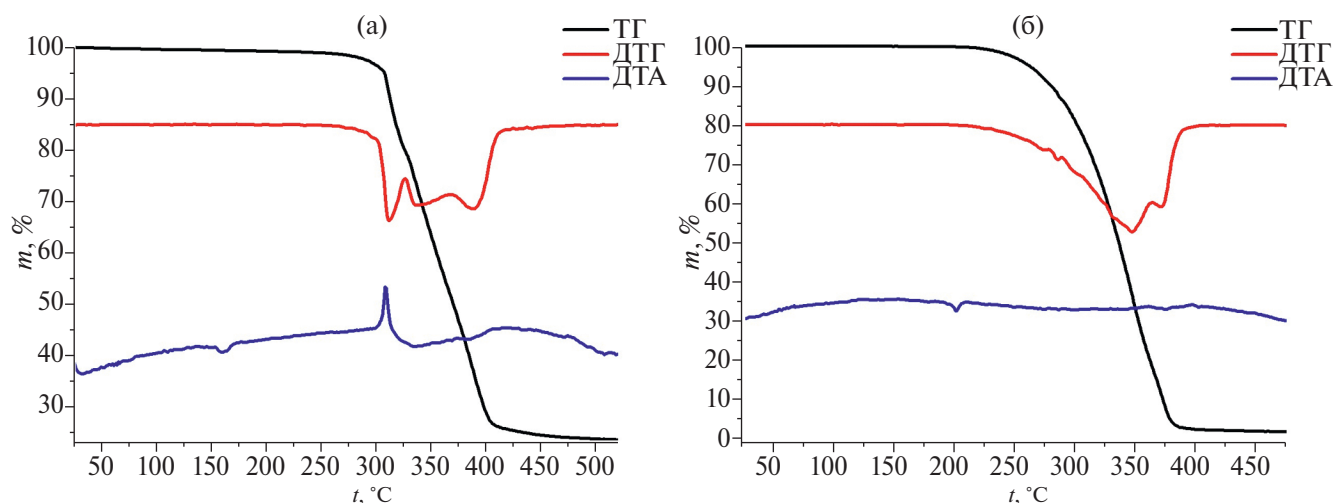


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединений **1** (а) и **2** (б).

действий, причины столь заметного различия в стабильности соединений остаются неясными.

Спектры диффузного отражения **1** и **2** показаны на рис. 6. Край поглощения в обоих спектрах находится около 600 нм. Значение ширины запрещенной зоны было рассчитано с использованием функции Кубелки–Мунка [32]. Полученные значения равны ~2 эВ, что согласуется с данными для иодовисмутатов, полученных ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и исследованы иодовисмутаты полимерного строения с катионами 1,3,4-триметилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния. Полученные соединения демонстрируют достаточно высокую термическую стабильность. Как показывают опубликованные ранее результаты испытаний для структурно схожих соединений [33, 34], иодовисмутаты подобных типов могут рассматриваться как компоненты фотодетекторов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность П.Е. Плюснину и В.Р. Шаяпову (ИНХ СО РАН) за помощь в проведении экспериментов по изучению термической стабильности и измерению оптических спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10054) и Министерства науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, № 121031700313-8).

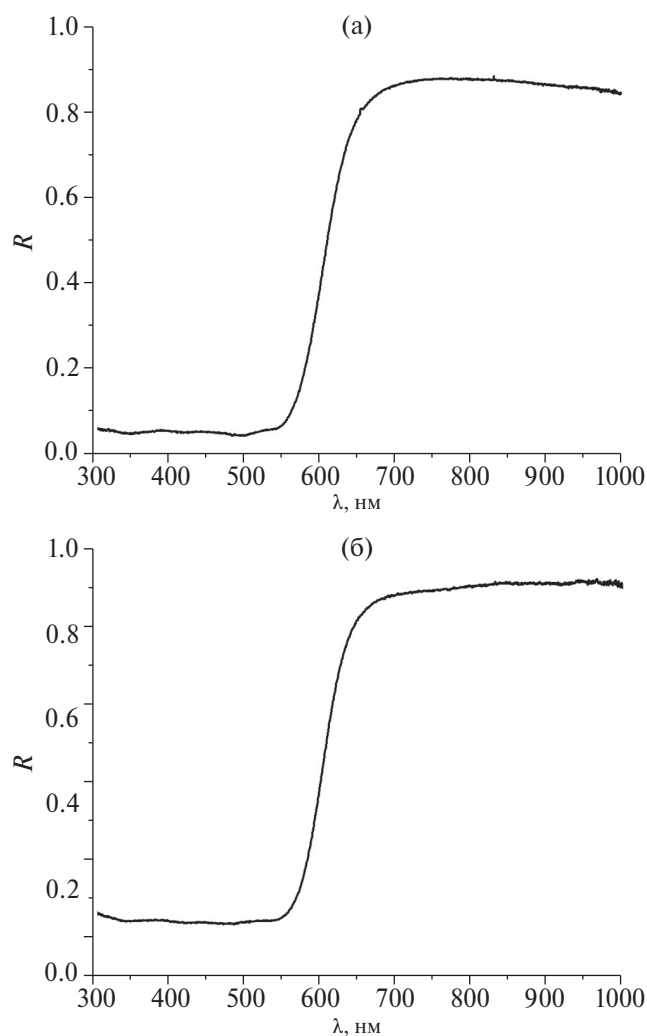


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений **1** (а) и **2** (б).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lindsjö M., Fischer A., Kloo L. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. № 8. P. 1497.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200400559>
2. *Wu L.M., Wu X.T., Chen L. // Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.08.003>
3. *Möbs J., Gerhard M., Heine J. // Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14397.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03427d>
4. *Heine J. // Dalton Trans.* 2015. P. 10069.
<https://doi.org/10.1039/c5dt00813a>
5. *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>
6. *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>
7. *Hrizi C., Trigui A., Abid Y. et al. // J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. № 12. P. 3336.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.10.004>
8. *Hrizi C., Chaari N., Abid Y. et al. // Polyhedron.* 2012. V. 46. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2012.07.062>
9. *Ahern J.C., Nicholas A.D., Kelly A.W. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 478. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.03.040>
10. *Usoltsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1979.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601647>
11. *Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al. // Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.006>
12. *Grishko A.Y., Zharenova E.A., Goodilina E.A. et al. // Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.006>
13. *Petrov A.A., Fateev S.A., Grishko A.Y. et al. // Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.003>
14. *Ustinova M.I., Mikheeva M.M., Shilov G.V. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 4. P. 5184.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c18061>
15. *Frolova L.A., Gutsev L.G., Ramachandran B.R. et al. // Chem. Eng. J.* 2021. V. 426.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131754>
16. *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>
17. *Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 7. P. 997.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
18. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al. // Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2022. V. 30. № 7. P. 687.
<https://doi.org/10.1002/pip.3595>
19. *Liu H., Zhang Z., Zuo W. et al. // Adv. Energy Mater.* 2023. V. 13. № 3. P. 2202209.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>
20. *Mastryukov M.V., Son A.G., Tekshina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1652.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622100540>
21. *Novikov A.V., Usoltsev A.N., Adonin S.A. et al. // J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 42. P. 21988.
<https://doi.org/10.1039/D0TA06301K>
22. *Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>
23. *Mercier N., Louvain N., Bi W. // CrystEngComm.* 2009. V. 11. № 5. P. 720.
<https://doi.org/10.1039/b817891g>
24. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
25. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
27. *Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M. et al. // Aust. J. Chem.* 1998. V. 51. № 4. P. 293.
<https://doi.org/10.1071/C97036>
28. *Bi W., Mercier N. // Chem. Commun.* 2008. № 44. P. 5743.
<https://doi.org/10.1039/b812588k>
29. *Tershansy M.A., Goforth A.M., Gardinier J.R. et al. // Solid State Sci.* 2007. V. 9. № 5. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.010>
30. *Chernyshov I.Y., Ananyev I.V., Pidko E.A. // ChemPhysChem.* 2020. V. 21. № 5. P. 370.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201901083>
31. *Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
32. *Bhattacharyya D., Chaudhuri S., Pal A. // Vacuum.* 1992. V. 43. № 4. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90163-Q](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90163-Q)
33. *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>
34. *Chen X., Jia M., Xu W. et al. // Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 2202153. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/adom.202202153>

POLYMERIC IODOBISMUTHATES Cat{[BiI₄]} WITH PYRIDINIUM-DERIVED CATIONS: STRUCTURE AND PROPERTIES

I. A. Shentseva^a, A. U. Usoltsev^{a, *}, N. A. Korobeynikov^{a, b},
I. V. Korolkov^a, M. N. Sokolov^a, S. A. Adonin^{a, c}

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090*

^c*Irkutsk Favorsky Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

^{*}*e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru*

Two novel bismuth(III) iodide complexes – (1,3,4-MePy){[BiI₄]} (1) и (3-Br-1-MePy){[BiI₄]} (2)) – were synthesized by the reaction of iodides of corresponding cations with BiI₃ in organic solvents. Crystal structure of the compounds was determined by X-ray diffraction; For both complexes, the thermal stability was studied, and the optical band gap values were experimentally estimated.

Keywords: crystal structure, bismuth, halide complexes, coordination complex