

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.87:546.121

ИОДОВИСМУТАТНЫЙ КОМПЛЕКС (Bu_4N) $_3$ [Bi_3I_{12}]:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИС. А. Адонин^{1,2}, Е. В. Пересыпкина^{1,2}, М. Н. Соколов^{1,2}, В. П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: adonin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 6 февраля 2015 г.

Определена структура новой полиморфной модификации трехъядерного иодовисмутатного комплекса $\text{TBA}_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ (TBA = тетра-*n*-бутиламмоний) (**1**), полученного в реакции $\text{BiI}_3 + \text{TBA-I}$ в присутствии трифлата серебра.

DOI: 10.15372/JSC20150430

Ключевые слова: висмут, иодидные комплексы, полиморфизм, кристаллическая структура.

Полиядерные галогенидные, в частности, иодидные комплексы висмута (III) (иодовисмутаты) привлекают внимание исследователей на протяжении последних лет [1—20]. В большинстве случаев соединения данного типа получают реакцией типа " BiI_3 +иодид органического катиона" в полярном растворителе (ацетонитрил, ТГФ, ДМСО). Особенностью химического поведения данных систем является образование одновременно нескольких типов полииодовисмутат-анионов, выделяемых с одним и тем же катионом в виде смеси, которая лишь в некоторых случаях может быть разделена методом дробной кристаллизации. На сегодняшний день известно три иодовисмутатных комплекса различной нуклеарности с катионом TBA (тетра-*n*-бутиламмоний): $\text{TBA}_2[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]$, имеющий полимерное строение [16], 8-ядерный $\text{TBA}_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$ [21] и 3-ядерный $\text{TBA}_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ [22]. В настоящей работе нами была определена кристаллическая структура новой полиморфной модификации 3-ядерного иодовисмутатного комплекса $\text{TBA}_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$.

Экспериментальная часть. Все эксперименты проводились на воздухе. Растворители были очищены в соответствии со стандартными процедурами. Все реактивы квалификации не ниже ЧДА были получены из коммерческих источников. Анализ выполнен в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $\text{TBA}_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ (1**).** 250 мг (0,423 ммоль) BiI_3 и 78 мг (0,211 ммоль) иодида тетра-*n*-бутиламмония растворяли в 20 мл ацетона. При перемешивании добавляли 27 мг (0,105 ммоль) трифлата серебра. Через 10 мин выпавший бледно-желтый осадок отфильтровывали. К оранжевому раствору добавляли 10 мл этанола. Полученную смесь медленно упаривали на воздухе при комнатной температуре; при этом образуются светло-оранжевые кристаллы **1**. Выход 30 %. Для $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{I}_{12}\text{Bi}_3$ вычислено, %: С 20,0, Н 3,78, N 1,46, найдено, %: С 20,2, Н 3,82, N 1,50.

РСА. Строение соединения **1** установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150,0 К с использованием излучения молибденового анода

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения **1**

Соединение	1
Брутто-формула	$C_{36}H_{72}Bi_3I_{12}Na_3O_{12}$
Молекулярная масса	2915,65
Температура, К	150,0(2)
Излучение λ , Å	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
a, b, c , Å	11,9700(10), 17,5150(16), 19,5175(18)
α, β, γ , град.	85,426(3), 87,490(2), 79,462(2)
V , Å ³	4008,3(6)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,384
μ , мм ⁻¹	11,219
$F(000)$	2604
Форма кристалла (размеры, мм)	0,20×0,11×0,05
Область сбора данных по θ , град.	1,05—27,50
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15, -22 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 22$
Измер. / независ. отражений	23233 / 18006 ($R_{\text{int}} = 0,0265$)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	12895
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	623
GOOF	1,029
$R_1 I \geq 2\sigma(I)$	0,0440
wR_2 (все отражения)	0,0938
Остаточная электронная плотность (min / max), e/Å ³	-2,861 / 3,346

($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 55^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [23]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [24]. Атомы углерода двух *n*-бутильных групп катионов ТБА разупорядочены по двум позициям с вероятностью 0,65/0,35. Атомы углерода минорного положения уточнялись изотропно. Атомы водорода катионов ТБА были уточнены в геометрически рассчитанных позициях по модели наездника.

Топологические характеристики анионной упаковки в полиморфных модификациях **1** были рассчитаны с помощью программы для кристаллохимического анализа TOPOS 4.0 [25].

CIF файл с полной информацией по структуре **1** депонирован в Cambridge Crystallographic Data Centre под номером CCDC 1002051 и может быть свободно получен по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2.

Результаты и их обсуждение. Получение ТВА₃[Bi₃I₁₂]. Соединение **1** было получено в результате попытки получения комплексов более высокой нуклеарности путем удаления из реакционного раствора, содержащего BiI₃ и ТВА-I, части иодид-ионов. В результате реакции образуется смесь продуктов, причем **1** является одним из основных и может быть сравнительно легко выделен методом дробной кристаллизации. Примечательно, что охарактеризованная ранее полиморфная модификация ТВА₃[Bi₃I₁₂] была получена с использованием в качестве рас-

Т а б л и ц а 2

Основные длины связи (Å) и валентные углы (град.) в соединении **1**

Bi11—I13	2,9191(7)	I13—Bi11—I12	97,27(2)	I21—Bi21—I23	94,53(3)
Bi11—I12	2,9321(7)	I13—Bi11—I11	91,97(2)	I21—Bi21—I22	94,67(2)
Bi11—I11	2,9479(7)	I12—Bi11—I11	98,57(2)	I23—Bi21—I22	91,22(2)
Bi11—I15	3,2454(7)	I12—Bi11—I15	89,01(2)	I21—Bi21—I24	98,71(2)
Bi11—I16	3,2756(7)	I11—Bi11—I15	90,32(2)	I22—Bi21—I24	88,95(2)
Bi11—I14	3,3346(7)	I13—Bi11—I16	95,67(2)	I23—Bi21—I26	87,64(2)
Bi12—I16	3,0541(7)×2	I12—Bi11—I16	88,023(19)	I22—Bi21—I26	99,505(19)
Bi12—I15	3,0612(6)×2	I15—Bi11—I16	81,212(18)	I24—Bi21—I26	79,226(17)
Bi12—I14	3,0768(6)×2	I13—Bi11—I14	93,881(18)	I21—Bi21—I25	89,08(2)
Bi21—I21	2,8916(8)	I11—Bi11—I14	94,246(18)	I23—Bi21—I25	102,28(2)
Bi21—I23	2,8963(8)	I15—Bi11—I14	79,267(17)	I24—Bi21—I25	76,810(17)
Bi21—I22	2,9087(7)	I16—Bi11—I14	77,681(16)	I26—Bi21—I25	76,569(16)
Bi21—I24	3,3032(7)	I16 ^a —Bi12—I14	94,903(17)	I26—Bi22—I24 ^b	92,759(18)
Bi21—I26	3,3309(7)	I16—Bi12—I14	85,097(17)	I26—Bi22—I24	87,241(18)
Bi21—I25	3,3987(7)	I15 ^a —Bi12—I14	93,702(15)	I26—Bi22—I25 ^b	94,553(17)
Bi22—I26	3,0628(7)×2	I15—Bi12—I14	86,298(15)	I24—Bi22—I25 ^b	94,800(16)
Bi22—I24	3,0686(6)×2	I16—Bi12—I15	87,902(18)	I26—Bi22—I25	85,447(17)
Bi22—I25	3,0832(6)×2	I16—Bi12—I15 ^a	92,098(18)	I24—Bi22—I25	85,200(16)

Коды симметрии для генерации симметрично связанных атомов: ^a $-x+2, -y, -z+1$; ^b $-x+1, -y, -z+2$.

творителя чистого этанола [22]. Комплекс **1** был также выделен нами в качестве побочного продукта ряда реакций типа $\text{BiI}_3 + \text{TBA} \cdot \text{I} + \text{X}$ (например, $\text{X} = \text{TBA}_2\text{S}_6$), выход во всех случаях невысок (не более 30 %).

Кристаллическая структура и полиморфизм $\text{TBA}_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$. Известно, что молекулярные анионы $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ обладает свойством структурной изомерии за счет сочленения октаэдров $\{\text{BiI}_6\}$ по граням различным способом с образованием *цис*- и *транс*-конфигураций [6]. Кристаллическая структура **1** является триклинной полиморфной модификацией ранее изученной моноклинной фазы $(\text{Cu}_4\text{N})_3[\text{транс-Bi}_3\text{I}_{12}]$ [22], причем полиморфы не являются структурными изомерами, а содержат изолированные линейные анионы *транс*- $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ и катионы ТБА (рис. 1). Анионы $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ имеют сходные геометрические характеристики в структурах как обеих полиморфных модификаций (см. табл. 2), так и структурах соединений с другими органическими и комплексными катионами. Согласно КБСД [26], в структурах соединений, содержащих линейный *транс*- $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, центральный атом висмута равномерно окружен атомами иода, тогда как периферийные атомы висмута имеют более искаженное окружение, образуя по три более коротких и более длинных связи $\text{Bi}-\text{I}$ [9, 10, 27].

В работе [22] рентгеноструктурный эксперимент ставил задачу определения геометрических характеристик аниона, являющегося структурно жестким фрагментом. При этом точность определения позиций легких атомов катионов была низкой вследствие их небольшого вклада в дифракцию, а также высоких амплитуд тепловых колебаний при комнатной температуре. Авторам пришлось наложить геометрические ограничения на катионную часть структуры, что затрудняет анализ и детальное сравнение структуры полиморфов, так как не позволяет судить о деталях разупорядочения и конформации *n*-бутильных заместителей катионов ТБА. Однако, принимая во внимание тот факт, что параметры ячейки триклинной и моноклинной модификаций не сводятся друг к другу путем комбинации векторов трансляций, различие в структурах

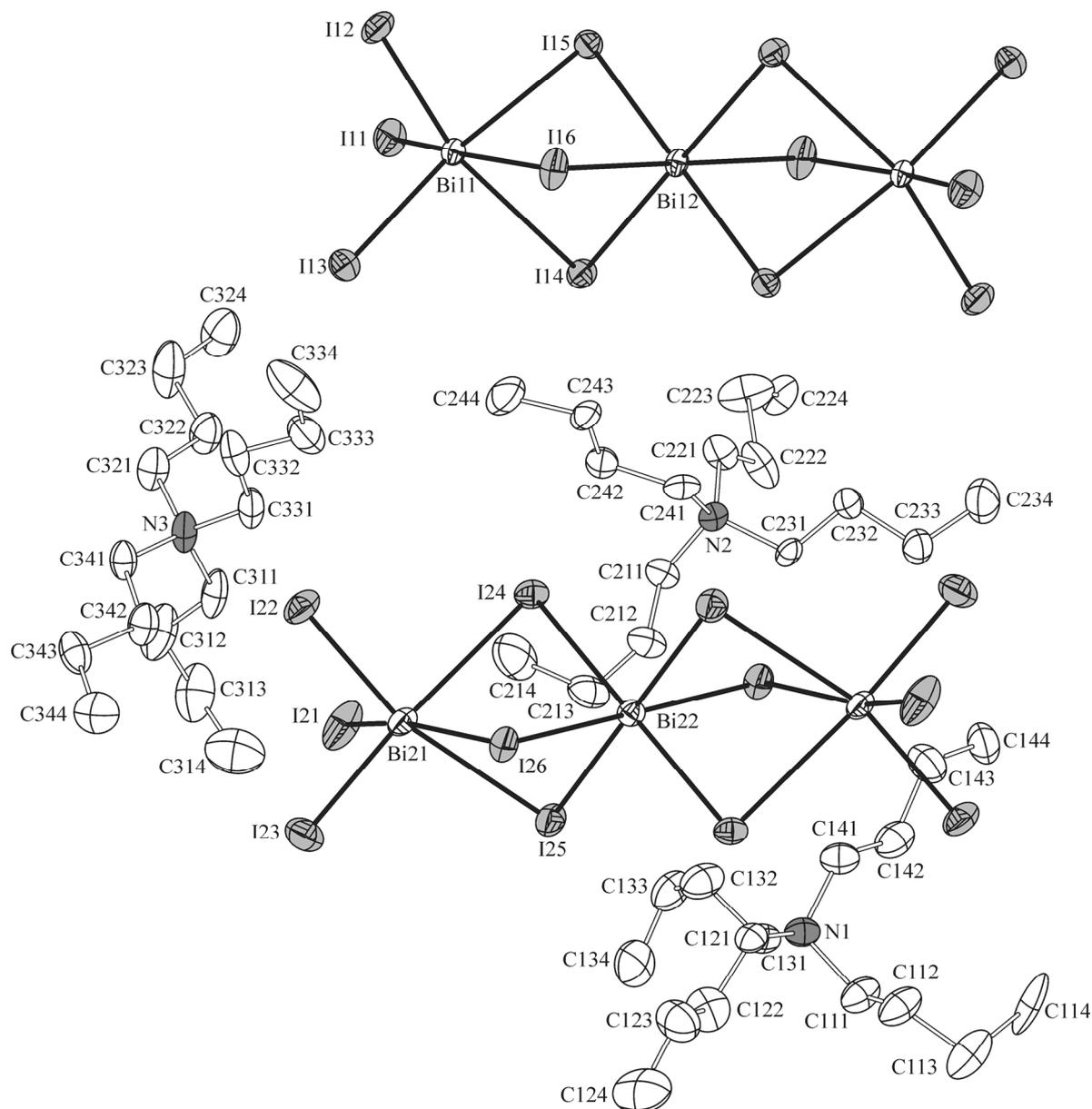


Рис. 1. Катионы и анионы в кристаллической структуре **1** (эллипсоиды 50%-й вероятности). Второе (минорное) положение разупорядоченной по двум позициям *n*-бутильных групп и атомы водорода не показаны

должно иметь принципиальный характер. Действительно, основное различие в структурах полиморфов заключается в различной упаковке анионных фрагментов. В структуре ранее изученного соединения [22] она имеет топологию ГПУ, а в структуре соединения **1** — ГЦК, хотя обе упаковки сильно искажены геометрически (рис. 2). При этом, помимо способа наложения тригональных слоев с образованием различных упаковок, полиморфные модификации отличаются и устройством самого слоя. В триклинной модификации тригональные слои образованы анионами, расположенными в слое вертикально, а в моноклинной — горизонтально (см. рис. 2). Катионы ТБА в обеих структурах находятся как внутри анионного слоя, так и между слоями таким образом, что анионы оказываются полностью изолированными и не образуют специфических контактов I...I.

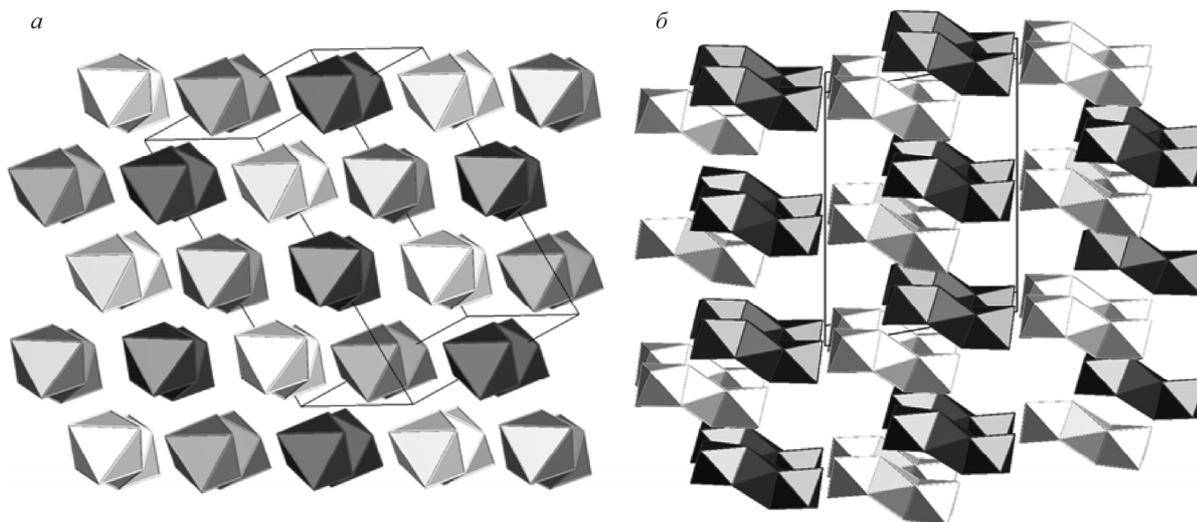


Рис. 2. Кристаллическая упаковка анионов *транс*-[Bi₃I₁₂]³⁻ в полиморфных модификациях **1** по искаженному мотиву ГЦК в триклинной (а) и ГПУ в моноклинной фазе [22] (б). Анионы [Bi₃I₁₂]³⁻ показаны в виде полиэдров, а также обозначены разным цветом, если принадлежат разным слоям. Катионы ТБА не показаны для ясности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mercier N., Louvain N., Bi W. // CrystEngComm. – 2009. – **11**. – P. 720.
- Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. // Coord. Chem. Rev. – 2009. – **253**. – P. 2787.
- Zhu X.-H., Mercier N., Frere P. et al. // Inorg. Chem. – 2003. – **42**. – P. 5330.
- Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – **82**. – P. 194.
- Adonin S.A., Peresyphkina E.V., Sokolov M.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – **40**. – P. 867.
- Dobrzycki L., Wozniak K. // J. Mol. Struct. – 2009. – **921**. – P. 18.
- Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**. – P. 603.
- Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2009. – **54**. – P. 53.
- Okrut A., Feldmann C. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – **632**. – P. 409.
- Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – **621**. – P. 47.
- Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. – 1995. – **50**. – P. 1591.
- Bi W., Mercier N. // Chem. Commun. – 2008. – P. 5743.
- Goforth A.M., Gardinier J.M., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – **8**. – P. 684.
- Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1994. – **620**. – P. 1559.
- Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2004. – **30**. – P. 925.
- Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – **621**. – P. 2049.
- Adonin S.A., Sokolov M.N., Smolentsev A.I. et al. // Dalton Trans. – 2013. – **42**. – P. 9818.
- Goforth A.M., Peterson L. Jr., Smith M.D. et al. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 3529.
- Tershansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al. // Acta Cryst. E. – 2006. – **62**. – P. m3269.
- Monakhov K.Yu., Gourlaouen C., Pattacini R. et al. // Inorg. Chem. – 2012. – **51**. – P. 1562.
- Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – **419**. – P. 19.
- Geiser U., Wade E., Wang H.H. et al. // Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun. – 1990. – **46**. – P. 1547.
- APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-Ray Solutions, Madison (WI, USA).
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
- Blatov V.A. // Cryst. Comp. Newsletter. – 2006. – N 7. – P. 4 – 38. (<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>)
- Allen F.H. // Acta Crystallogr. – **B58**. – 2002. – P. 380 – 388.
- Chen J., Chai W., Song L., Yang Y., Niu F. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. online. – 2011. – **67**. – P. m1284.