

На правах рукописи

УСОЛЬЦЕВ Андрей Николаевич

**ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА:
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Адонин Сергей Александрович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии МГУ
Шевельков Андрей Владимирович
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук, научный сотрудник
Николаевский Станислав Александрович
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Ведущая организация

ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «21» мая 2019 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «21» марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к химии галогенидных и полигалогенидных комплексов металлов – галогенометаллатов (ГМ) вызван, с одной стороны, разнообразием их структурных типов, с другой – проявляемыми ими ценными физико-химическими свойствами, в частности, пьезо- и сегнетоэлектрическими, фотокаталитической активностью и др. На протяжении последних лет особое внимание уделяется ГМ постпереходных элементов, в частности, Pb(II), что связано с возможностью их использования при создании солнечных батарей так называемого перовскитного типа. Следует отметить, что, несмотря на привлекательные характеристики, демонстрируемые фотовольтаическими устройствами на основе иодо- и бромоплюмбатов(II), нерешенной проблемой остается их невысокая фотостабильность, что является основным препятствием на пути к разработке серийных изделий. В связи с этим, актуальным направлением современного материаловедения является поиск альтернативы комплексам Pb(II); в качестве возможных кандидатов на эту роль рассматриваются галогенидные комплексы Bi(III), Sb(III), Te(IV).

Анионы галогенвисмутатов(III) могут иметь как дискретное, так и полимерное строение; на данный момент описано более 40 структурных типов. Следует отметить, что сравнительная простота подходов к синтезу, применяемых для получения данных комплексов, в значительной степени осложняется непредсказуемостью результата экспериментов. На данный момент не существует единой теории, которая позволила бы даже приблизительно предугадать состав и строение комплексных галогенидных анионов (как для Bi(III), так и для большинства других элементов), образующихся в определенных условиях. К факторам, влияющим на строение анионной части галогенометаллата, относятся: стехиометрия реагентов, природа растворителя, условия кристаллизации, размер, заряд и плотность заряда в катионе, соль которого используется в качестве прекурсора. По-видимому, характеристики катиона являются в большинстве случаев ключевыми параметрами, предопределяющими образование определенного аниона, однако корреляций, позволяющих прогнозировать результаты данного процесса, на сегодняшний день не найдено. Также не представляется возможным достоверное предсказание оптических свойств получаемых комплексов в зависимости от их строения. Очевидно, что поиск условий направленного синтеза соединений данного класса требует набора расширенной первоначальной статистики, т.е. синтеза значительного числа комплексов в условиях, когда варьируется лишь один параметр при сохранении остальных неизменными. Таким образом, получение новых ГМ постпереходных элементов, изучение их строения и физико-химических свойств представляет существенный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Степень разработанности темы исследования. Ранее было показано [1–3], что Bi(III) и Te(IV) способны образовывать соединения, содержащие в структуре полигалогенидные фрагменты, связывающиеся между собой специфическими нековалентными взаимодействиями (галогенная связь) [4]. Как и в случае ГМ, в зависимости от природы катиона, используемого в синтезе, образующиеся соединения данного класса могут иметь различные состав (в частности, соотношение галоген/металл) и строение (одно-, двух- и трехмерные структуры). Для Te(IV) ранее было описано лишь несколько примеров полигалогенидных комплексов [1.3]. В связи с этим, дальнейшее изучение способности Te(IV) к образованию подобных соединений и всесторонняя характеристика полученных комплексов также являются задачами, актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения; в недавних работах группы проф. А.В. Шевелькова (МГУ) было показано, что полииодидные комплексы висмута могут иметь оптические характеристики, открывающие возможность для их использования в фотовольтаике [5].

Цели и задачи работы. Целью данной работы является изучение закономерностей образования галогенидных и полигалогенидных комплексов висмута и теллура и изучение их физико-химических свойств.

В соответствии с данной целью были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза новых галогенидных комплексов висмута(III) и теллура(IV);
- определение структуры полученных соединений методом РСА;
- изучение термической стабильности бром- и иодотеллуридов(IV), а также полибромид- и полииодид-галогентеллуридов(IV);
- изучение оптических свойств полученных соединений, в том числе термохромных свойств иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV).

Научная новизна работы. В рамках данной работы получен ряд новых галогенидных комплексов висмута и теллура: 20 иодовисмутатов(III), 16 бромотеллуридов(IV), 10 иодотеллуридов(IV), 8 полибромид-бромотеллуридов(IV) и 7 полииодид-бромотеллуридов(IV). Получены представители двух новых структурных типов иодовисмутатов: одномерный полимер $[\{\beta\text{-[Bi}_3\text{I}_{10}\text{]}_n\}^n]$, демонстрирующий наименьшее соотношение I/Bi в сравнении с ранее описанными комплексами данного типа; двухмерный полимер $[\{\text{[Bi}_4\text{I}_{14}\text{]}_n\}^n]$ (ранее был описан лишь один иодовисмутат(III) с анионом двухмерного строения).

Впервые систематически изучено изменение оптических свойств иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV) в зависимости от температуры (термохромизм). Показано, что ключевым фактором, определяющим оптические свойства, является отношение Bi/I или Te/Br , соответственно.

Получена серия полибромид-бромотеллуридов(IV) и изучена их термическая стабильность и оптические свойства. Обнаружено, что полигалогенидные комплексы с производными пиридиния в качестве противоиона менее стабильны по сравнению с алкиламмонийными катионами.

Впервые получены полийодид-бромотеллуриды(IV), имеющие состав $\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n^{2n-}$, для всех соединений изучена термическая стабильность, а также оптические свойства. Показано, что термическая стабильность полигалогенидных комплексов теллура при замене мостикового фрагмента $\{\text{Br}_2\}$ на $\{\text{I}_2\}$ увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

Теоретическая и практическая значимость работы. Учитывая, что галогенидные и полигалогенидные комплексы постпереходных элементов рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве компонентов солнечных батарей, некоторые из полученных нами соединений могут быть применены для создания модельных фотовольтаических устройств. Изучение термической стабильности и оптических свойств позволит выявить ГМ, наиболее перспективные с этой точки зрения.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования были рентгеноструктурный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ. Дополнительно были записаны спектры диффузного отражения при разных температурах в диапазоне от -180 до $+25^\circ\text{C}$.

На защиту выносятся:

- методики синтеза иодовисмутатов(III), полибромотеллуридов(IV), полийодид-бромотеллуридов(IV), бромотеллуридов(IV), иодотеллуридов(IV);
- структурные данные полученных соединений;
- данные о термической стабильности полибромотеллуридов(IV), полийодид-бромотеллуридов(IV), бромотеллуридов(IV), иодотеллуридов(IV);
- данные об оптических свойствах, полученных иодовисмутатов(III), полибромотеллуридов(IV), полийодид-бромотеллуридов(IV), иодотеллуридов(IV), бромотеллуридов(IV) в том числе термохромных свойствах иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV).

Личный вклад автора. Автором выполнена вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик и выращивание кристаллов для РСА), а также подготовка образцов для аналитических процедур и запись оптических спектров при пониженной температуре. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Интерпретация полученных аналитических данных, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и отечественных конференциях: VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018),

27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017), Молодежная конференция-школа «Новые тенденции в неорганической химии» (Астрахань, 2018), Current Topics in Organic Chemistry (Sheregesh, 2018), 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендаи, Япония, 2018).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью результатов синтеза (фазовый состав образца воспроизводится при одинаковых условиях синтеза). Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Работа представлена на 116 страницах, содержит 79 рисунка, 10 таблиц. Состоит из введения (гл.1), литературного обзора (гл.2), экспериментальной части (гл. 3), обсуждения результатов (гл. 4), выводов (гл. 5), списка использованной литературы (176 наименований) и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе. Тема V.44.4.5. «Разработка методов синтеза координационных, кластерных и полиядерных соединений». Работа была поддержана проектами РНФ (гранты № 14-23-00013 и № 18-73-10040).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении (первая глава)* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Во *второй главе (литературный обзор)* приведен обзор публикаций, посвященных галогенидным комплексам висмута и теллура и структурирована информация по типам анионов ГМ. В конце обзора проведен краткий анализ литературных данных.

В *третьей главе (экспериментальная часть)* приведены методики синтеза 20 иодовисмутатов(III), 8 полибромид-бромотеллуридов(IV), 7 полийодид-бромотеллуридов(IV), 16 бромотеллуридов(IV) и иодотеллуридов(IV); описаны используемые реактивы и физико-химические методы исследования.

Четвертая глава (обсуждение результатов) посвящена описанию разработанных методик синтеза, кристаллических структур, термической стабильности и оптическим свойствам.

Иодовисмутаты(III): синтез, структура и свойства

В большинстве случаев при синтезе иодовисмутатов(III) в качестве растворителя нами использовался ацетонитрил. При реакции иодида висмута с иодидом 1-метилпиридиния в ацетонитриле было получено два иодовисмутата с анионами разного строения, в зависимости от соотношения реагентов. При соотношении $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ 3:1 образуется комплекс **A1**, содержащий анион, имеющий полимерное строение состава $[\beta\text{-}\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$. Данный анион может быть представлен как комбинация фрагментов $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$, объединенных через общие атомы висмута (рис. 1).

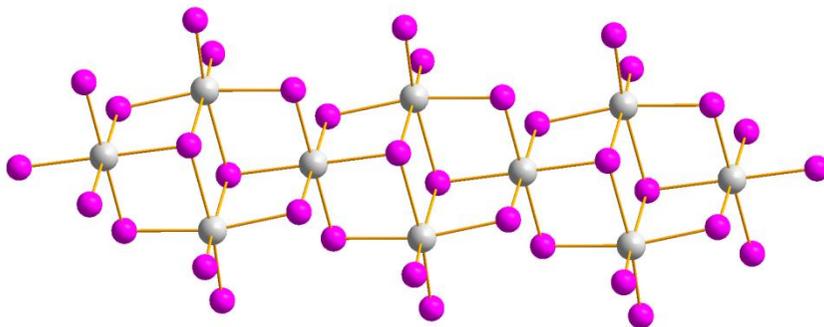


Рис. 1. Структура аниона $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$

При изменении соотношения $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ (2:3) образуется иодовисмутатный комплекс **A2**, анион которого имеет биядерное строение (рис. 2) состава $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$.

При замене органического прекурсора на иодистый 1-этилпиридиний были получены схожие результаты. При соотношении $\text{BiI}_3/1\text{-EtPyI}$ 3:1 получен комплекс **A3**, содержащий анион, имеющий строение, аналогичное **A1** (рис. 1). Аналогично комплексу **A1** в комплексе **A3** присутствуют контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ между соседними полимерными цепочками данного комплекса (3.98 Å). При соотношении $\text{BiI}_3/1\text{-EtPyI}$ 2:3 был получен комплекс **A4** с анионом биядерного строения, как и в случае с **A2**.

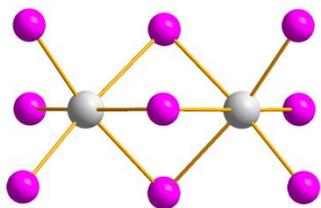


Рис. 2. Структура аниона $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$

При использовании иодистого 1-метил-4-этилпиридиния нами было получено два иодидных комплекса висмута. При соотношении реагентов 2:1 образуется соединение **A5**, содержащий анион типа $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$ (рис. 3), а не $[\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$, как в первых двух случаях. Длины связей в **A5** являются типичными для данного структурного типа: 2.85-2.86, 2.96-3.25 и 3.14-3.45 Å для $\text{I}_{\text{терм}}$, $\mu_2\text{-I}$ и $\mu_3\text{-I}$, соответственно. Вместе с тем, при соотношении 2:3, аналогично **A2** и **A4**, образуется комплекс **A6** с анионом биядерного строения (рис. 2).

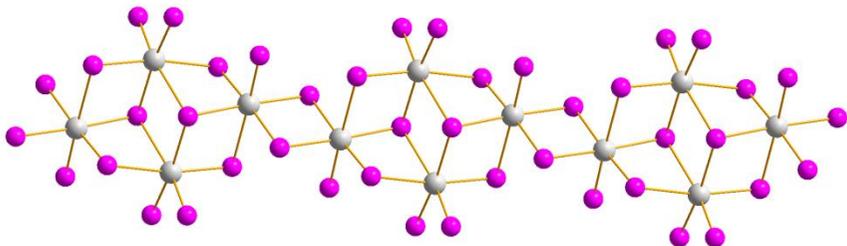


Рис. 3. Структура аниона $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]$

В случае иодидной соли 4-(диметиламино)-1-метилпиридиния (**MeDMAP**) при различных соотношениях реагентов также было получено два комплекса **A7** и **A8**, причем анионы в обоих случаях имеют полимерное строение – $(\text{MeDMAP})_2[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]$ (**A7**, рис. 3) и $(\text{MeDMAP})[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\}_n]$ (**A8**, рис. 4). Комплекс **A9** состава $(1,4\text{-MePyI})[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\}_n]$ был получен при использовании 1,4-MePyI в качестве противоиона. В данном случае анион **A9** имеет полимерное строение как и в случае с **A8**. В обоих случаях длины связей Bi-I находятся в типичных диапазонах [6].

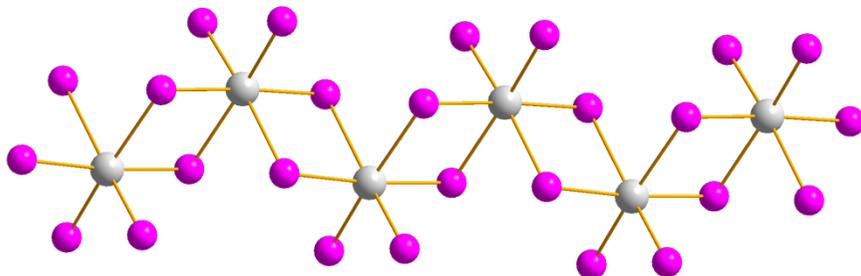


Рис. 4. Структура аниона $[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]$

Иодидные комплексы висмута с N-метилзамещенными производными хинолина и изохинолина отличаются невысокой растворимостью в ацетонитриле. По этой причине реакции N-MeQuinI и N-MeIsoquinI с BiI_3 проводились в ДМФА: в экспериментах реагенты растворяли в минимальном количестве ДМФА при нагревании в эквимольном соотношении. Кристаллы иодовисмутатов(III) были получены медленной диффузией диэтилового эфира в раствор в ДМФА. Согласно данным РСА, в обоих случаях образуются комплексы типа $\text{Cat}[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]$ (Cat – N-MeQuin (**A10**), N-MeIsoquin (**A11**)) (рис. 4). Попытки получения соединений с анионной частью иных типов путем варьирования соотношения реагентов не привели к успеху. Интересно, что в реакции BiI_3 с N-EtQuinI в аналогичных условиях был выделен комплекс **A12** с анионом биядерного строения (рис. 2).

Уже из описанных выше данных можно сделать вывод о том, что образование иодовисмутатов(III), содержащих биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, достаточно типично для случаев, когда изначальное соотношение BiI_3/CatI близко к 2:3. Дальнейшие эксперименты с использованием иодидов ряда других органических катионов позволили получить серию комплексов **A13-A17** типа $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. Во всех случаях предпринимались попытки получить иодовисмутаты иного строения, меняя соотношение CatI/BiI_3 , однако пригодных для РСА кристаллов выделить не удалось. Всего нами было получено 9 иодовисмутатов состава $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$.

В двух случаях эксперименты типа $\text{CatI} + \text{BiI}_3$ привели к образованию комплексов с дискретными анионами большей ядерности, чем два. Реакция BiI_3 и 1,2,6-триметилпиридиния иодистого (1:1) ведет к образованию комплекса $(\text{Cat})_4[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}]$ (**A18**) (рис. 5). Аналогичная реакция с 4-(диметиламино)-1-этилпиридинием иодистым – к соли $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_8\text{I}_{28}\}]^{4+}$ (рис. 6).

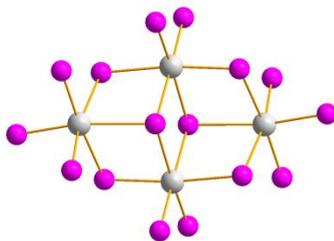


Рис. 5. Структура аниона $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}]^{4-}$

В обоих случаях удалось разработать методики получения чистых соединений, что однозначно говорит о том, что образование дискретных анионов в этих случаях не является случайностью.

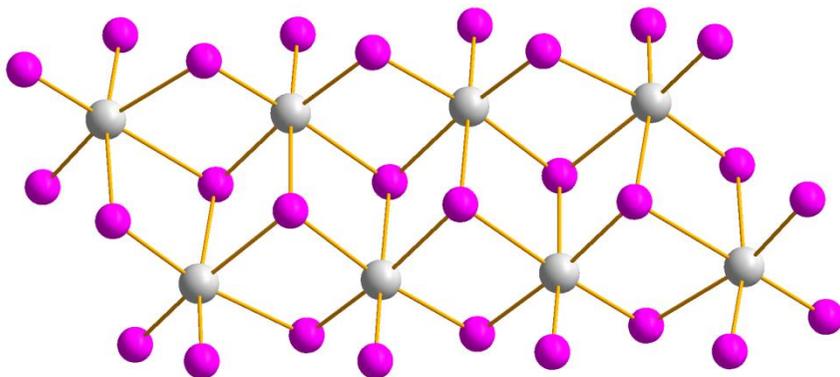


Рис. 6. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

Наиболее интересные результаты получены при взаимодействии иодида висмута и 1,2-МеPyI в CH_3CN . Образующийся иодовисмутатный комплекс **A20** содержит анион, являющийся двухмерным координационным полимером (рис. 7). Как отмечалось выше, образование двухмерных полимеров является необычайно редким явлением для иодовисмутатов(III) – до наших работ было описано лишь одно соединение с двухмерным анионом [7]. Структуру аниона в **A20** можно представить как своеобразную комбинацию одномерных цепочек $[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]^{n-}$, которые претерпевают конденсацию, при которой часть терминальных иодидных лигандов становится μ_2 -мостиковыми. Со структурной точки зрения, в анионе **A20** присутствует три неэквивалентных типа иодидных лигандов: один терминальный; 4 мостиковых $\mu_2\text{-I}$, которые принадлежат воображаемым мономерам $\{\alpha\text{-BiI}_4\}$, и один мостиковый $\mu_2\text{-I}^*$, который связывает эти линейные цепочки в двухмерную структуру.

Таким образом, всего нами было получено и структурно охарактеризовано 20 иодидных комплексов висмута с катионами – производными пиридиния, хинолина либо изохинолина. Во всех случаях нами были разработаны методики, позволяющие получать **A1-A20** в виде однофазных образцов. Для некоторых органических противоионов показана возможность образования комплексов с анионами различного состава и строения. В значительной степени данными процессами можно управлять, контролируя соотношение реагентов, однако, данная стратегия применима не во всех случаях. Получение серии **A1-A20** позволило систематически изучить оптические свойства иодовисмутатов.

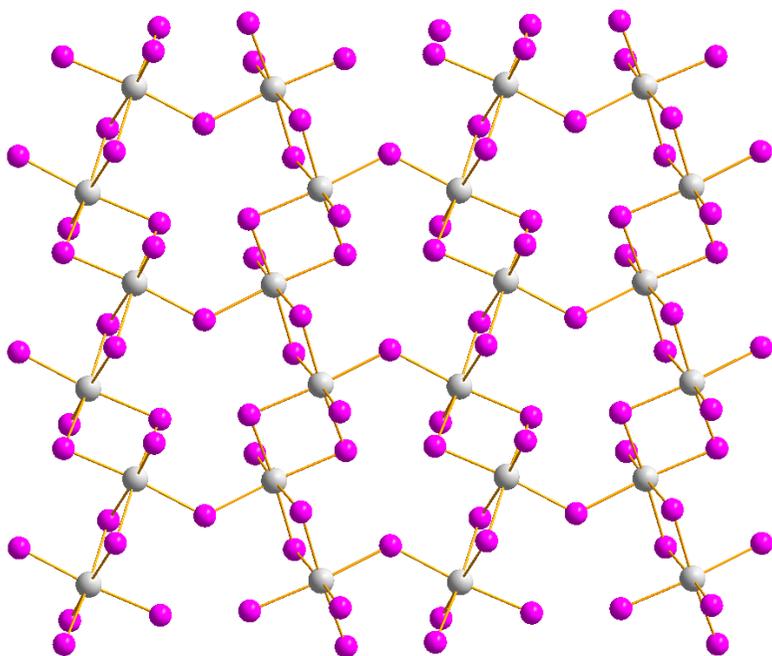


Рис. 7. Структура двухмерного аниона состава $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$

При комнатной температуре спектры диффузного отражения иодидных комплексов висмута проявляют четко выраженный край поглощения, соответствующий, согласно литературным данным, непрямоу межзонному электронному переходу [8] (рис. 8). Ширина запрещенной зоны (**ШЗЗ**, E_g) находится в диапазоне от 1.70 до 2.15 эВ.

Следует отметить, что термохромное поведение иодовисмутатов(III) описано ранее [9], однако детально данное явление изучено не было. Как правило, термохромизм регистрировался для ограниченного числа соединений. Оценка выраженности изменения окраски проводилась либо визуально, либо по спектрам диффузного отражения, зарегистрированным лишь при двух значениях температуры (при комнатной и при температуре жидкого азота). Исходя из этого, впервые нами исследован термохромизм на большом числе иодовисмутатных комплексов различных типов.

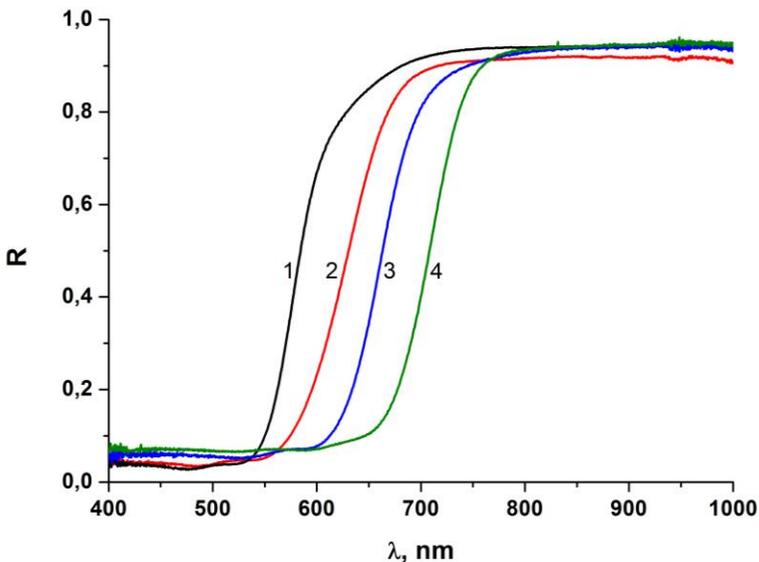


Рис. 8. Спектры диффузного отражения **A2** (1), **A8** (2), **A20** (3) и **A3** (4) при комнатной температуре

При уменьшении температуры край поглощения смещается в сторону меньших длин волн. Это указывает на увеличение оптической ширины запрещенной зоны при уменьшении температуры. Отметим, что похожие серии спектров типичны для всех исследованных образцов. Сходство наблюдаемых изменений для ViI_3 и иодидных комплексов подразумевает сходство их зонной структуры и возможность интерпретации полученных закономерностей путем привлечения результатов экспериментальных и теоретических исследований ViI_3 .

Термохромное поведение изучено для образцов **A1-A20**. Для каждого образца записано более двадцати оптических спектров при разной температуре в интервале от -180 до $+25^\circ\text{C}$. При этом было установлено, что температурные зависимости ШЗЗ для большинства образцов линейны. Плато в низкотемпературной части зависимостей, ожидаемое согласно [10], достигается в некоторых случаях (**A1**, **A3**, **A5**).

Для всех образцов были вычислены величины температурных коэффициентов ширины запрещенной зоны (TKE_g) путем линейной регрессии температурных зависимостей ширины запрещенной зоны (табл. 1). Эти коэффициенты можно считать показателями «выраженности» термохромизма.

Для образцов **A1**, **A3** и **A5** вычисление температурного коэффициента (TKE_g) проводилось на линейном участке, так как его зависимость ШЗЗ от температуры нелинейная и выходит на плато.

Исходя из полученных в ходе данного исследования данных, можно сделать три главных вывода: отличия термохромных свойств у соединений с анионами одного типа несущественны, что позволяет предположить, что природа катиона (при отсутствии хромофорных групп) в общем случае не оказывает влияния на данные свойства; ключевым фактором, определяющим оптические свойства, является отношение I/Bi; поведение всех исследованных иодовисмутатов(III), в целом, схоже и родственно поведению BiI_3 [8]. В определенном интервале температур изменение ШЗЗ описывается линейной зависимостью, после чего следует выход на плато.

Т а б л и ц а 1

Оптимизированные параметры потенциала молекулярной динамики

Шифр	Катион\Cat	Анион	E_g (ШЗЗ), эВ	TKE_g , мэВ/°С
A1	1-MePy ⁺	$[{Bi_3I_{10}}_n]^{n-}$	1.78	-1.5*
A2	1-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.13	-1.2
A3	1-EtPy ⁺	$[{Bi_3I_{10}}_n]^{n-}$	1.70	-1.3*
A4	1-EtPy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.11	-1.2
A5	4-Et-1-MePy ⁺	$[\alpha-{Bi_4X_{14}}_n]^{2n-}$	1.85	-1.2*
A6	4-Et-1-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.06	-1.1
A7	1-MeDMAP ⁺	$[\alpha-{Bi_4X_{14}}_n]^{2n-}$	1.89	-1.6
A8	1-MeDMAP ⁺	$[\alpha-{BiI_4}_n]^{n-}$	1.97	-1.3
A9	1,4-MePy ⁺	$[\alpha-{BiI_4}_n]^{n-}$	2.02	-1.3
A10	1-MeQuin ⁺	$[\alpha-{BiI_4}_n]^{n-}$	1.98	-1.4
A11	1-MeisoQuin ⁺	$[\alpha-{BiI_4}_n]^{n-}$	1.94	-1.2
A12	1-EtQuin ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.09	-1.1
A13	1,2,4,6-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.15	-1.2
A14	1-Et-3-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.11	-1.1
A15	3-Br-1-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.07	-1.4
A16	1-Et-2-MePy ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.12	-1.3
A17	N(Et) ₄ ⁺	$[Bi_2I_9]^{3-}$	2.09	-1.4
A18	1,2,6-MePy ⁺	$[\alpha-Bi_4I_{16}]^4$	1.82	-1.3
A19	1-EtDMAP ⁺	$[\alpha-Bi_8I_{28}]^4$	1.79	-1.6
A20	1,2-MePy ⁺	$[{Bi_4I_{14}}_n]^{2n-}$	1.84	-1.2

*Зависимость $E_g(T)$ выходит на плато, TKE_g рассчитан на линейном отрезке

Галогенидные комплексы теллура(IV)

Полибромид-бромотеллулаты(IV)

На момент начала данной работы был описан всего один пример бромотеллулата(IV), в кристаллической структуре которого присутствуют полибромидные фрагменты [1]. Исходя из этого, были поставлены задачи: изучить возможность синтеза полибромид-бромотеллулатов(IV) с использованием бромистоводородной кислоты одновременно в качестве источника галогенидного лиганда и растворителя; изучить влияние строения органического катиона, соль которого используется в реакции, на состав и строение продуктов; охарактеризовать полученные соединения с использованием ключевых физико-химических методов.

Во всех случаях прекурсором для синтеза целевых комплексов являлся оксид теллура(IV), который растворяли при нагревании в НВг. При этом, как и в случае иных галогенометаллатов, в растворе генерируются моноядерные формы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Далее к растворам, содержащим $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и Br_2 , добавляли растворы солей соответствующих органических катионов в НВг. Как правило, образование целевого продукта легко детектируется визуально (бромотеллулаты(IV) обладают светло-оранжевой окраской, в то время как полибромидсодержащие производные – темно-красной).

Полученные соединения принадлежат к трем типам. В кристаллических структурах **B1-B3** и **B8** ($\text{Cat} = \text{PuH}^+$, 4-MePuH^+ , Me_4N^+ и 2-ClPuH^+ соответственно, Тип I) присутствуют октаэдрические моноядерные фрагменты $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, а также мостиковые фрагменты $\{\text{Br}_2\}$, которые образуют зигзагообразные цепочки (рис. 9).

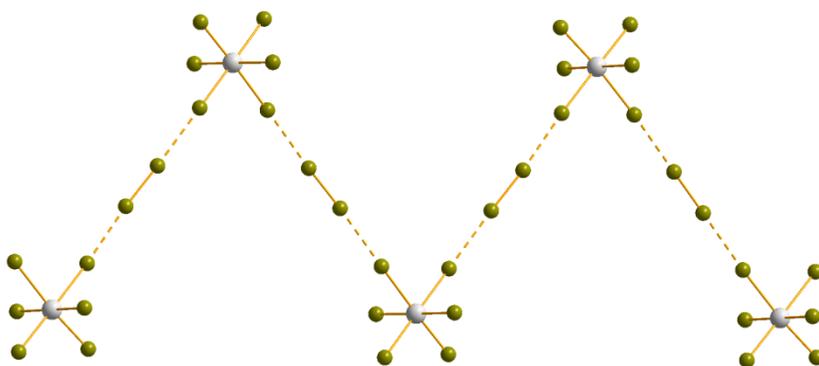


Рис. 9. Структура комплекса $[[\text{TeBr}_6(\text{Br}_2)]_n]^{2n-}$ тип I

В общей сложности нами было получено 8 полибромид-бромотеллуратных комплексов (табл. 2). Во всех случаях «строительными блоками» являются моноядерные фрагменты $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и $\{\text{Br}_2\}$, общая формула **B1-B8** – $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$.

В ходе работы с комплексами, содержащими производные пиридиния в качестве противоиона (**B1, B2, B5, B6** и **B8**) было обнаружено, что данные вещества нестабильны на воздухе вне бромсодержащего маточного раствора и теряют фрагмент $\{\text{Br}_2\}$ при комнатной температуре. Методом РФА показано, что продуктами разложения **B1, B2, B5, B6** и **B8** являются моноядерные бромидные комплексы типа $\text{Cat}_2[\text{TeBr}_6]$. Полибромидные комплексы теллура с производными алкиламмония в качестве противоиона (**B4, B5** и **B7**) стабильны на воздухе вне маточного раствора и могут быть выделены в чистом виде, что позволило выполнить термогравиметрический анализ (ТГА).

Т а б л и ц а 2

Характеризация полибромидных комплексов теллура состава $(\text{Cat})_{2n}\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}_n$

Шифр	Катион\Cat	E_g (ШЗЗ), эВ	ТГА (°С)	Выход (%)
B1	PyH^+	-	-	-
B2	4-MePyH^+	-	-	-
B3	$\text{N}(\text{Me})_4^+$	-	-	-
B4	$\text{N}(\text{Et})_4^+$	1.92	200	48
B5	1-MePy^+	1.86	130	43
B6	2-MePyH^+	-	-	-
B7	$\text{HN}(\text{Me})_3^+$	1.95	110	42
B8	2-ClPyH^+	-	-	-

Полиiodид-бромотеллураты(IV)

На момент начала исследования не было описано ни одного соединения, в составе которого одновременно присутствовали бы полиiodидные и бромотеллуратные фрагменты. Исходя из этого, логичным развитием работы являлась попытка синтеза таких комплексов.

Методология синтеза, примененная нами в данной части работы, в целом аналогична описанной выше: оксид теллура(IV) растворяли в HBr и далее добавляли I_2 и растворы солей соответствующих органических катионов в HBr . В общей сложности было получено семь полиiodид-бромотеллуратов(IV) состава $\text{Cat}_{2n}\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n$. Четыре из них ($\text{Cat} = \text{PyH}^+$, 4-MePyH^+ , 1-MePy^+ , TMA^+ , **C1-C4**) имеют анион зигзагообразного строения и относятся к описанному выше структурному типу I (рис. 10).

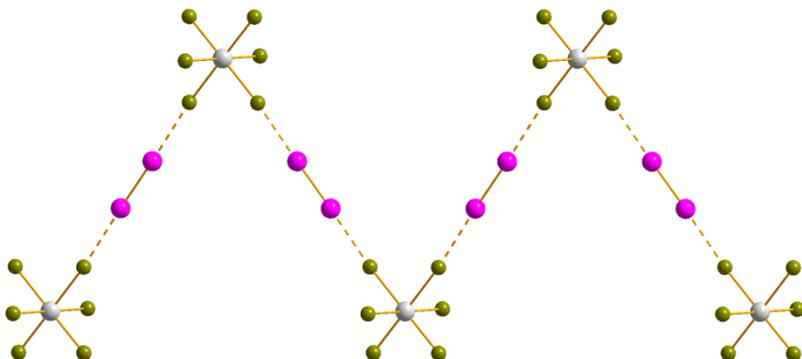


Рис. 10. Структура аниона $[[\{\text{TeBr}_6\}(\text{I}_2)]_n]^{2n-}$ тип I

В отличие от соответствующих полибромид-бромотеллуридов(IV), все без исключения представители серии полииодид-бромотеллуридов(IV) устойчивы после выделения (табл. 3). Следует также отметить, что они могут быть выделены в чистом виде, что позволило выполнить ТГА для полученных соединений. Во всех случаях первый этап потери массы соответствует удалению фрагмента $\{\text{I}_2\}$, однако данный процесс протекает с рядом индивидуальных особенностей и при разной температуре.

Т а б л и ц а 3

Характеризация бромидполииодидных комплексов теллура состава $(\text{Cat})_{2n}\{\{\text{TeBr}_6\}(\text{I}_2)\}_n$

Шифр	Катион\Cat	E_g (ШЗЗ), эВ	ТГА (°С)	Выход (%)
C1	PyH^+	1.45	100	65
C2	4-MePyH ⁺	1.49	105	62
C3	1-MePy ⁺	1.42	125	61
C4	$\text{N}(\text{Me})_4^+$	1.56	200	68
C5	3-MePyH ⁺	1.49	85	68
C6	1-MeDMAP	1.66	85	72
C7	2-MePyH ⁺	1.51	100	66

Максимальную стабильность демонстрирует соединение, содержащее катион тетраметиламмония (C4): потеря массы начинается при температуре 200°С. Данное соединение – единственный полученный нами представитель серии полииодид-бромотеллуридов(IV) с катионами – производными алкиламмония, и примечательна явная аналогия с поведением родственных полибромидсодержащих комплексов.

Бромотеллулаты(IV)

Эксперименты, направленные на получение полибромид-бромотеллуратных комплексов, построенные по общей схеме « $[\text{TeBr}_6]^{2-} + \text{HBr} + \text{Br}_2 + \text{CatBr}_x$ », не всегда приводили к желаемым результатам, т.е. образованию продукта, содержащего полигалогенидные фрагменты. Была выполнена характеристика для серии таких «побочных» продуктов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, во всех случаях продуктами реакции являются бромотеллулаты(IV) с моноядерным анионом состава $\text{Cat}_2[\text{TeBr}_6]$. Дополнительные эксперименты по схеме « $[\text{TeBr}_6]^{2-} + \text{HBr} + \text{CatBr}$ », то есть в отсутствие Br_2 , ведут к аналогичным результатам. Всего было получено 16 соединений данной серии (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Величины E_g бромотеллуратов (IV) при комнатной температуре и значения TKE_g

Шифр	Катион\Cat	E_g (ШЗЗ), эВ	TKE_g мэВ/°С
E1	2-МеPyH	2.13	-1.1
E2	3-МеPyH ⁺	2.13	-1.4
E3	4-МеPyH ⁺	2.13	-1.3
E4	1-EtPy ⁺	2.08	-1.5
E5	2-IPyH ⁺	2.13	-1.1
E6	3-ClPyH ⁺	2.14	-1.4
E7	3-BrPyH ⁺	2.17	-1.2
E8	3-IPyH ⁺	2.14	-1.0
E9	2-Br-5-МеPyH ⁺	2.17	-1.0
E10	3,5-ClPyH ⁺	2.18	-1.2
E11	1,2-МеPy ⁺	2.10	-1.3
E12	1,3-МеPy ⁺	2.17	-1.2
E13	1,4-МеPy ⁺	2.11	-1.6
E14	2,6-МеPyH ⁺	2.19	-1.2
E15	2,4,6-МеPyH ⁺	2.19	-1.0
E16	2-ClPyH ⁺	2.15	-1.3

Несмотря на то, что термохромное поведение отмечалось для ряда галогенидных комплексов теллура, систематически это явление не изучалось. В случае бромотеллуратов(IV) данный эффект был описан только для отдельных примеров. Для изучения термохромных свойств бромотеллуратов(IV) был применен

подход, аналогичный описанному ранее для иодовисмутатов(III). При комнатной температуре спектры диффузного отражения всех образцов **E1-E16** схожи и проявляют четко выраженный край поглощения. Оценка ширины запрещенной зоны привела к близким значениям от 2.08 до 2.19 эВ (табл. 4).

При уменьшении температуры, край поглощения движется в сторону меньших длин волн (рис. 11). Это указывает на увеличение оптической ширины запрещенной зоны (E_g) при уменьшении температуры, типичное для полупроводников [10].

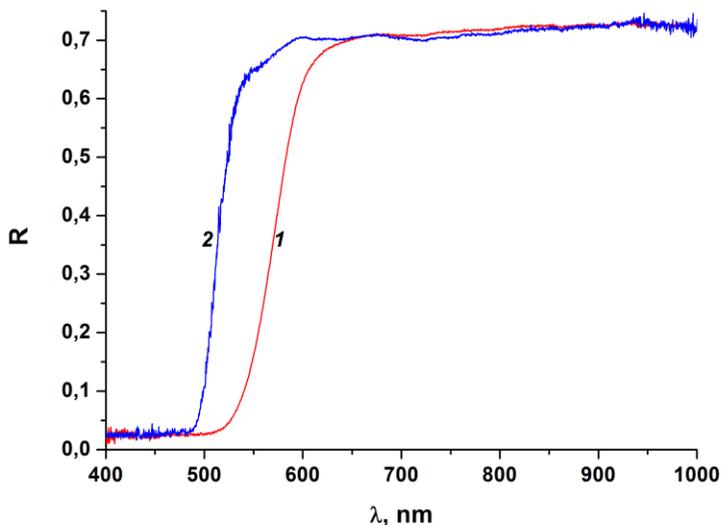


Рис. 11. Спектры диффузного отражения образца **E2** при комнатной температуре (1) и -178°C (2)

Термохромизм изучен для образцов **E1-E16**. Для каждого образца записано около двадцати оптических спектров при разной температуре в интервале от -180 до $+25^{\circ}\text{C}$. При этом установлено, что температурные зависимости ШЗЗ для большинства образцов линейны.

Величины температурных коэффициентов ширины запрещенной зоны (TKE_g) вычислены путем линейной регрессии температурных зависимостей ширины запрещенной зоны (табл. 4). Полученные коэффициенты можно считать показателями «выраженности» термохромизма.

Иодотеллулаты(IV)

Синтез иодотеллуатов проводили в смеси иодоводородной кислоты и ацетонитрила в присутствии органического противоиона по схеме « $\text{TeO}_2 + \text{HI} + \text{CatI}$ ». В большинстве случаев были получены моноядерные комплексы $\text{Cat}_2[\text{TeI}_6]$. Однако в случае 3-метилпиридиния был получен комплекс **F1**, в структуре которого присутствуют как моноядерные фрагменты $\{\text{TeI}_6\}$, так и биядерные фрагменты $\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}$ (рис. 14). Длины связей Bi-I во фрагменте $\{\text{TeI}_6\}$ составляют 2.942-2.945 Å, $\text{Bi-I}_{\text{экв}}$ во фрагменте $\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}$ – 2.802-2.815 Å; $\text{Bi-I}_{\text{акс}}$ – 2.926-2.955; $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ – 3.116-3.171 Å. Расстояние $\text{I}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_{\text{терм}}$ между фрагментами $\{\text{TeI}_6\}$ и $\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}$ составляет 3.866-3.889 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух атомов иода.

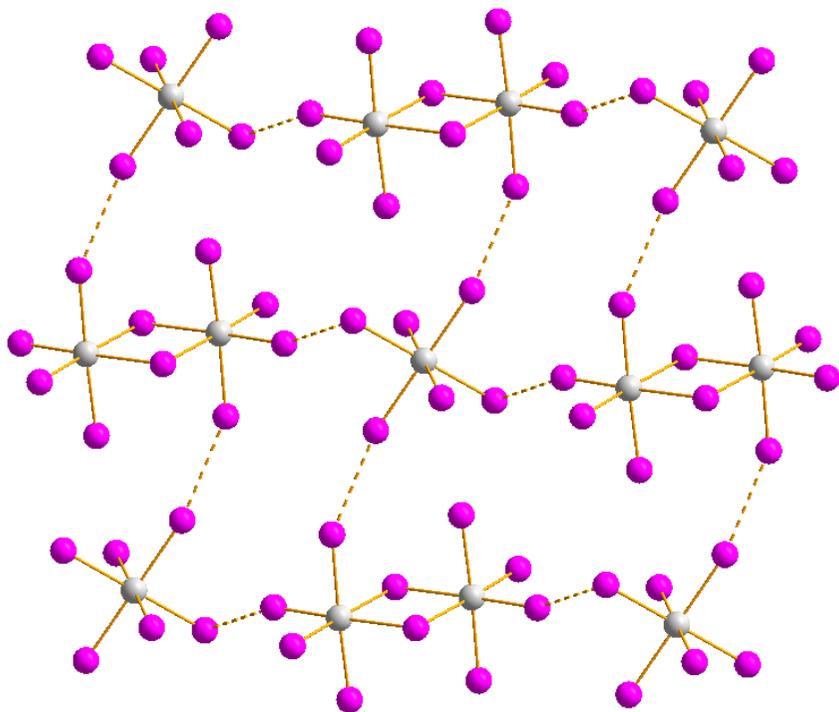


Рис. 12. Взаимодействия $\text{I} \cdots \text{I}$ в структуре **F1**

В аналогичных условиях для ряда органических катионов были получены иодидные комплексы теллура **F2-F10** состава $\text{Cat}_2[\text{TeI}_6]$ (табл. 5). В зависимости от органического катиона октаэдр $\{\text{TeI}_6\}$ претерпевает искажение.

Иодидные комплексы теллура

Шифр	Катион\Cat	Анион	E_g (ШЗЗ), эВ
F1	3-МеРyН ⁺	[TeI ₆][Te ₂ I ₁₀] ⁴⁺	1.39
F2	1-МеРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.30
F3	4-МеРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.57
F4	2-МеРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.42
F5	1,4-МеРy ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.37
F6	2,6-МеРy ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.50
F7	2-ClРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.34
F8	2-BrРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.38
F9	3-BrРyН ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.51
F10	1-Et-3-МеРy ⁺	[TeI ₆] ²⁻	1.51

Все комплексы теллура **F1-F10** стабильны на воздухе и выделены в чистом виде, для всех образцов оценена ширина запрещенной зоны (табл. 5).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза серии новых иодовисмутатных комплексов с анионами различного строения, в том числе соединений, содержащих два ранее неизвестных структурных типа – одномерный полимер $[\beta\text{-}\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$ и двухмерный полимер $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$. Показано, что при получении иодовисмутатов(III) в органических растворителях на состав продуктов оказывает влияние как строение противоиона, так и соотношение реагентов. Показано, что при соотношении Cat/I BiI₃ равному 3:2, как правило, образуются комплексы состава Cat₃[Bi₂I₉].

2. Синтезировано 8 новых полибромид-бромотеллуратных комплексов Cat₂{[TeBr₆](Br₂)}, принадлежащих к 3 различным структурным типам. Комплексы, содержащие катионы – производные пиридиния, менее стабильны по сравнению с алкиламмонийными катионами.

3. Получено 7 полииодид-бромотеллуратных комплексов состава Cat₂{[TeBr₆](I₂)}. Показано, что термическая стабильность полигалогенидных комплексов теллура при замене мостикового фрагмента {Br₂} на {I₂} увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

4. Показано, что природа катиона в общем случае не оказывает влияния на термохромные свойства иодовисмутатов(III) и бромотеллуратов(IV). Ключевым фактором, определяющим оптические свойства, является отношение Bi/I или Te/Br, соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. One-dimensional polymeric polybromotellurates(IV): Structural and theoretical insights into halogen···halogen contacts // *CrystEngComm*. 2017. V. 19. N 39. P. 5934-5939.
2. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. 1D and 2D Polybromotellurates(IV): Structural Studies and Thermal Stability // *Eur. J. Inorg. Chem.* Wiley-Blackwell. 2018. V. 2018. N 27. P. 3264-3269.
3. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromotellurates(IV) with pyridinium-type cations: structures and thermal stability // *Polyhedron*. 2018. V. 151. N 4. P. 498-502.
4. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S.Y., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. Polymeric iodobismuthates $\{[Bi_3I_{10}]\}$ and $\{[BiI_4]\}$ with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. N 11. P. 5957-5966
5. Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Thermochromism of bromotellurates (IV): experimental insights // *New J. Chem*. 2019. V. 43. N 9. P. 3927-3930.
6. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N. Bismuth(III) iodide complexes: synthesis and physical properties // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Нижний Новгород, 2017. С. 139.
7. Usoltsev A.N., Adonin S.A. Halide complexes of bismuth and tellurium: synthesis, and properties // VIII Conference of Young Scientists in General and Inorganic Chemistry: Тез. докл. Moscow. 2018. С. 84.
8. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N. Hybrid organo-inorganic materials based on tellurium and bismuth halides // *Current Topics in organic chemistry* 2018. Sheregesh. 2018. С. 179.
9. Usoltsev A.N. Halide complexes of tellurium and bismuth: synthesis and properties // *InorgChem* 2018. Astrakhan. 2018. С. 93.
10. Usoltsev A.N. Halide complexes of tellurium and bismuth: synthesis, structural features and physical properties // 43rd International Conference on Coordination Chemistry. Sendai (Japan). 2018. С. 350.

Список цитируемой литературы:

- [1]. Hauge S., Maroy K., Persson O., Garcia F., Barre L., Hammerich O., Sotofte I., Langstrom B. Synthesis and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of Hexabromotellurate(IV), $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{TeBr}_6]$ // *Acta Chem. Scand.* 1998. V. 52 P. 445-449.
- [2]. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. A novel polybromide complex of bismuth – $(\text{Et}_4\text{N})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$: synthesis and structural features // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. N 1. P. 39-40.
- [3]. Hauge S., Maroy K., Eloranta J.A., Sandstrom J., Sohár P., Sillanpaa R., Homsí M.N., Kuske F.K.H., Haugg M., Trabesinger-Ruf N., Weinhold E.G. Syntheses and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of Hexachlorotellurate(IV), $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{TeCl}_6]$, catena-poly[(Di-mu-chlorobis{tetrachlorotellurate(IV)})-mu-bromine], $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{2n}[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}\text{-Br}_2]_n$ and Di-mu-chlorobistetrachlorotellurat // *Acta Chem. Scand.* 1996. V. 50. P. 1095-1101.
- [4]. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 367. P.1-17
- [5]. Yelovik N.A., Mironov A.V., Bykov M.A., Kuznetsov A.N., Grigorieva A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Iodobismuthates Containing One-Dimensional BiI^{4-} Anions as Prospective Light-Harvesting Materials: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Optical Properties // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. N 9. P. 4132-4140.
- [6]. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1-21.
- [7]. Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers: The Templating Influence of the Organic Cation Layer // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. N 26. P. 6107-6113.
- [8]. Komatsu T., Kaifu Y. Optical Properties of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals. I Interband Transitions // *J. Phys. Soc. Japan.* 1976. V. 40. N 4. P. 1062-1068.
- [9]. Gagor A., Weclawik M., Bondzior B., Jakubas R. Periodic and incommensurately modulated phases in a (2-methylimidazolium)-tetraiodobismuthate(III) thermochromic organic-inorganic hybrid // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. N 17. P. 3286–3296.
- [10]. Passler R. Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors // *Phys. status solidi.* 1997. V. 200. N 1. P. 155-172.

УСОЛЬЦЕВ Андрей Николаевич

**ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА:
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “TimesNewRoman”

Подписано к печати и в свет 15.03.2019.

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ №71

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090