

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ГАЛИЕВ Руслан Ринатович

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Артемкина Софья Борисовна

Новосибирск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Особенности химии ванадия	11
1.1.1. Кислородные соединения ванадия	11
1.1.2. Халькогениды ванадия	12
1.1.3. Галогениды ванадия	14
1.2. Халькогалогениды металлов IV, V групп	15
1.2.1. Халькогалогениды с цепочечными фрагментами $[MQ_n]$	17
1.2.2. Молекулярные халькогалогениды с нейтральными лигандами	27
1.2.3. Халькогалогениды с треугольным M_3 ядром	30
1.2.4. Тетраядерные халькогалогениды с фрагментами $M_4OQ_nHal_m$ и $M_4Q_9Hal_n$..	33
1.2.5. Шестиядерные халькогалогениды	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
2.1. Материалы и методы	44
2.1.1. Исходные реагенты	44
2.1.2. Методы анализа и приборы	44
2.2. Синтез халькогалогенидов ванадия	48
2.2.1. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (соединение 1)	48
2.2.2. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение 2)	49
2.2.3. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (соединение 3)	49
2.2.4. Синтез $[V_4OSe_8I_5]_{\infty}$ (соединение 4)	50
2.2.5. Синтез $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение 5) и $[VSe_4]_{3,2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение 6)	51
2.2.6. Синтез $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (соединение 7)	53
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	55
3.1. Синтез селенойодидов ванадия	55
3.1.1. ДТА-исследования	55
3.1.2. Получение молекулярных селенойодидов ванадия	59

3.1.3. Получение цепочечных и гибридных селеноидов ванадия	64
3.2. Структуры селеноидов ванадия	67
3.2.1. Строение молекулярных селеноидов ванадия.....	67
3.2.2. Строение цепочечных и гибридных селеноидов ванадия	74
3.2.3. Нетривиальное ложное решение – $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$	83
3.3. Характеризация селеноидов ванадия.....	85
3.3.1. Первичная характеризация методами ТГА и колебательной спектроскопии	85
3.3.2. Зарядовые состояния атомов ванадия	92
3.3.3. Магнитометрия и электрофизические свойства.....	94
3.3.4. Реакционная способность соединений с комплексом $[V_4OSe_8I_6]$	101
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	103
БЛАГОДАРНОСТИ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ЭПР-спектроскопия – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

ХГПМ – халькогалогениды переходных металлов

РФЭС-спектроскопия – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

EDX-анализ (Energy dispersive X-ray) – энергодисперсионный анализ

XRPD (X-ray powder diffraction) – рентгеновская порошковая дифрактометрия

РФА – рентгенофазовый анализ

DFT-расчёт (Density functional theory) – расчёт с использованием теории функционала плотности

ИСП-АЭС (ICP-AES) – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ZFC (Zero Field Cooling) – магнитометрические исследования при нагревании образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле

FC (Field Cooling) – магнитометрические исследования при охлаждении образца в фиксированном магнитном поле

DOS (Density Of States) – плотность состояний, то есть число энергетических уровней в единичном интервале энергий на единицу объёма/площади

EtOH – этиловый спирт, C_2H_5OH

MeCN – ацетонитрил, CH_3CN

NMP – N-метилпирролидон, C_5H_9NO

DMF – диметилформамид, $(CH_3)_2NCH$

dmp – 3,5-диметилпиразол, $C_5H_8N_2$

thiram – тетраметилтиурамдисульфид, $C_6H_{12}N_2S_4$

tht – тетрагидротиофен

bipy – бипиридин

thiox – 1,4-тиоксан

phen – 1,10-фенантролин

en – этилендиамин

Ox – оксалат, $C_2O_4^{2-}$

OAc – ацетат, CH_3COO^-

4-tBu-py – 4-третбутилпиридин

atrz - транс-4,4'-азо-1,2,4-триазол

LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) – химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская)

ЩМ – щелочные металлы

ПМ – переходный металл

РЗМ – редкоземельный металл

ДТА – дифференциальный термический анализ

pH – водородный показатель, $-\lg([\text{H}^+])$

КЧ – координационное число

Пр. гр. – пространственная группа

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

t₁, t₂, t₃ – время нагрева, время выдержки при температуре синтеза и время охлаждения

вдВ контакты – ван дер Ваальсовы контакты

ФМ фаза – ферромагнитная фаза

АФ фаза – антиферромагнитная фаза

СПМ поведение – суперпарамагнитное поведение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Халькогалогенидами переходных металлов (далее ХГПМ) называют соединения типа ПМ-Q-Hal (ПМ = переходный металл, Q = S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I), в которых с атомом металла одновременно образуют связь атомы халькогена и галогена. ХГПМ представляют собой класс координационных соединений ряда переходных металлов и разных сочетаний халькоген-галоген. Свойство атомов халькогенов и галогенов координироваться различными способами и, в том числе выступать в качестве мостиковых лигандов, приводит к значительному разнообразию способов образования полиядерных фрагментов в структурах и к образованию координационных массивов с размерностями от 0D до 3D. Богатая структурная химия ХГПМ позволяет ожидать разнообразие свойств таких соединений и, как следствие, вызывает интерес к их изучению. При этом ХГПМ характеризуются большой неоднородностью по количеству полученных соединений в зависимости от ПМ. В своей работе мы делали упор на малоизученные халькогалогениды ванадия. Свойство ванадия к образованию соединений в различных степенях окисления, в том числе смешанновалентных соединений, делает халькогалогениды ванадия интересными с точки зрения изучения свойств: условий синтеза, строения, электрофизических и магнитных свойств.

Степень разработанности темы исследования

К моменту начала работы над диссертацией, ХГПМ уже известны порядка сотни лет. За это время были получены халькогалогениды для широкого ряда переходных металлов (ПМ = W, Mo, Re, Nb, Ta, Ti, V, Ag, Pd, PЗМ и другие). Для некоторых металлов были получены десятки соединений, а их свойства и структуры были детально исследованы и описаны в соответствующих статьях, в том числе обзорных. В 2005-ом году была опубликована серия работ об $V_4S_9Br_4$, и с тех пор в литературе не было описано ни одного нового халькогалогенида ванадия. Нашу работу можно считать продолжением этих исследований по получению новых халькогалогенидов ванадия и исследованию их свойств. В то же время, химия Nb и Ta, соседей V по группе, существенно более разработана, и получены моно-, би-, трёх-, тетра- и шестиядерные соединения с размерностями координационного массива от 0D до 3D.

Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы является поиск новых халькогалогенидов ванадия, исследование их свойств, таких как строение, электрофизические и магнитные свойства.

Для достижения поставленной цели мы сформулировали **следующие задачи**:

1. Поиск условий образования селенойодидов ванадия и их синтез.
2. Изучение кристаллических структур полученных соединений.
3. Исследование свойств полученных соединений

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы было получено 7 новых селенойодидов ванадия различной размерности. Среди них было 3 соединения молекулярного строения состава $[V_4OSe_8I_6] \cdot X_n$ ($X = I_2$, 3,5-диметилпиразол, $n = 1$ или 2), два соединения цепочечного строения – $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ и $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ и два соединения «гибридного» строения, содержащие в своём составе как молекулярный комплекс, так и цепочку – $[VSe_4]_x[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ ($x = 4, 3.2$). Все соединения были охарактеризованы с помощью монокристаллического РСА и ряда других физико-химических методов. Для соединений $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ и $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ были изучены магнитные свойства. Для соединения $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ были исследованы электрофизические свойства. Стабильность соединений оценена из данных ТГА и квантово-химических расчётов. Впервые в составе соединения был обнаружен цепочечный фрагмент $\{VSe_4\}$, который является новым в химии ванадия, хоть и давно известен для Nb и Ta. В системе V-O-Se-I получены молекулярное и цепочечное соединения на основе комплекса $[V_4OSe_8I_6]$ и найдены условия перехода молекулярного соединения в цепочечное.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены фундаментальные данные об условиях образования оксоселенойодидов ванадия. Установлены кристаллические структуры для полученных соединений. Впервые показано, что в интервале температур 220-300°C образуются селенойодиды ванадия на основе O-центрированного четырехъядерного фрагмента V_4O . Среди них соединения как с молекулярной, так и цепочечной структурами. С помощью DFT-расчетов показана термодинамическая стабильность полученных комплексов. Впервые показано образование бесконечной цепи $[VSe_4]_\infty$ в составе сложного соединения. Изучены магнитные свойства некоторых представителей O-центрированных селенойодидов ванадия; путём измерения электрического сопротивления для одного соединения определена величина полупроводниковой щели.

Полученные данные о целой серии оксоселенойодидов ванадия, а также информация об условиях их синтеза, позволяет допускать существование других, ещё не открытых, халькогалогенидов ванадия, для которых оптимальная температура образования располагается в более низкой температурной области. Полученные данные по магнитным и

электрофизическим свойствам соединений позволяют рассматривать их как интересные для дальнейшего изучения в рамках получения новых магнитных материалов.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает поиск условий образования новых халькогалогенидов ванадия, их синтез и характеризацию. Для поиска условий образования применялся метод ДТА, который позволял определять интервал температур, при котором возможно образование новых химических соединений в системах V-Q-Hal. В качестве основного синтетического метода был выбран ампульный синтез, который хорошо себя зарекомендовал в более ранних работах по ХГПМ и позволял использовать повышенные температуры и различные газовые среды. Это стало ключевым подходом в данной работе и позволило получать новые соединения с высокими выходами и чистотой. Для подтверждения химической чистоты и однофазности полученных соединений применялся метод рентгеновской порошковой дифрактометрии в сочетании с энерго-дисперсионным анализом и другими методами анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза новых халькогалогенидов ванадия;
2. Структурные данные и модели структур новых халькогалогенидов ванадия;
3. Результаты характеризации всех полученных соединений рядом физико-химических методов, включая порошковые дифрактограммы, ИК-, КР-, РФЭС-, ЭПР-спектры, термограммы и результаты их обработки;
4. Результаты исследований магнитных и электрофизических свойств полученных соединений;

Личный вклад автора

При участии автора были поставлены цели и задачи исследования и проведён анализ имеющихся литературных данных по теме. Непосредственно автором были проведены работы по поиску и получению новых халькогалогенидов ванадия, оптимизированы методики синтеза и очистки веществ, подготовлены образцы для исследования рядом физических методов, включая порошковую дифрактометрию, монокристалльный РСА и другие. Автором проведена первичная характеризация веществ с использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии и анализ полученных результатов, а также проведены работы по квантово-химическому расчёту энергий образования веществ. При участии автора выполнена расшифровка некоторых структур на основе данных РСА и обсуждались результаты магнитометрических исследований, а также данных, полученных в результате других

исследований. Автор принимал активное участие в подготовке тезисов и презентаций к конференциям, написании статей по теме работы. Квантово-химический расчёт для фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$ был выполнен к.х.н. Гайфулиным Я.М. Квантово-химические расчёты с применением программного пакета CP2K и BAND2022 были выполнены к.х.н. Хисамовым Р. М. и д.ф.-м.н. Козловой С. Г. соответственно. Магнитометрические исследования проводил к.ф.-м.н. Лавров А. Н., измерения проводимости с таблетки выполнил к.т.н. Кузнецов В. А., запись и деконволюцию РФЭС-спектров проводил к.ф.-м.н. Асанов И. П. Решение структур и уточнение на основе данных монокристалльного РСА сделал к.х.н. Комаров В. Ю. Запись и обработку ЭПР-спектров проводил д.ф.-м.н. Надолинный В. А.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом говорит их публикация в рецензируемых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Апробация результатов

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

1. Международная студенческая конференция 2020 (МНСК 2020). 10-17 апреля 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 58;
2. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». 10-27 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 633;
3. Международная студенческая конференция 2021 (МНСК 2021). 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. С. 54;

4. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2021. 6-10 сентября 2021 г. – Санкт-Петербург, 2021, С. 211;
5. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 27 – 30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 47;
6. IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». 4 – 7 октября 2022 г. – Нижний Новгород, 2022, С. 129;
7. XV-го Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» ТиМ-2023. 3 – 7 июля 2023 г. – Новосибирск, 2023, С. 77;

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в Web of Science и Scopus. Материалы по теме работы представлены на российских и международных конференциях и опубликованы тезисы 7 докладов.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 70 рисунков, 8 таблиц и 37 приложений. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (137 наименований) и приложений. Работа выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана грантом РФФИ № 21-13-00274 «Синтез, строение и свойства новых полиядерных халько- и оксохалькогалогенидов переходных металлов 4 и 5 групп».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности химии ванадия

В периодической таблице ванадий располагается в четвертом периоде и пятой группе. Его соседями по группе являются ниобий и тантал. Одной из характерных черт ванадия является богатство окрасок, которые проявляют его соединения в различных степенях окисления, поэтому его называли в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис. Он был открыт в 1801 г. мексиканским минералогом А. М. дель Рио. Ванадий имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ и для него известны соединения во всех степенях окисления от -3 до +5 включительно [1]. Ванадий – это типичный переходный металл и для него более характерны положительные степени окисления, в первую очередь, степени окисления от +3 до +5. Помимо этого, ванадий относят к группе А по Пирсону, то есть в соединениях он склонен к образованию связей с жесткими основаниями Льюиса [2]. В природе присутствует в виде двух изотопов ^{50}V и ^{51}V , последний является основным. Металлический ванадий и некоторые его соединения благодаря своим выдающимся механическим свойствам широко применяются в металлургии, также известно и о значительной роли ванадия в качестве макро- и микроэлемента в живых организмах [1]. V_2O_5 применяется в химической промышленности как катализатор реакций окисления [3,4]. Химия ванадия очень хорошо изучена как в случае бинарных соединений: галогенидов, халькогенидов, оксидов и сходных соединений, так и в случае комплексных соединений со сложными органическими лигандами. В рамках данного раздела мы затронем некоторые разделы из химии бинарных соединений ванадия, которые позволят нам получить примерное понимание его химического поведения в родственных халькогалогенидах системах и их области применения.

1.1.1. Кислородные соединения ванадия

Для ванадия характерна высокая оксофильность, и поэтому наиболее богатой и хорошо изученной является химия его кислородных соединений. Известны и структурно охарактеризованы все основные оксиды от VO до V_2O_5 . Все эти соединения обладают хорошей термической и химической устойчивостью. Высший оксид V_2O_5 является слабым окислителем. Помимо стехиометрических соединений имеется масса оксидов переменного состава, из-за чего фазовая диаграмма V-O имеет весьма сложный вид. Оксиды низковалентного ванадия проявляют в первую очередь основные свойства, в то время как оксиды ванадия в высших степенях окисления тяготеют к кислотным [1]. Оксиды ванадия +3, +4 и +5 амфотерны и способны реагировать как с щелочами, с образованием ванадатов, так и с кислотами, давая оксосоли. Способность к образованию оксосолей, в первую очередь ванадила VO^{2+} и ванадина

VO_2^+ , является одной из наиболее характерных особенностей ванадия. Об устойчивости этих соединений говорит то, что сульфат ванадила является коммерчески доступным реактивом и продаётся в виде кристаллогидратов составов $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющих ярко синюю окраску. Помимо прочего получены оксиды ванадия со смешанными степенями окисления. Большое структурное многообразие оксидов приводит к разнообразию свойств, которые позволяют применять их в самых разных областях, начиная от катализа и заканчивая материалами с интересными магнитными, оптическими и электронными свойствами [5].

Благодаря амфотерной природе некоторых оксидов ванадия, при действии на них растворов щелочей и кислот, можно наблюдать образование окрашенных растворов, при этом окраска раствора зависит от pH [2]. Это связано с образованием полимерных частиц сложного строения и состава, которые называют изополиванадатами и которые имеют анионную природу. В изополиванадатах структурные блоки на основе ванадия и кислорода объединяются в большие полимерные частицы через мостиковые атомы кислорода. В химии изополиванадатов основными структурными блоками являются октаэдрические фрагменты $[\text{VO}_6]$, тетраэдрические $[\text{VO}_4]$ и пирамидальные $[\text{VO}_5]$ (Рисунок 1) [2,6]. Изополиванадаты традиционно получают растворным синтезом, путём добавления кислот или щелочей к раствору, содержащему оксованадиевые частицы, например, раствору NH_4VO_3 , что приводит к самосборке полимерных частиц [7]. Широко применяется сольвотермальный синтез, при котором происходит нагрев реакционной смеси сверх температуры кипения растворителя в герметичном сосуде – автоклаве, бомбе. Также получены изогетерополиванадаты, где в структуру дополнительно включается атом другого элемента, например P, As или Sb [2,8]. Говоря о возможных применениях таких соединений, обычно упоминают использование их при создании лекарств, равно как в катализе и при создании магнитных и иных материалов [9].

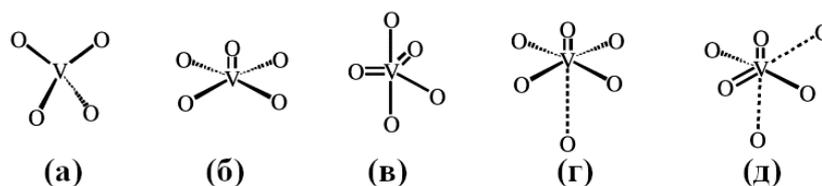


Рисунок 1. Структурные фрагменты в кислородных соединениях ванадия: (а) – тетраэдр, (б) – квадратная пирамида, (в) – тригональная бипирамида, (г) и (д) – искажённый октаэдр.

Рисунок взят из [6]

1.1.2. Халькогениды ванадия

Одним из важнейших ванадий-содержащих минералов является патронит, которому соответствует состав VS_4 , что указывает на важность этого раздела в рамках разговора о химии

ванадия. Бинарные халькогениды были получены для всех $Q = S, Se, Te$ [2]. Наиболее удобным методом получения является ампульный синтез при высоких температурах, порядка 800°C , из простых веществ. Фазовая диаграмма систем $V-Q$ имеет весьма сложный вид, и на ней представлено множество соединений составом от VQ вплоть до V_2Q_9 в зависимости от халькогена. Существуют и более бедные по халькогену соединения, например V_3S . Халькогениды сильно отличаются по структурам от оксидов, для них характерно образование протяжённых структур: слоёв, цепей. Большой акцент в изучении халькогенидов ванадия сделан на сульфидах. Только в системе $V-S$ найдено около 20 фаз [1]. Особый интерес связан с кластерами на основе $V-S$, и в 2001 году был опубликован соответствующий обзор [10]. Получены кластеры с нуклеарностью от 2 до 6, равно как и мононуклеарные комплексы. Структуры кластерных ядер некоторых из описанных соединений представлены на Рисунке 2.

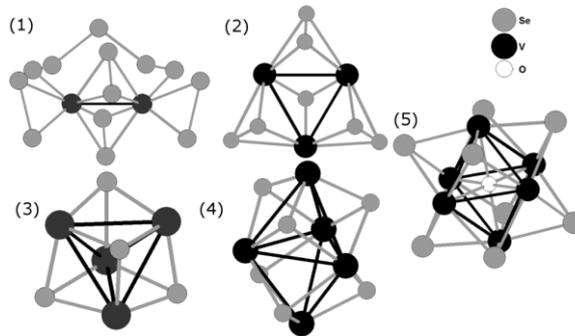


Рисунок 2. (1) – структура ядра $[V_2Se_{13}]^{2-}$ в комплексе $(NEt_4)_2[V_2Se_{13}]$, (2) – структура ядра $[V_3S_7]^+$ в комплексе $[V_3S_7(bpy)_3]PF_6 \cdot 2MeCN$, (3) – структура ядра V_4S_4 в комплексе $(MeCp)_4V_4S_4$, (4) – структура ядра V_5S_6 в комплексе $(MeCp)_5V_5S_6$, (5) – структура ядра V_6Se_8O в комплексе $[V_6Se_8O(PMe_3)_6]$. Все прочие лиганды опущены для ясности.

Пристальное внимание в последнее время приковано к применению халькогенидов ванадия в устройствах для хранения энергии. Благодаря своей структуре эти соединения способны к обратимой интеркаляции-деинтеркаляции ионов ЩМ, в частности Na , что позволяет их использовать в натрий-ионных аккумуляторах в качестве электродов [11]. К преимуществам таких материалов относят высокую емкость и хорошую долговечность вследствие высокой обратимости окислительно-восстановительных процессов при использовании таких электродов. Для халькогенидов ванадия характерно богатство степеней окисления, из-за которого могут реализовываться ступенчатые процессы окисления-восстановления, а также богатство структур, что позволяет подбирать под нужную задачу соответствующий ей халькогенид [12]. Отдельно выделяют сульфиды VS_2 и VS_4 . VS_2 – это типичный дихалькогенид с слоистой структурой, похожей на MoS_2 , в то время как VS_4 имеет цепочечную структуру (Рисунок 3) [12]. Эти материалы привлекательны с точки зрения

создания наноматериалов с заданной морфологией для использования в суперконденсаторах, аккумуляторах с разными типами интеркалированных ЦМ и реакциях получения водорода (HER) [12].

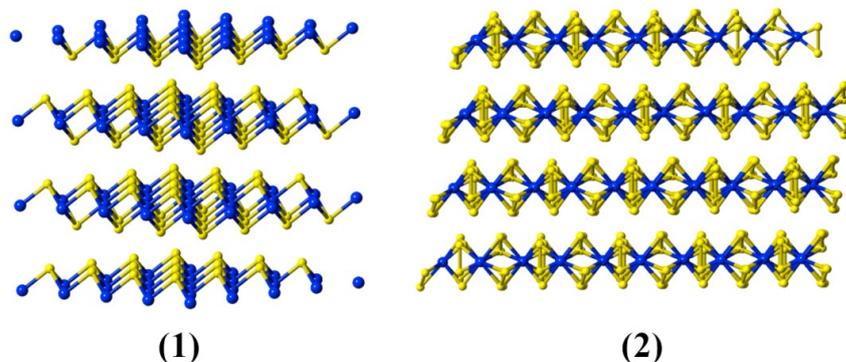


Рисунок 3. (1) – структура 2D VS_2 , (2) – структура 1D VS_4 . Жёлтым цветом обозначены атомы S, синим – V. Рисунок взят из [11]

Среди известных халькогенидов ванадия наиболее насыщенным по халькогену является селенид V_2Se_9 . Его получают при температуре от 300°C до 340°C синтезом из простых веществ, и он устойчив до 400°C , после чего разлагается с образованием VSe_2 . Этот селенид имеет интересную структуру (Рисунок 4), похожую на VS_4 . В нём атомы ванадия располагаются в окружении из мостиковых диселенидных групп, образуя бесконечную цепочку, но вместо двух диселенидных групп, через одно звенья цепи соединяются фрагментами Se_5 . [13]

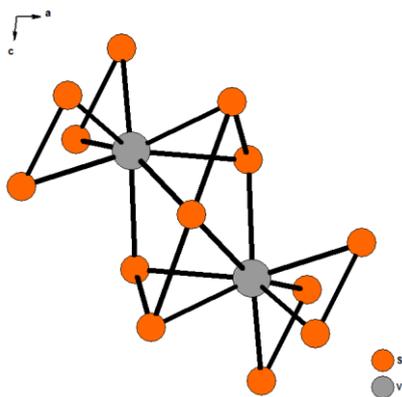


Рисунок 4. Структура фрагмента цепи V_2Se_9 .

1.1.3. Галогениды ванадия

Бинарные галогениды ванадия получены для всех галогенов $X = F, Br, Cl, I$. Наиболее типичная степень окисления ванадия зависит от галогена и меняется от +2 до +5. Высшим галогенидом является VF_5 , другие галогены образуют максимум VX_4 . В твёрдом теле фториды

ванадия имеют полимерную структуру. Ванадий в таких соединениях имеет КЧ = 6 и находится в октаэдрическом окружении атомов фтора. Для всех галогенов получен тригалогенид VX_3 и дигалогенид VX_2 . Низшие хлориды, бромиды и иодиды ванадия имеют слоистую структуру типа CdI_2 . Многие из галогенидов весьма неустойчивы по отношению к воде и быстро гидролизуются, и в твёрдом виде они зачастую ярко окрашены. Большинство галогенидов можно синтезировать напрямую ампульным методом из простых веществ при высоких температурах [1,2]. На пересечении химии оксидов и галогенидов стоят оксогалогениды ванадия. Среди этих соединений была получена серия оксогалогенидов ванадия с катионами VO^+ , VO^{2+} , VO^{3+} , VO_2^+ . Из-за склонности к гидролизу многих галогенидов и оксогалогенидов ванадия эти соединения изучены гораздо менее детально, чем халькогениды и оксиды, несмотря на их интересные свойства. Так, например, в недавнем обзоре указывалось, что галогениды ванадила VOX_2 обладают сегнетоэлектрическими свойствами и привлекательны для использования в сенсорах и устройствах фотовольтаики [14].

1.2. Халькогалогениды металлов IV, V групп

Соединения типа M-Q-Hal (M = переходный металл, Q = S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I), в которых с атомом металла одновременно образуют связь атомы галогена и халькогена, в литературе принято называть халькогалогенидами переходных металлов, сокращённо ХГПМ [15]. При этом галоген и халькоген должны быть в степенях окисления -1 или -2 соответственно, то есть выступать в качестве халькогенидных или галогенидных групп. Координация галогенидных и халькогенидных лигандов является необходимым требованием, но это не мешает относить к халькогалогенидам соединения, содержащие в своём составе дополнительно другие фрагменты, в том числе кислород, органические лиганды и различные сольватные молекулы. ХГПМ стоят на пересечении между галогенидами и халькогенидами, из-за чего в определённой степени родственны им. Свойство атомов халькогенов и галогенов координироваться различными способами и выступать в качестве мостиковых, приводит к значительному разнообразию способов связывания фрагментов в структурах халькогалогенидов. Благодаря различным способам координации лигандов, большому числу возможных сочетаний металл-халькоген-галоген эти соединения демонстрируют самые различные структуры, некоторые примеры которых представлены на Рисунке 5. Известны как мооядерные, так и полиядерные халькогалогениды с нуклеарностью от 2 до 6 с размерностями координационных массивов от 0D до 3D. Описаны примеры кластерных халькогалогенидов со связью M-M. Благодаря огромному разнообразию составов, структур и связностей, ХГПМ могут обладать самыми различными интересными свойствами – люминесцентными,

оптическими, каталитическими и иными [16–18]. Этому большому классу соединений было посвящено несколько обзорных статей [15,19–24]. При всём этом изученность халькогалогенидов различается от металла к металлу. В случае хорошо изученных Re и Nb описаны десятки соединений, в то время как для ванадия всего лишь два: $VSeCl$ [25] и $V_4S_9Br_4$ [26]. Ti, V, Nb, Ta являются ближайшими соседями по группе и периоду, поэтому можно ожидать, что с точки зрения структур образующихся халькогалогенидов они будут схожи между собой. Так для V, Ta и Ti в литературе описаны тетраэдрные халькогалогениды с ядром M_4Q аналогичного строения. В свою очередь, для Ti, Nb и Ta, но не V, также получены тетраэдрные халькогалогениды с ядром M_4O аналогичного строения. В рамках данного раздела литературного обзора мы обсудим структуры, синтез и свойства халькогалогенидов Ti и металлов 5 группы.

С точки зрения структур халькогалогениды Ti и металлов 5 группы представлены несколькими типами соединений: с цепочечными фрагментами $[MQ_n]$, молекулярными халькогалогенидами с нейтральными P-, O-, N-лигандами, халькогалогенидами с треугольными M_3 кластерными ядрами, халькогалогенидами с тетраэдрными комплексами $M_4OQ_nHal_m$ или $M_4Q_9Hal_n$ и шестиядерными халькогалогенидами. Эти классы разительно отличаются друг от друга по структурам и свойствам, поэтому имеет смысл разделить их обсуждение на отдельные главы. И начнём обсуждение с халькогалогенидов с цепями $[MQ_n]$.

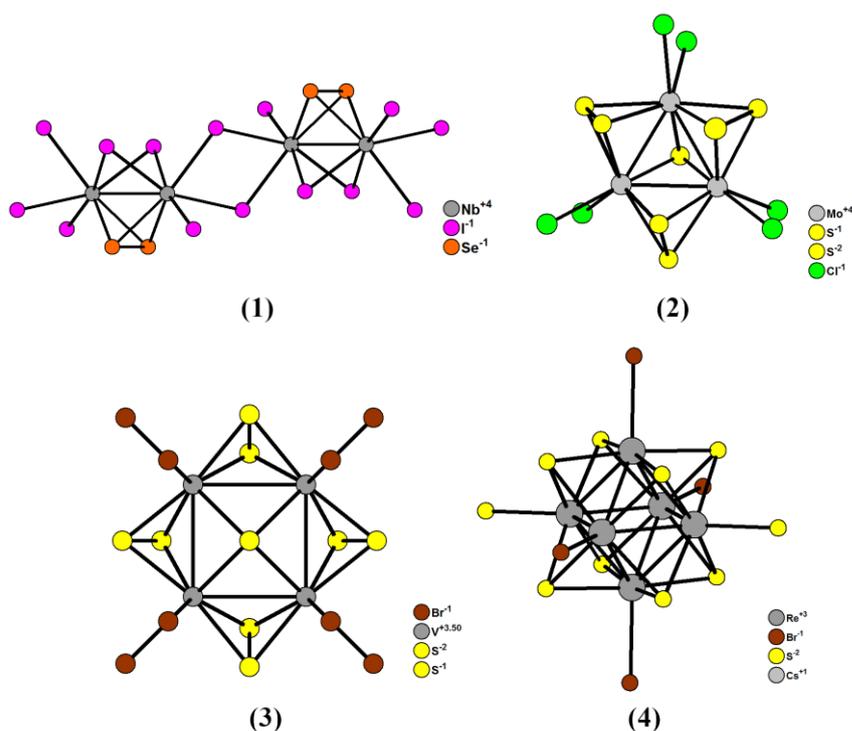


Рисунок 5. (1) – структура $Nb_2Se_2I_6$, (2) – структура $Mo_3S_7Cl_4$, (3) – структура $V_4S_9Br_4$, (4) – структура $Cs_2[Re_6S_8Br_4]$.

1.2.1. Халькогалогениды с цепочечными фрагментами [MQ_n]

Для металлов пятой группы образование соединений с цепочечными фрагментами [MQ_n] является типичным, что демонстрируется, в частности, на примере бинарных халькогенидов (VS₄, NbSe₄, TaTe₄ и другие), однако в структуру таких соединений дополнительно может включаться атом галогена. При этом Hal может либо включаться в состав самой цепочки, давая соединения типа MQ_xHal_y [27,28,37,29–36] (тип 1) с мостиковыми фрагментами μ₂-(Q₂), μ₂-Hal и более сложными, либо сосуществовать в структуре в виде отдельного иона, как правило Hal⁻ или [MHal₆]⁻, давая соединения типа [MQ₄]_xHal_y[M'Hal₆]_z [38,39,48–50,40–47] (тип 2). Примеры структур соединений этих двух типов представлены на Рисунке 6.

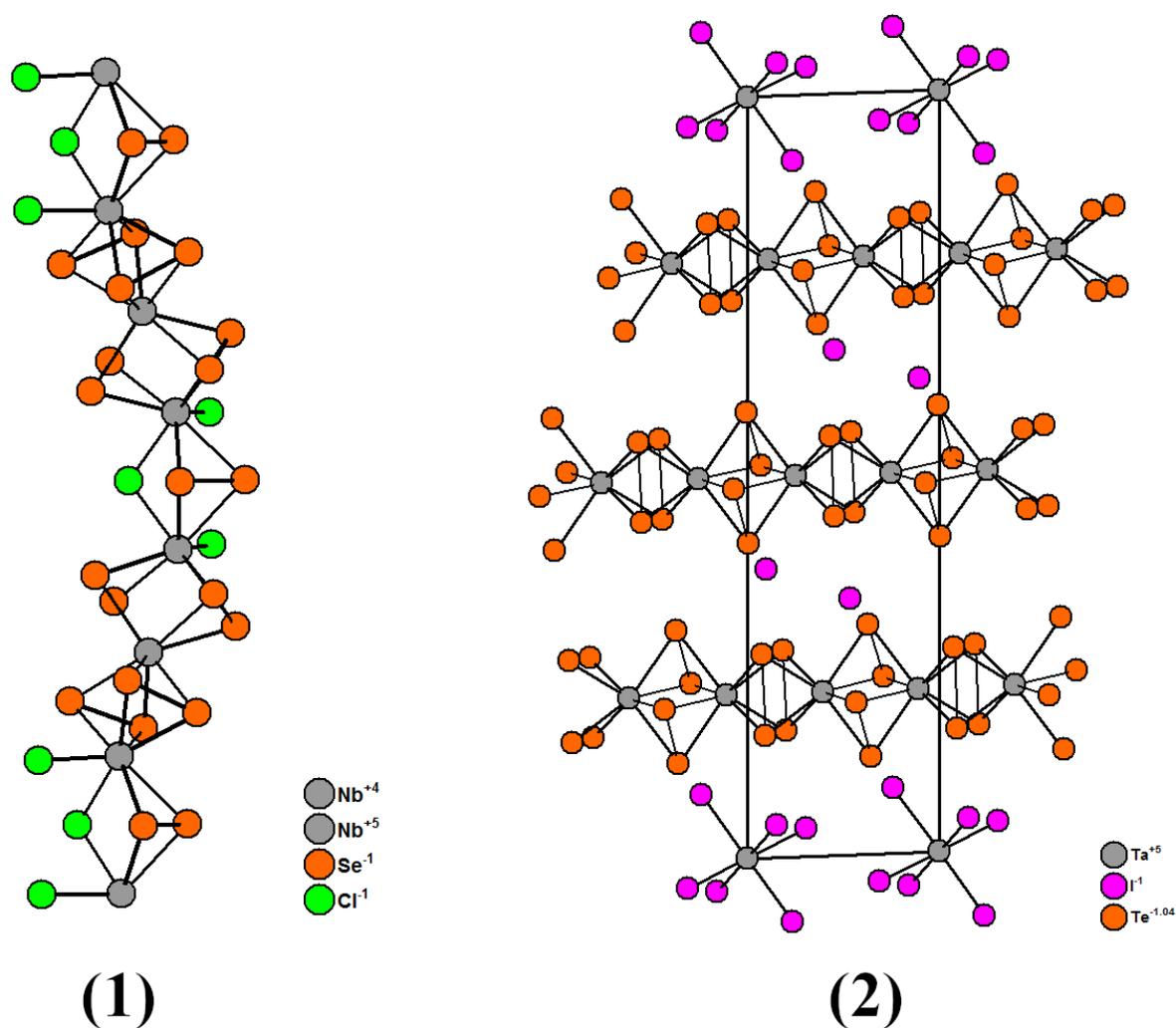


Рисунок 6. (1) – структура цепи в Nb₃Se₁₀Cl₃, (2) – вид ячейки в (TaTe₄)₆I₄(TaI₆)

Химия этих соединений детально изучена в случае Nb и Ta, однако для ванадия ни одного подобного соединения получено не было. Список известных халькогалогенидов с цепями [MQ_n] представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Известные халькогалогениды с цепями $[MQ_n]$. Соединения типа **2** выделены жирным.

	V	Nb	Ta
S	-	-	-
Se	-	$[NbSe_4]_{3.33}I$ $[NbSe_4]I_{0.33}$ $[NbSe_4]_3I$ $[NbSe_4]_4Br_2$ $[NbSe_4]_4Br$ $[NbSe_4]_3Br$ $Nb_2Se_2Br_6$ $Nb_3Se_{10}Cl_3$ $Nb_6Se_{20}Br_6$ $Nb_3Se_{10}Br_2$ $Nb_3Se_{10}Br_3$ $NbSeCl_3$ $Nb_3Se_5Cl_7$	$[TaSe_4]_2[TaBr_6]$ $[TaSe_4]_2I$ $[TaSe_4]_3I$ $[TaSe_4]_4Br$ $[TaSe_4]_4Br_2$
Te	-	$[NbTe_4]I$ $Nb_4Te_{17}I_4$ $Nb_2Te_2Br_6$ $Nb_2Te_2I_6$ Nb_2Te_6I $Nb_2Te_8I_{12}$	$[TaTe_4]_6I_4[TaI_6]$ $[TaTe_4]_4I_2[TaI_6]$ $[TaTe_4]I$ $[TaTe_4]_4I_2[PtI_6]$

Соединения типа **1** и **2** построены на основе цепочек $[M^VQ_4]$, в которых атомы металла через мостиковые $(Q_2)^{2-}$ лиганды образуют протяжённую цепь, таким образом, что атом металла находится в тетрагонально-антипризматическом окружении халькогенов. Между собой цепи соединяются слабыми vdW-взаимодействиями. Такие соединения относят к низкоразмерным, поскольку они имеют 1D или псевдо-1D структуру. Низкоразмерные трихалькогениды и тетрахалькогениды M^V демонстрируют аномальные магнитные и электрофизические свойства, в том числе образование волн зарядовой плотности (ВЗП) [51–54]. Аналогичные свойства были показаны и для халькогалогенидов с цепями $[MQ_n]$ [55,56], из-за чего их рассматривали в качестве модельных объектов для изучения ВЗП и связанных явлений, поскольку получены для большого числа составов и структур, что позволяет по изменению содержания галогена и/или

структур наблюдать за изменением свойств и находить закономерности. Помимо этого, в [28] авторы показывают, что существует родственная серия соединений, не содержащая в своём составе Hal , но включающая фосфор, что делает соединения типа **1** и **2** даже ещё более привлекательными, в качестве модельной системы.

Соединения типа **1** имеют очень интересные структуры. Как было сказано выше, помимо мостиковых дихалькогенидных $(\text{Q}_2)^{2-}$ групп в них встречаются мостиковые Hal и более сложные лиганды. Состав и строение, а также степень окисления атома металла, может меняться в зависимости от типа и количества Hal в структуре, как и от наличия более сложных лигандов. Один из видов соединений типа **1** это соединения с волнообразными цепями, в которых соседние атомы металла соединяются либо двумя мостиковыми дихалькогенидными группами, либо одним мостиковым дихалькогенидом в паре с мостиковым галогенидом, как, например, у $\text{Nb}_6\text{Se}_{20}\text{Br}_6$. В структуре этого соединения (Рис. 7) атомы Nb1-Nb2 связаны между собой мостиком $(\text{Se}_2)^{2-}$ и мостиком Br^- , к каждому атому Nb дополнительно координируется терминальный Br^- . Nb2-Nb3-Nb4 соединяются через два мостиковых $(\text{Se}_2)^{2-}$ каждый, при этом атомы Nb2-Nb3-Nb4 располагаются в одной плоскости, которая смещена вдоль оси z относительно плоскости Nb1-Nb2 . Nb4 и Nb5 соединяются аналогично Nb1 и Nb2 через один диселенидный и один бромидный мостик, однако терминальные Br^- расположены в противоположном направлении, нежели в случае Nb1 и Nb2 . После этого цепь снова смещается вдоль оси z и через два диселенидных мостика соединяются Nb5-Nb6-Nb1 . Расстояния Nb1...Nb2 (3.9176 Å), где присутствует галогенидный мостик, гораздо длиннее расстояний Nb2...Nb3 (3.0856 Å), Nb3...Nb4 (3.0852 Å), которые соединяются только через мостиковые диселениды.

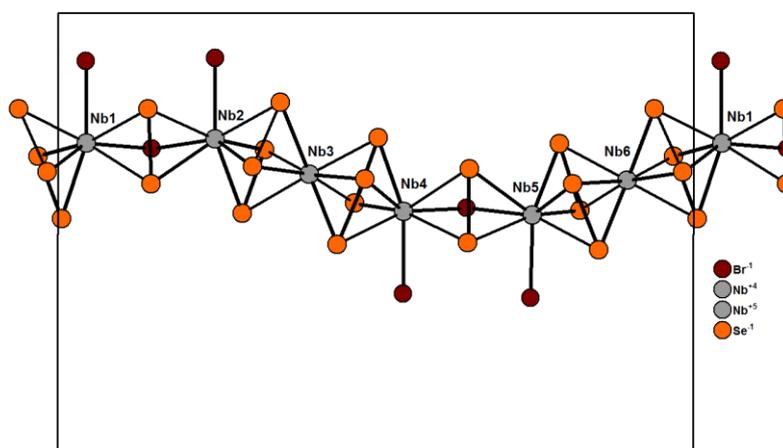


Рисунок 7. Структура $\text{Nb}_6\text{Se}_{20}\text{Br}_6$

Описаны примеры соединений, в кристаллической структуре которых одновременно сочетаются цепочки двух типов, например $\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_2$ (Рис. 8). В этом соединении присутствуют как цепочки $[\text{NbSe}_4]$, так и цепочки « $[\text{NbSe}_3\text{Br}]$ ». В цепях « $[\text{NbSe}_3\text{Br}]$ » атомы Nb соединяются через мостиковый $(\text{Se}_2)^{2-}$ и мостик «SeBr». В статье [30], посвящённой $\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_2$, авторы описывают, что с помощью структурных исследований не смогли определить точную природу мостика «SeBr» в каждой позиции, но исходя из формулы утверждают, что в 1/3 случаев в качестве мостика выступает Br^- , а в 2/3 случаев – Se^{2-} , давая таким образом либо треугольные фрагменты $[\text{Se}_3]$, либо треугольные фрагменты $[\text{Se}_2\text{Br}]$. Дополнительно к каждому атому ниобия координируется терминальный атом Br. В кристаллической ячейке слои с цепочками $[\text{NbSe}_4]$ проложены слоями с цепями « $[\text{NbSe}_3\text{Br}]$ » (Рис. 8(2)).

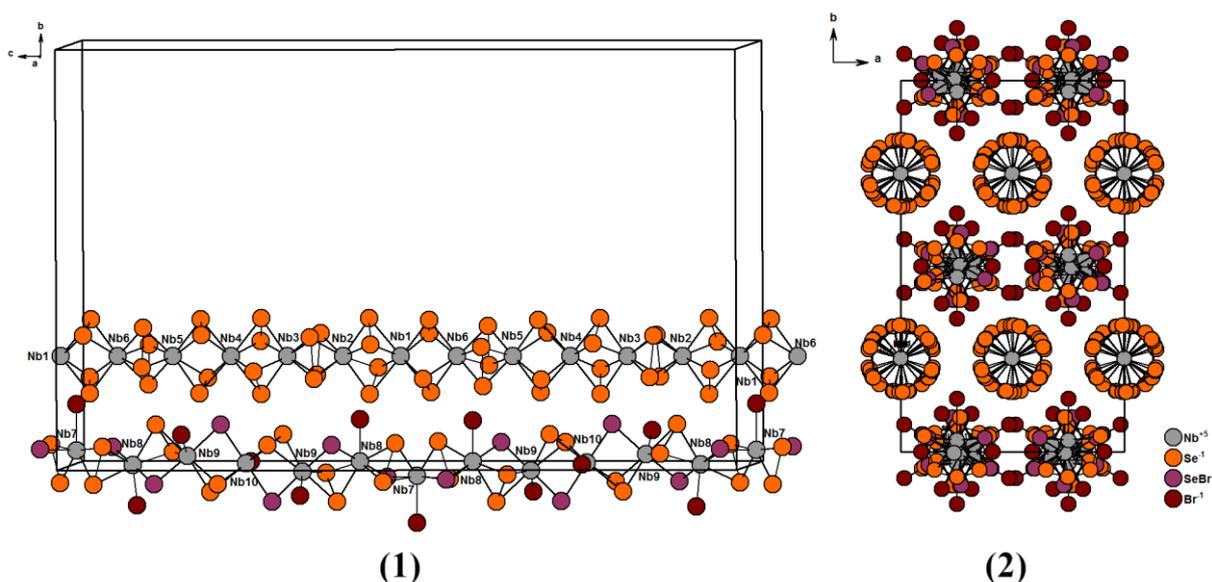
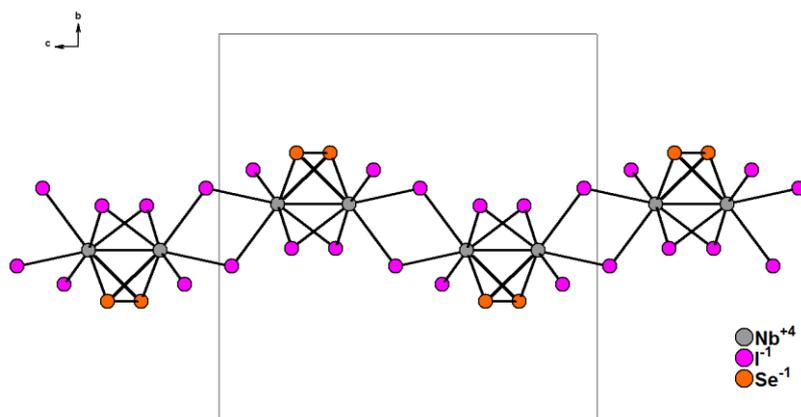
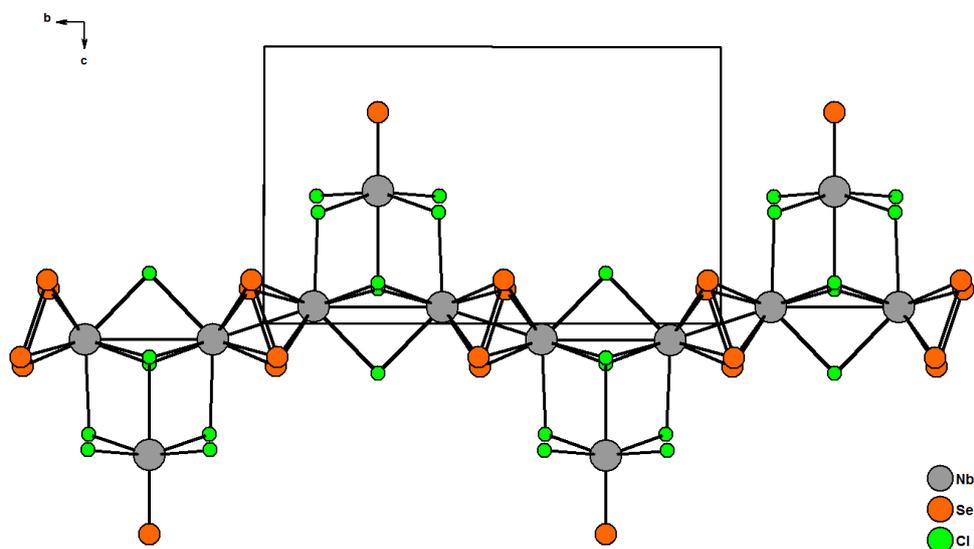


Рисунок 8. (1) – строение цепочек $[\text{NbSe}_4]$ и « $[\text{NbSe}_3\text{Br}]$ » в структуре $\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_2$, (2) – упаковка цепочек в структуре $\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_2$

Помимо этого, существуют соединения со структурой типа «dumbbell», или гантель, такие как $\text{Nb}_2\text{Q}_2\text{Hal}_6$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$). Отличительной особенностью таких соединений, по сравнению с вышеописанными, является наличие большего числа мостиковых групп Hal^- , чем $(\text{Q}_2)^{2-}$. Типичным примером такого соединения является $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{I}_6$ [34], структура которого показана на Рисунке 9. В цепочке $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{I}_6$ атомы ниобия попарно объединяются через один мостик $(\text{Se}_2)^{2-}$ и два мостиковых I с короткими расстояниями 2.9030 Å. Между собой пары атомов ниобия соединяются двумя мостиками I с длинными расстояниями 4.5409 Å, образуя таким образом протяжённую цепь. Дополнительно к каждому атому Nb координируется терминальный I. Соединения NbSeHal_3 является изотипными $\text{Nb}_2\text{Q}_2\text{Hal}_6$ и построены аналогичным образом.

Рисунок 9. Структура $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{I}_6$

В качестве примера соединения типа **1** с более сложным лигандом можно рассмотреть $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ [27]. Структура $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ представлена на Рисунке 10. В $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ атомы ниобия попарно соединяются двумя мостиками $(\text{Se}_2)^{2-}$ с расстояниями 2.9437 Å, либо через два мостика Cl и один мостиковый фрагмент $\{\text{Nb}^{5+}\text{Cl}_5\text{Se}\}$ с расстояниями Nb...Nb между звеньями цепи 3.5490 Å. Фрагмент $\{\text{NbCl}_5\text{Se}\}$ имеет искажённо октаэдрическое строение. Данное соединение было детально изучено и охарактеризовано. Авторы описывают его как диамагнетик в диапазоне температур 100-300 К. Помимо этого были исследованы его электрофизические свойства четырёхконтактным методом с использованием монокристалла, $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$ демонстрировал полупроводниковые свойства. Согласно данным РФЭС-спектроскопии соединение может быть записано как $[\text{Nb}^{4+}_2\text{Nb}^{5+}(\text{Se}_2)^{2-}\text{Se}^{2-}\text{Cl}_7^-]$, то есть представляет собой смешанновалентный селеноидид ниобия.

Рисунок 10. Структура $\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$

В литературе также описаны примеры соединений, в структуре которых соседние цепочки связываются между собой ковалентной связью, как у $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$ (Рис. 11) [32], образуя таким образом слои. В случае $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$ сама цепь имеет весьма необычное строение. Первые два атома Nb1 соединяются как обычно через два мостиковых дителлурида, но затем второй Nb1 соединяется со следующим Nb2 в цепи через один мостик $(\text{Te}_2)^{2-}$, один $\mu_3\text{-Te}^{2-}$ и один $\mu_3\text{-Te}^{1-}$. В свою очередь $\mu_3\text{-Te}^{1-}$ выступает в качестве мостика между соседними цепочками, образуя ковалентную связь с $\mu_3\text{-Te}^{1-}$ из другой цепи. Далее Nb2 соединяется со следующим Nb2 через два $\mu_3\text{-Te}^{2-}$, оба из которых связаны также и с Nb1 выше и ниже по цепи. При этом $(\text{Te}_2)^{2-}$, который связывает Nb1 с Nb2, выступает ещё и в качестве мостика между соседними Nb2. Дополнительно к каждому Nb2 координируется терминальный I.

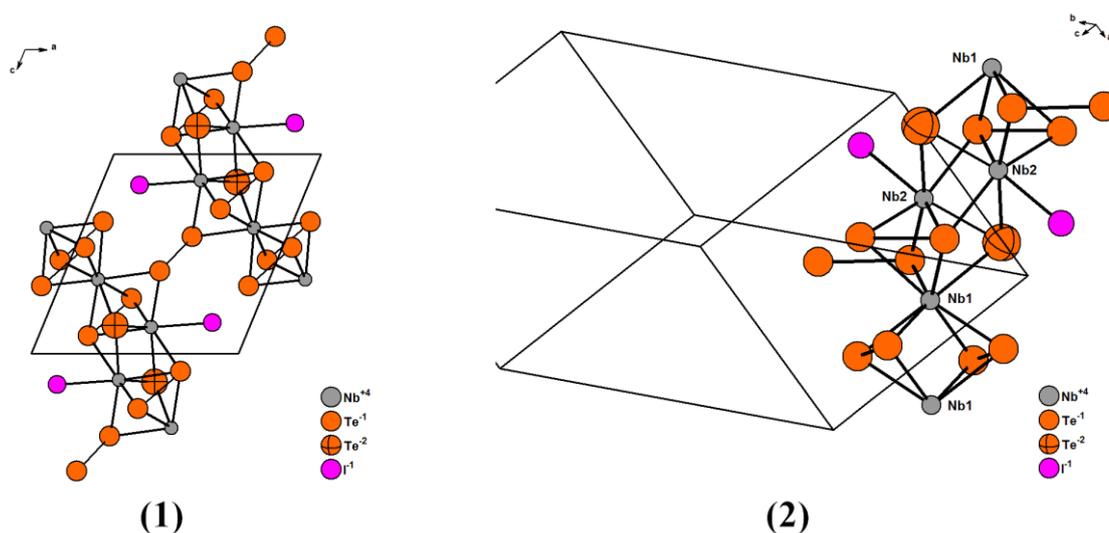


Рисунок 11. (1) - структура $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$, (2) - строение индивидуальной цепи в структуре $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$

Соединения типа **2** устроены иначе. Они имеют состав $[\text{MQ}_4]_x\text{I}_y[\text{M}'\text{Hal}_6]_z$ и в зависимости от соединения может меняться x , y и z . Для большинства соединений $z = 0$ и таким образом они не имеют в составе комплекса $[\text{M}'\text{Hal}_6]$, исключение составляют $[\text{TaTe}_4]_6\text{I}_4[\text{TaI}_6]$, $[\text{TaTe}_4]_4\text{I}_2[\text{TaI}_6]$, $[\text{TaSe}_4]_2[\text{TaBr}_6]$ и $[\text{TaTe}_4]_4\text{I}_2[\text{PtI}_6]$. Все эти соединения имеют ионную природу, и цепочка $[\text{MQ}_4]$ выступает в качестве катиона, а в качестве аниона выступает Hal^- и/или $[\text{MHal}_6]^-$. В качестве типичного соединения типа **2** можно рассмотреть упомянутый ранее $[\text{TaTe}_4]_6\text{I}_4[\text{TaI}_6]$, чья структура изображена на Рисунке 12. В цепочках $[\text{TaTe}_4]$ расстояния Ta...Ta чередуются и равняются 3.4026 Å или 3.3751 Å. Комплекс $[\text{TaI}_6]$ имеет вид искажённого октаэдра, и длины связей Ta-I равны для противоположных атомов I и составляют 2.7044, 2.7569 и 2.7591 Å. В полостях между цепями $[\text{TaTe}_4]$ располагаются ионы I.

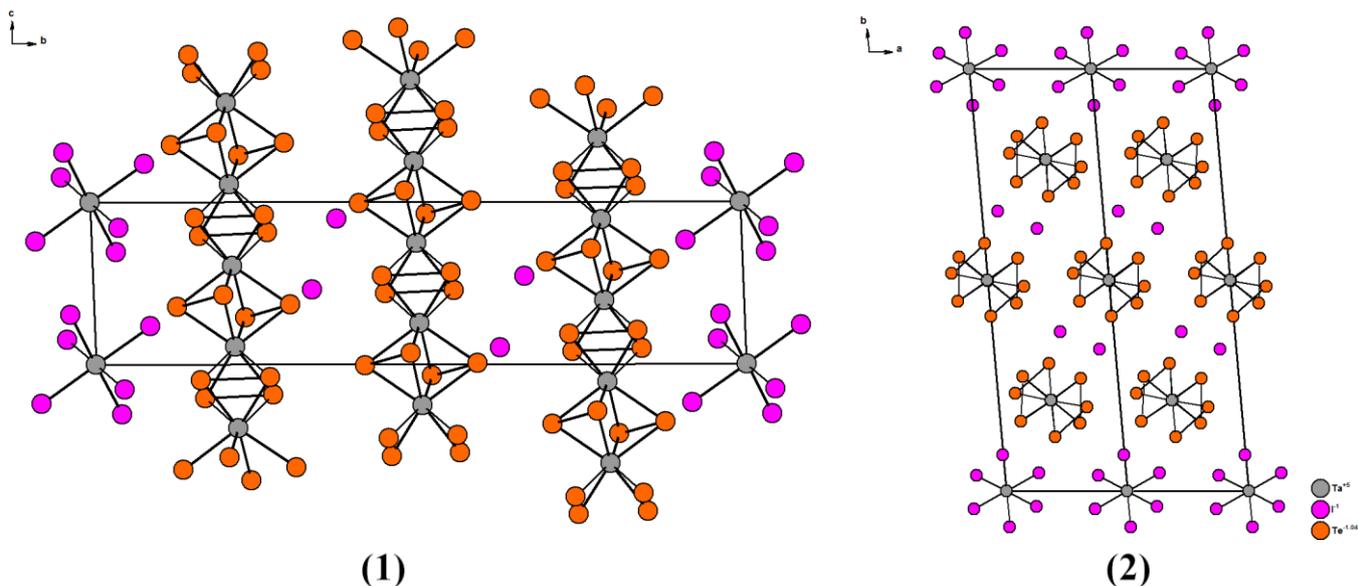


Рисунок 12. (1) - структура $[\text{TaTe}_4]_6\text{I}_4(\text{TaI}_6)$, (2) - вид двух ячеек в $[\text{TaTe}_4]_6\text{I}_4(\text{TaI}_6)$

Одним из примеров необычных соединений типа **2** можно назвать теллуриодид ниобия $\text{Nb}_4\text{Te}_{17}\text{I}_4$, структура которого представлена на Рисунке 13. В этом соединении помимо привычных $(\text{Te}_2)^{2-}$ групп в цепочках, имеются также и фрагменты $(\text{Te}_3)^{2-}$ разного строения. Между соседними атомами Nb2 располагаются две дителлуридные группы, однако между соседними Nb2 и Nb1 помимо одной дителлуридной группы находится треугольный фрагмент Te5-Te6-Te7. Те6 образует связь только с одним атомом ниобия, длина связи Te6-Nb1 равняется 2.8935 Å. Ещё один треугольный фрагмент Te1-Te1-Te2 отделяет один атом Nb1 от соседнего Nb1. При этом образуются короткие контакты Te1-I, 3.1697 Å и Te6-I, 3.5875 Å (сумма вДВ радиусов Te-I равняется 4.25 Å). Расстояния Nb1...Nb1 (4.2652 Å) в цепи гораздо длиннее, чем Nb1...Nb2 (3.1382 Å) и Nb2...Nb2 (3.2117 Å).

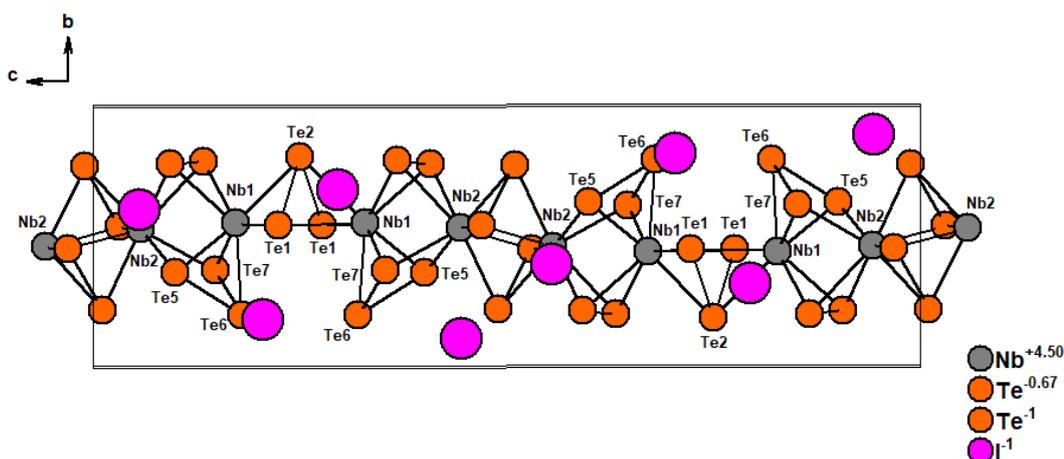


Рисунок 13. Строение цепочки $[\text{Nb}_4(\text{Te}_2)_4^{2-}(\text{Te}_3)_3^{2-}]$

Простой синтез этих халькогалогенидов сделал их весьма доступными и, следовательно, интересными для дальнейшего изучения. Как правило, их получают путём нагрева стехиометрических количеств простых веществ в запаянных ампулах при температурах от 400°C до 800°C. В [47] авторы показали, что использование печи с градиентным нагревом позволяет с помощью газового транспорта получать в холодном конце ампулы монокристаллы $[\text{TaSe}_4]_2(\text{TaBr}_6)$ высокого качества, и, вероятно, такой подход можно распространить и на другие аналогичные системы. Более подробная информация о синтезе соединений типа **1** и типа **2** представлена в Таблице 2.

Таблица 2. Данные о синтезе соединений типа 1 и типа 2

Соединение	Исходные вещества	Условия синтеза	Комментарии	Ссылки
[NbSe₄]_{3.33}I	Nb + Se + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 700°C, 15 дней	-	[46]
[NbTe₄]I	Nb + Te + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 540°C, 15 дней	-	[48]
[NbSe₄]I_{0.33}	Nb + Se + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 700°C, 15 дней	Кристаллы выращены газовым транспортом	[40]
[NbSe₄]₃I	Nb + Se + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 400-550°C	-	[42]
[NbSe₄]₄Br	-	Синтез не описывается	-	[42]
[NbSe₄]₃Br	-	Синтез не описывается	-	[42]
[TaSe₄]₂[TaBr₆]	Ta + Se + Br ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 450°C, 7 дней	Медленное охлаждение в течение 24 часов. В печи имелся небольшой температурный градиент, и продукт образовывался в холодном конце ампулы	[47]
[NbSe₄]₄Br₂	Nb + Se + Br ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, температурный градиент 460/500°C, 15 дней	Медленное охлаждение в течение 24 часов	[39]
[TaSe₄]₂I	Ta + Se + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 577-627°C	-	[41]
[TaSe₄]₃I	-	Синтез не описывается	-	[42]
[TaSe₄]₄Br	-	Синтез не описывается	-	[42]
[TaSe₄]₄Br₂	-	Синтез не описывается	-	[42]
[TaTe₄]₆I₄[TaI₆]	Ta + Te + I ₂	Ампульный синтез. Соотношение 1:1:1 по молям, 900°C, 24 часа	-	[44]
[TaTe₄]₄I₂[TaI₆]	Ta + Te + I ₂	Ампульный синтез. Соотношение 1:3.2:1.5 по молям, 1000°C, 24 часа	Компоненты перетирались в ступке перед синтезом	[45]
[TaTe₄]I	Ta + Te + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 480°C, 15 дней	-	[48]
[TaTe₄]₄I₂[PtI₆]	Ta + Pt + Te + I ₂	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 680°C	-	[50]

Продолжение Таблицы 2. Данные о синтезе соединений типа 1 и типа 2

$\text{Nb}_4\text{Te}_7\text{I}_4$	$\text{Nb} + \text{Te} + \text{I}_2$	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, температурный градиент 490/540°C, 14 дней	-	[38]
$\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Cl}_3$	$\text{Nb} + \text{Ag} + \text{Se}$ в эвтектической смеси AgCl/LiCl	Ампульный синтез. Соотношение 1:1:3 по молям, 630°C, 3 дня и затем охлаждение до 300°C в течение 12 часов с последующим охлаждением до $T_{\text{комн}}$	-	[33]
$\text{Nb}_6\text{Se}_{20}\text{Br}_6$	$\text{Nb} + \text{Se} + \text{Br}_2$	Ампульный синтез. Соотношение 1:3:1 по молям, 600-700°C, 15 дней	-	[29]
$\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_2$	$\text{Nb} + \text{Se} + \text{Br}_2$	Ампульный синтез. Соотношение 1:3:1 по молям, 600-500°C, 14 дней	-	[30]
$\text{Nb}_3\text{Se}_{10}\text{Br}_3$	-	Синтез не описывается	-	[37]
$\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7$	$\text{NbSe}_2\text{Cl}_2 + \text{NbCl}_4$	Ампульный синтез. Соотношение 2:1 по молям, 600-530°C, 14 дней	-	[27]
NbSeCl_3	$\text{NbCl}_5 + \text{Nb} + \text{Se}$	Ампульный синтез. Соотношение 5:4:13 по молям, 477°C, 7 дней	-	[31]
$\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_6$	$\text{Nb} + \text{Se} + \text{Br}_2$	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 800°C, 4 дня	Реагенты помещались в ампулу внутри кварцевого стаканчика. Нагрев производился ступенчато, с шагом в 100°C по 3-4 часа на каждый	[34]
$\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{Br}_6$	$\text{Nb} + \text{Te} + \text{Br}_2$	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 800°C, 4 дня	Аналогично $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_6$	[34]
$\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$	$\text{Nb} + \text{Se} + \text{I}_2$	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 800°C, 4 дня	Аналогично $\text{Nb}_2\text{Se}_2\text{Br}_6$	[34]
$\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$	$\text{Nb} + \text{Te} + \text{I}_2$	Ампульный синтез. Соотношение 3:7:3 по молям, 550°C, 4 дня	Используется небольшой избыток I_2	[32]
$\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$	$\text{Nb} + \text{Te} + \text{I}_2$	Ампульный синтез. Стехиометрические количества, 620°C	-	[35]

Особняком стоят соединения типа NbQ_2Hal_2 [57,58] ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые имеют некоторую схожесть с цепочечными $[\text{MQ}_n]$ соединениями из-за аналогичного способа связывания атомов Nb^{4+} через мостики $(\text{Q}_2)^{2-}$ или Hal^- (Рис. 14). В структуре этих соединений группы Nb_2Q_4 координированы мостиковыми галогенидами с образованием слоёв. В структуре этих соединений реализуются слоистые мотивы, и они были получены для всех сочетаний $\text{S}, \text{Se} - \text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Данные соединения получают с помощью ампульного синтеза при температурах 400-500°C из простых веществ или с использованием известных бинарных соединений: $\text{NbQ}_4, \text{Q}_2\text{Hal}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$)

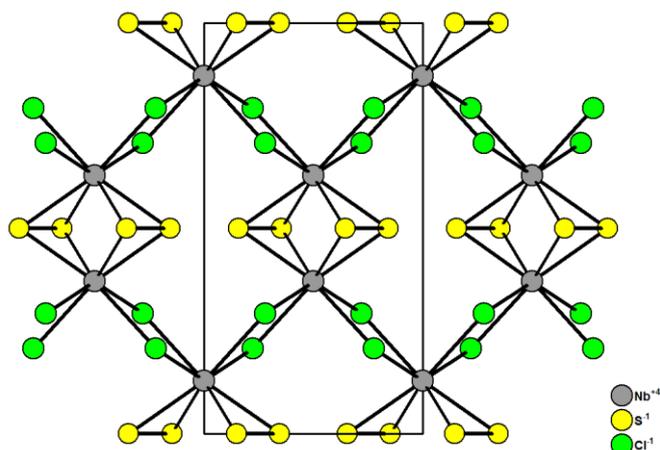


Рисунок 14. Структура слоёв $\text{Nb}_2(\mu_2\text{-S}_2)_2(\mu_2\text{-Cl})_4$ в NbS_2Cl_2

1.2.2. Молекулярные халькогалогениды с нейтральными лигандами

В недавнем обзоре [23] авторы провели обширный литературный обзор молекулярных халькогалогенидов ПМ, содержащих нейтральные N-, P-, O-донорные и другие лиганды. В обзоре авторы отмечают, что мало известно про такие соединения для Ti, Zr, Hf и V. Упоминаются VSCl_2 и TiSCl_2 , однако эти вещества не были выделены в чистом виде и структурно не охарактеризованы. Однако в случае Nb, Ta и W ситуация разительно отличается, и в этих системах получены десятки соединений. Наиболее типичным способом синтеза таких соединений является ампульный синтез с использованием галогенидов металлов и различных источников халькогена, таких как простое вещество, $\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и других. Синтез может проводиться как в твёрдом виде и расплаве, так и в растворителях, типа CS_2 . Такой синтез может приводить к смеси продуктов, однако среди типичных свойств этих соединений отмечают высокую растворимость в органических растворителях, что позволяет применять ряд техник для очистки продуктов. Получающийся таким образом халькогалогенид можно затем вводить в реакции с различными органическими лигандами, получая множество комплексов с

O-, P-, N-донорными и другими лигандами. В Таблице 3 представлен список известных молекулярных халькогалогенидов низкой нуклеарности с нейтральными лигандами для металлов 4-5 групп. В случае Nb и Ta атом металла находится в максимально возможной степени окисления +5.

Таблица 3. Список известных молекулярных халькогалогенидов низкой нуклеарности с нейтральными лигандами для металлов 4-5 групп

	M ^{IV}	M ^V
4 период	TiSCl ₂	VSCl ₂
5 период	-	<p>[NbSCl₃(MeCN)₂] [NbSBr₃(MeCN)₂] [NbSeCl₃(MeCN)₂] [NbSeBr₃(MeCN)₂] [NbSHal₃(bipy)], Hal = Cl, Br [NbSHal₃(phen)], Hal = Cl, Br [NbSBr₃(tht)₂] [NbSCl₃(tht)₂] [NbSHal₃(thiox)₂], Hal = Cl, Br [NbSeCl₃(thiox)₂] [NbSCl₃(OPPh₃)₂] [NbSCl₃(SPh₃)₂] [NbSBr₃(py)₃] [Nb₂Cl₄S₂(μ-Cl)₂(SMe₂)₂] [NbSCl₃(SEt₂)₂] [NbSCl₃{RS(CH₂)_nSR}], R = Me, iPr, n = 2; R = Me, nBu, n = 3. [NbSCl₃{MeSe(CH₂)₃SeMe}] [NbSCl₃(Se_nBu₂)₂] [NbSCl₃(PMe₃)₃] [Nb₂Hal₄S₃L₄], Hal = Cl, Br, L = SMe₂, tht [Nb₂Hal₄S₃{PhS(CH₂)₂SPh}₂], Hal = Cl, Br [Nb₂Cl₄S₂(tht)₄] [Nb₂Hal₄S₂(MeCN)₄], Hal = Cl, Br [Nb₂Cl₄S₂(thf)₄]</p>

Продолжение Таблицы 3. Список известных молекулярных халькогалогенидов низкой нуклеарности с нейтральными лигандами для металлов 4-5 групп

		$[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{Se}_2)_2(\text{SMe}_2)_4]$ $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{Se}_2)_2(\text{tht})_4]$ $[\text{Nb}_4\text{Br}_{10}\text{Se}_3(\text{MeCN})_4]$
6 период	-	$[\text{TaSCl}_4(\text{dioxane})]^-$ $[(\text{TaSCl}_4)_2(\mu\text{-dioxane})]^{2-}$ $[\text{TaSHal}_3(\text{SMe}_2)_2]$ $[\text{TaSHal}_3(\text{tht})_2]$ $[\text{TaSHal}_3(\text{MeCN})_2]$ $[\text{TaSHal}_3\{\text{PhS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh}\}]$ $[\text{TaSCl}_3\{\text{RS}(\text{CH}_2)_2\text{SR}\}]$, R = Me, iPr $[\text{TaSCl}_3\{\text{RS}(\text{CH}_2)_3\text{SR}\}]$, R = Me, nBu $[\text{TaSCl}_3\{\text{MeSe}(\text{CH}_2)_2\text{SeMe}\}]$ $[\text{TaSCl}_3\{\text{nBuSe}(\text{CH}_2)_3\text{SenBu}\}]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{phen})]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{bipy})]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{dppmO}_2)]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{dppeO}_2)]$ $[\text{TaSCl}_3(\text{ppO}_2)]$

С точки зрения структур эти соединения имеют классический для координационных соединений вид, где КЧ центрального атома равняется 6. Описаны случаи образования димерных соединений, как, например, для $[\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Cl}_6(\text{SMe}_2)_2]$ [59], чья структура представлена на Рисунке 15.

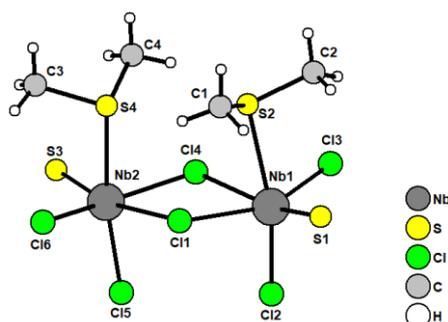


Рисунок 15. Строение димерного фрагмента $[\text{Nb}_2\text{S}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}_4(\text{SMe}_2)_2]$

В качестве возможного применения таких соединений упоминают использование их в качестве прекурсоров для получения плёнок дихалькогенидов переходных металлов методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD), поскольку данные вещества летучие. Использование таких прекурсоров удобно, из-за того, что можно использовать только одно вещество (single source precursor), соответствующий молекулярный халькогалогенид, а не смесь веществ для получения плёнки.

1.2.3. Халькогалогениды с треугольным M_3 ядром

Для Nb и Ta была получена серия трёхъядерных халькогалогенидов, в структуре которых находится треугольный фрагмент M_3 [60–69]. Типичным представителем этого семейства являются соединения M_3QHal_7 ($M = Nb, Ta$; $Q = S, Se, Te$; $Hal = Cl, Br, I$). Строение одного из них, Nb_3TeI_7 , представлено на Рисунке 16. В центре этого комплекса располагается треугольник из атомов Nb^{3+} с длинами связей Nb-Nb 3.0588 Å. Над плоскостью треугольника располагается μ_3 -Te, с длинами связей Nb-Te 2.7121 Å. Пары атомов Nb соединяются мостиковыми μ_2 -I (обозначен как I2) с длинами связей Nb-I2 2.7375 Å. К каждому атому Nb присоединяются три I, которые в свою очередь соединяются с соседствующими комплексными фрагментами с образованием слоёв. На каждый атом Nb приходится по 2 атома I, которые связываются по μ_2 -типу с соседними фрагментами и обозначаются как I3, с длинами связей Nb-I3 2.9120 Å. И наконец на каждый атом Nb приходится по одному атому I, который связывается с соседними фрагментами по μ_3 -типу, эти атомы обозначены как I1, и длины связей Nb-I1 равняются 3.0258 – 3.0264 Å.

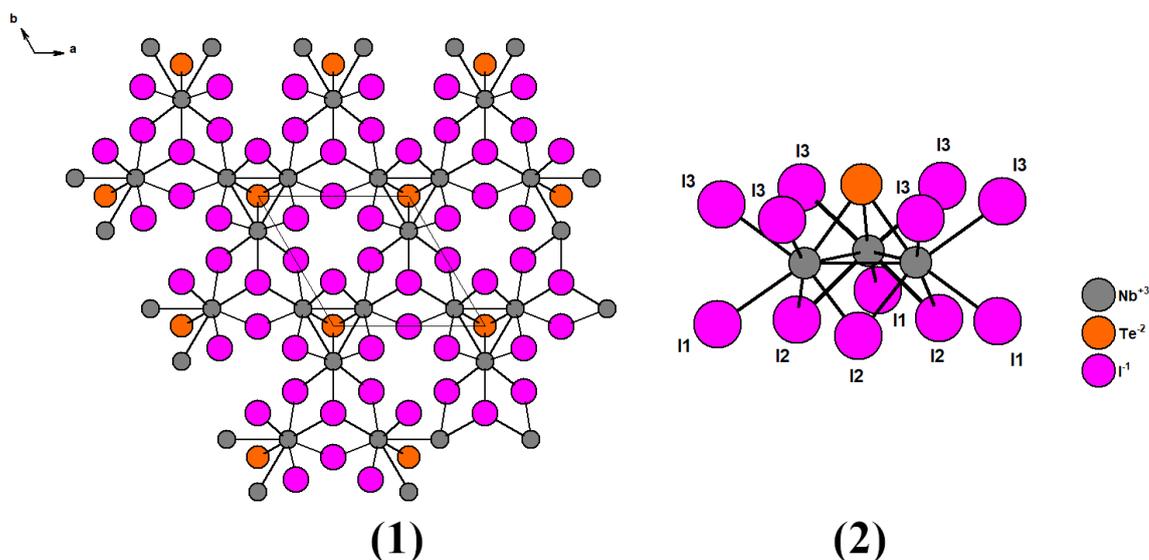


Рисунок 16. (1) – кристаллическая структура Nb_3TeI_7 , (2) – строение отдельного фрагмента $[Nb_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-I})_3I_{6/2}I_{3/3}]$

Все остальные M_3QHal_7 построены аналогичным образом, однако может отличаться упаковка слоёв в кристаллической структуре. Существует также родственное соединение Nb_3SI_7 , в структуре которого имеется дополнительный шапочный μ_3-I , что приводит к более коротким связям Nb-Nb 2.7671 – 2.7801 Å. M_3QHal_7 получают ампульным методом при высоких температурах $T = 300-1000^\circ C$ из простых веществ. В [67] авторы показывают, что в Nb_3TeI_7 можно легко заместить Nb на Ta путём реакции между Nb_3TeI_7 и Ta_3NbTe_7 при нагревании, давая Ta_2NbTeI_7 , либо путём взаимодействия между простыми веществами в ходе синтеза, с добавлением соответствующих стехиометрических количеств Nb и Ta, давая $Ta_{3-x}Nb_xTeI_7$ ($x = 1, 1.5, 2$). При этом авторы показали, что при переходе от ниобий-насыщенного комплекса к тантал-насыщенному меняется упаковка слоёв в структуре. В случае $TaNb_2TeI_7$ реализуется упаковка, аналогичная типу Nb_3SBr_7 , когда все слои находятся в точности друг над другом и не повернуты друг относительно друга. В случае Ta-насыщенного Ta_2NbTeI_7 реализуется упаковка типа Nb_3SeI_7 , когда слои связаны винтовой осью b_3 , и каждый следующий слой повернут на 60° относительно предыдущего.

В [68] было показано, что при реакции простых веществ с добавлением Cs может быть получено соединение $CsNb_3SBr_7$. В дальнейшем было показано, что могут быть получены также и другие ANb_3QHal_7 ($A = Cs, Rb$; $Q = S, Se, Te$; $Hal = Cl, Br$). В структуре этого соединения реализуются цепочечные мотивы, а атом ЦМ располагается в полостях между цепями в кубооктаэдрическом окружении (Рис. 17).

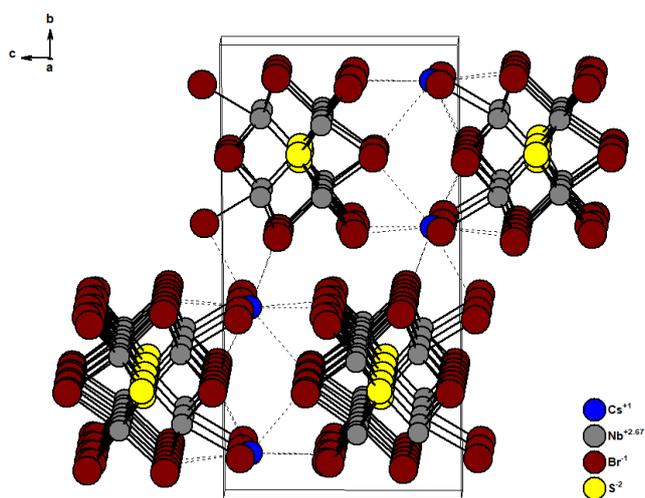


Рисунок 17. Кристаллическая структура $CsNb_3SBr_7$

В [63] авторами было получено интересное соединение состава $Nb_7S_2I_{19}$ в результате реакции между простыми веществами, которое представляет собой соединение включения NbI_5 в каркас Nb_3SI_7 . Фрагменты NbI_5 в структуре имеют вид искажённой тригональной

бипирамиды. Эту формулу можно более точно переписать в виде $[\text{Nb}_3\text{SI}_7]_2[\text{NbI}_5]$. Данное соединение включения было выделено даже раньше, чем сам слоистый халькогалогенид Nb_3SI_7 .

Соединения с интересной структурой были получены и для Ta. В первую очередь это соединение состава $\text{Ta}_4\text{SI}_{11}$, имеющее сложную разупорядоченную структуру. Атомы Ta в структуре разупорядочены по нескольким позициям, и один из возможных вариантов представлен на Рисунке 18, когда 3 атома образуют треугольник Ta_3 , и ещё один атом находится в октаэдрическом окружении атомов I. В [64] авторы отмечают, что точно установить распределение этого отдельного атома Ta в структуре с использованием только дифракционных данных невозможно, однако расчётные методы показывают, что наиболее энергетически выгодным вариантом является именно представленный на Рисунке 18. На основе магнитных измерений они предположили, что этот отдельный атом тантала должен быть в состоянии d^1 , то есть Ta^{4+} , давая таким образом формулу $(\text{Ta}^{3+})_3\text{Ta}^{4+}\text{SI}_{11}$.

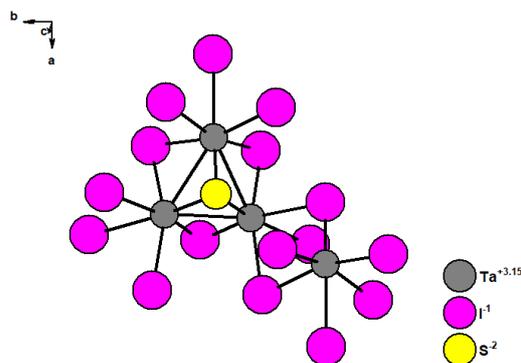


Рисунок 18. Строение фрагмента в структуре $\text{Ta}_4\text{SI}_{11}$

Наиболее экзотичным из полученных на данный момент халькогалогенидов с треугольным ядром M_3 является гетерометаллический комплекс $\text{UTa}_2\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$ [69], чья структура представлена на Рисунке 19.

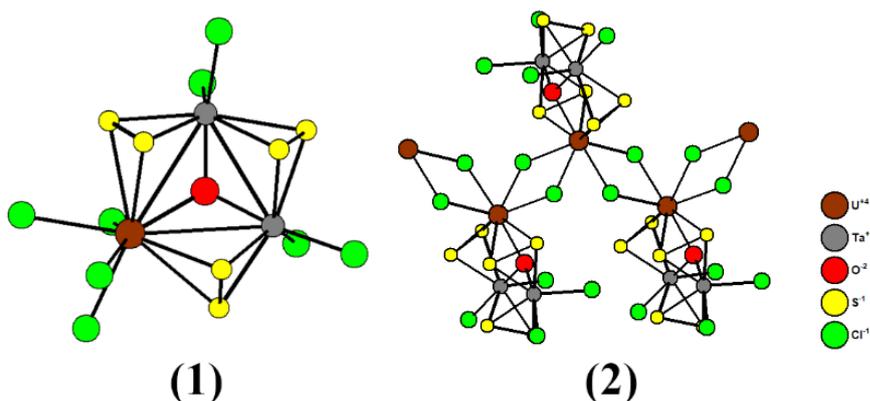


Рисунок 19. (1) – строение фрагмента в структуре слоистого $\text{UTa}_2\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$, (2) – строение слоя в структуре $\text{UTa}_2\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$

В данном соединении треугольник M_3 образован двумя атомами Ta и одним атомом U. Между собой атомы металла соединяются тремя мостиковыми $\mu_2-(S_2)^{2-}$ группами и одним μ_3-O . Расстояния Ta...Ta равняются 3.2973 Å, а Ta...U 3.5881 – 3.5986 Å. К каждому атому Ta координируются два терминальных атома Cl, а к каждому U координируются 4 Cl, которые выступают в качестве мостиковых по μ_2 -типу с соседним фрагментом «UTa2», образуя таким образом ленты. Расстояния M...M в структуре хорошо согласуются с наличием связей M-M в кластере M_3 , типичные длины связей Ta-Ta в подобных системах 3.1185 – 3.3378 Å, а длины связей Ta-U в оксидных системах укладываются в 3.468 – 3.709 Å.

1.2.4. Тетраядерные халькогалогениды с фрагментами $M_4OQ_nHal_m$ и $M_4Q_9Hal_n$

Тетраядерные координационные халькогалогениды металлов 4 и 5 групп можно разделить на два подкласса: содержащие в центре структуры ядро M_4Q ($Q = S, Se, Te$) и содержащие в центре структуры ядро M_4O . В зависимости от типа центрального атома геометрия комплекса сильно изменяется. Если в центре располагается μ_4-Q , то атомы металла образуют искажённый квадрат, а халькоген располагается над ним (Рис. 20(1)), в то время как в случае μ_4-O атомы металла располагаются по вершинам искажённого тетраэдра вокруг кислорода (Рис. 20(2)).

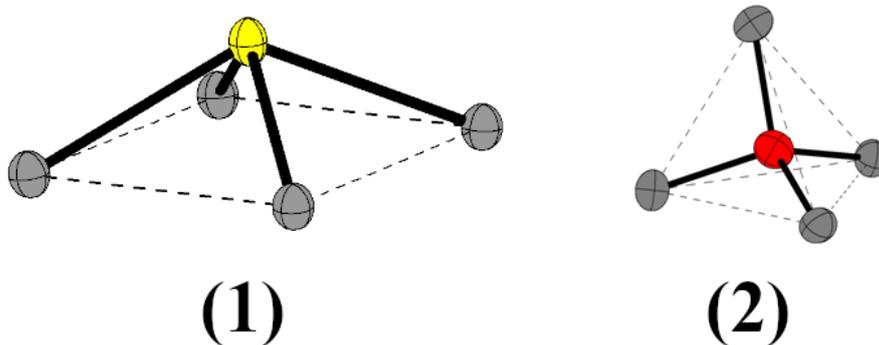


Рисунок 20. (1) – структура ядра M_4Q , (2) – структура ядра M_4O . Q – обозначен жёлтым цветом, O – красным цветом, M – серым цветом

Всего на данный момент в литературе описано 12 [26,70,79–83,71–78] таких халькогалогенидов и их список представлен в Таблице 4.

Таблица 4. Список тетрадерных халькогалогенидов. В скобках указана размерность координационного массива в структуре соответствующего ХГПМ

	S	Se	Te
Cl	Ti ₄ OS ₈ Cl ₆ (0D) [70] Ti ₄ OS ₈ Cl ₆ ·2S ₈ (0D) [71]	-	-
Br	Ti ₄ OS ₈ Br ₆ (0D) [72] V ₄ S ₉ Br ₄ (2D) [26] Ta ₄ S ₉ Br ₈ (0D) [81]	Ti ₄ OSe ₈ Br ₆ (0D) [75]	-
I	Ta ₄ S _{1.5} Se _{7.5} I ₈ (0D) [80]	Ti ₄ Se ₉ I ₆ (1D) [74] Ta ₄ Se ₉ I ₈ (0D) [82] Ta ₄ S _{1.5} Se _{7.5} I ₈ (0D) [80]	Ti ₄ OTe ₉ I ₄ (1D) [73] Nb ₄ (Te ₂) ₄ Te ₄ I (1D) [77] Nb ₄ OTe ₉ I ₄ (1D)[76] Ta ₄ OTe ₉ I ₄ (1D) [83]

Свойства дихалькогенидных и галогенидных групп выступать в качестве мостиковых приводит к тому, что часть тетрадерных халькогалогенидов имеют протяжённые 1D и 2D мотивы в структуре. При этом важно отметить, что в первую очередь следует говорить о тетрадерных халькогалогенидах Ti, Nb и Ta, поскольку для ванадия получено всего одно подобное соединение.

Рассмотрим более детально строение халькогенидов с ядром M₄Q₉ на примере Ta₄Se₉I₈, структура которого приведена на Рисунке 21. Данное соединение получают ампульным методом, путём реакции между Ta, Se и I₂ при 300°C, взятыми в мольном соотношении 1:2.2:1. Ta₄Se₉I₈ имеет молекулярное (0D) строение и кристаллическая структура представляет собой упаковку тетрадерных комплексных фрагментов Ta₄(μ₂-Se₂)₄(μ₄-Se)I₈. В центре тетрадерного комплекса по вершинам искажённого квадрата располагаются 4 атома Ta с длинами связей Ta-Ta между соседними атомами 3.3231 – 3.3925 Å. Над плоскостью квадрата Ta₄ располагается μ₄-Se²⁻, с длинами связей Ta-Se 2.5705 – 2.5978 Å. Между собой атомы Ta связываются попарно мостиковыми диселенидными μ₂-(Se₂)²⁻ группами. Дополнительно к каждому атому Ta координируется два терминальных атома I с длинами связей Ta-I 2.7282 – 2.8076 Å. Таким образом, степень окисления Ta в соединении получается равной +4.5, что возможно при распределении 2Ta⁴⁺ + 2Ta⁵⁺, давая таким образом 2 неспаренных электрона.

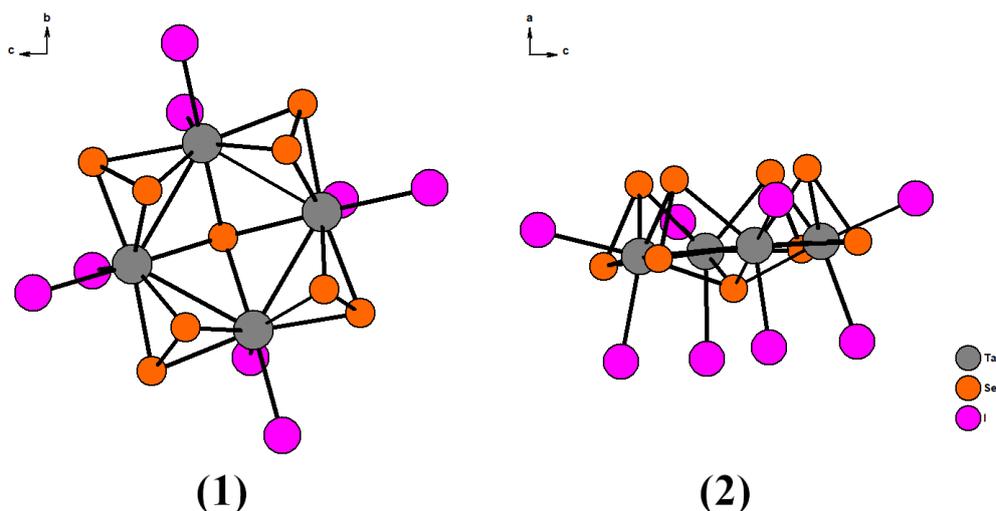


Рисунок 21. (1) - строение комплексного фрагмента в структуре $Ta_4Se_9I_8$, вид со стороны оси a, (2) - строение комплексного фрагмента в структуре $Ta_4Se_9I_8$, вид со стороны оси b

Все прочие халькогалогениды с ядром M_4Q построены аналогично. Комплексы похожего строения были получены для некоторых РЗМ [84,85]. При этом терминальные Hal в некоторых случаях могут выступать в качестве мостиковых между соседними комплексами, давая таким образом 1D и 2D структуры. Примеров таких соединений всего два, это 1D $Ti_4Se_9I_6$ и 2D $V_4S_9Br_4$. Сравнение строения этих комплексов с молекулярным $Ta_4Se_9I_8$ представлено на Рисунке 22.

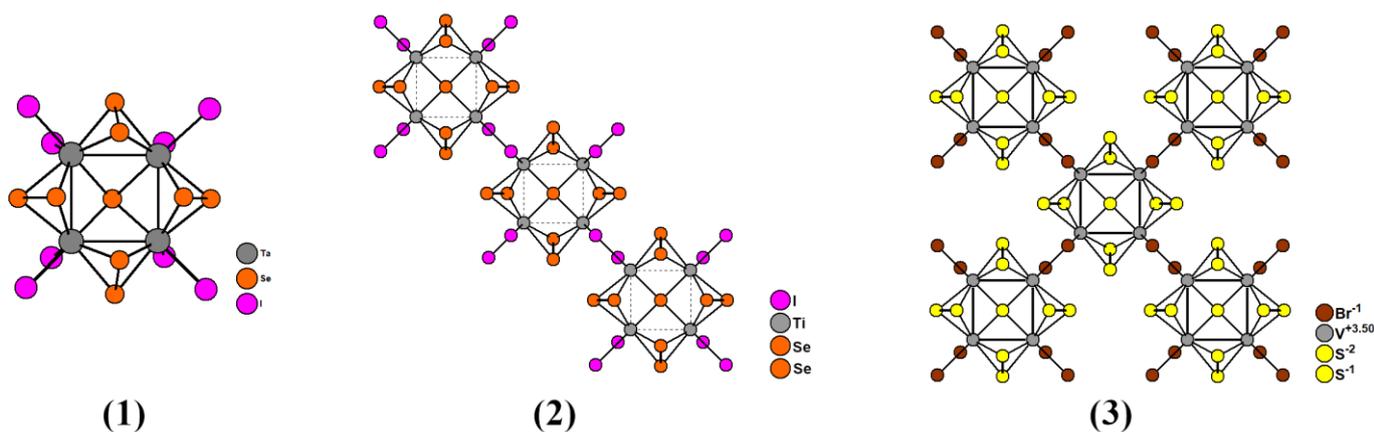


Рисунок 22. (1) – молекулярный $Ta_4Se_9I_8$, (2) – цепочечный $Ti_4Se_9I_6$, (3) – слоистый $V_4S_9Br_4$

В рамках данной работы особый интерес представляет тиобромид $V_4^{3.5+}(\mu_2-S_2)_4(\mu_4-S)Br_{8/2}$, который фактически является единственным хорошо изученным и охарактеризованным халькогалогенидом ванадия. Данное соединение получают по реакции между стехиометрическими количествами простых веществ в ампуле при температуре $450^\circ C$, и оно

кристаллизуется в пр. гр. $P4/nmm$ (параметры элементарной ячейки: $a = 10.8639(7) \text{ \AA}$, $c = 6.9728(8) \text{ \AA}$, $V = 822.96(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$). Синтез ведётся в течение трёх суток, после чего ампула со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ охлаждается. Получающееся вещество представляет собой чёрный кристаллический осадок, нерастворимый в воде и распространённых органических растворителях. Данный синтез позволяет получать значительные количества вещества, и в том числе монокристаллы высокого качества, что позволило детально исследовать этот комплекс рядом физико-химических методов. В статье [26] авторы упоминают сравнительно высокую термическую устойчивость соединения, вплоть до 400°C . $V_4S_9Br_4$ имеет строение аналогичное вышеописанному $Ta_4Se_9I_8$. Расстояния $V\dots V$ в комплексе равны 3.005 \AA . Длины связей $V-\mu_4S$ равняются 2.3728 \AA , связей $V-\mu_2S$ $2.3819 - 2.3918 \text{ \AA}$, связей $V-Br$ $2.5970 - 2.6127 \text{ \AA}$. Как видно из формулы, ванадий в соединении имеет степень окисления $+3.5$, то есть реализуется смешанновалентное состояние $2V^{3+} + 2V^{4+}$, давая таким образом 6 неспаренных электронов. Комплекс был исследован методом ЭПР-спектроскопии и магнитометрии, а также были проведены дополнительные DFT-расчёты. По результатам магнитных исследований было установлено, что комплекс является парамагнитным и подчиняется закону Кюри-Вейсса вплоть до 100 K , с температурой Кюри, равной $10(2) \text{ K}$. Однако ниже 100 K магнитная восприимчивость соединения перестаёт укладываться в эту закономерность, что связано с антиферромагнитным упорядочением при 15 K . Значения эффективного магнитного момента при $\mu_{\text{эфф}} = 1.77(3) \mu_B$ на атом ванадия при 300 K , что соответствует одному неспаренному электрону. Исследования методом ЭПР-спектроскопии также подтвердили наличие на каждом атоме ванадия по неспаренному электрону. Обменное взаимодействие слабое. Расчёт электронной структуры (Рисунок 23) показал, что в основном состоянии вещество должно проявлять диамагнетизм, поскольку 4 электрона должны быть локализованы на двух орбиталях. Однако зазор между ВЗМО и ближайшими свободными орбиталями невелик, поэтому в возбуждённом состоянии при нагревании до 300 K происходит распаривание электронов, давая четыре неспаренных электрона и соответствующее значение магнитного момента. Помимо этого, были проведены калориметрические исследования вещества для определения теплоёмкости вещества. Измерение теплоёмкости при пониженных температурах показало фазовый переход при 15 K и аномалию при 50 K . Эта аномалия может быть связана с переходом из основного состояния в возбуждённое, с распариванием электронов, которое приводит к появлению магнитного момента выше 50 K . Причём авторы отмечают, что продемонстрированная схема электронных уровней может быть нестабильна по отношению к Ян-Теллеровскому эффекту, и вероятно фазовый переход при 15 K может быть связан с этим. Как указывают авторы, на образование четырех связей $V-V$ в системе остаётся всего 2

электрона, давая таким образом электрондефицитную двухэлектронную четырёхцентровую (2e-4c) систему, что хорошо согласуется с большими расстояниями V...V в 3.005 Å.

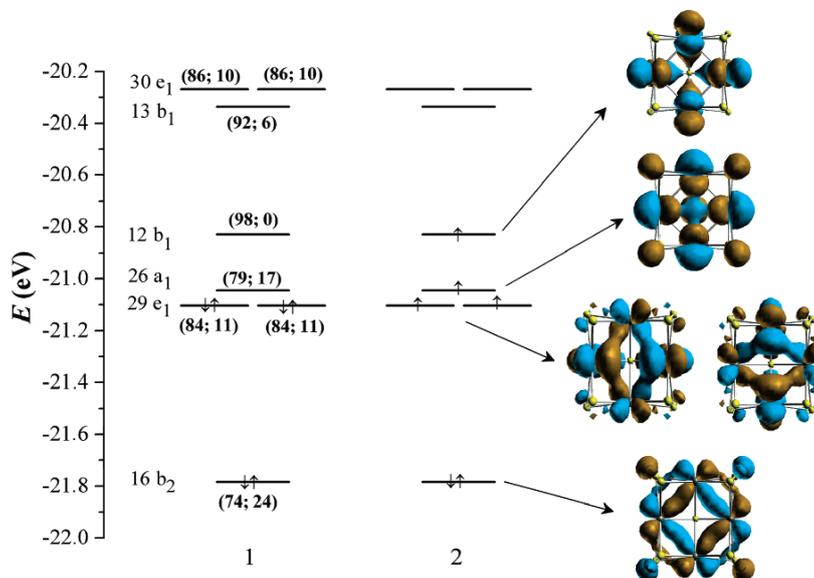


Рисунок 23. Рассчитанная схема электронных уровней для (1) – основного состояния, (2) – предполагаемого возбуждённого состояния для фрагмента $[V_4S_9]^{4+}$ и схематическое изображение соответствующих МО [26]. Подписи под орбиталями показывают вклад орбиталей V 3d и S 3p соответственно. Рисунок взят из [26]

В статье [80] авторы показали, что добавляя в реакционную смесь сразу два халькогена, S и Se, может быть получено смешанное по халькогену соединение состава $Ta_4S_{1.5}Se_{7.5}I_8$. В этом соединении позиция μ_4 -Q нацело занята S, что подтверждается данными КР-спектроскопии, и также сера разупорядочена по части позиций в дихалькогенидных группах. По данным циклической вольтамперометрии, данное соединение демонстрировало квази-обратимое металл-центрированное одноэлектронное окисление по схеме $[Ta_2^{5+}Ta_2^{4+}]^{18+} - [Ta_2^{5+}Ta^{4+}Ta^{5+}]^{19+}$.

Вторым типом тетрадерных халькогалогенидов металлов 4-5 групп являются соединения с ядром M_4O . В качестве типичного образца такого соединения можно рассмотреть тетрадерный тиохлорид $Ti_4OS_8Cl_6$, структура которого представлена на Рисунке 24. В центре структуры $Ti_4OS_8Cl_6$ располагается атом кислорода, вокруг которого по вершинам искажённого тетраэдра находятся 4 атома Ti, с длинами связей Ti-O 2.0072 – 2.0145 Å. Атомы титана соединяются попарно между собой по рёбрам мостиковыми μ_2 -(S₂)²⁻ группами с длинами связей Ti-S 2.3944 – 2.5392 Å. Пары атомов Ti1-Ti2 также соединяются через μ_2 -Cl с длинами связей Ti- μ_2 Cl 2.5252 – 2.5376 Å. Дополнительно к каждому атому титана координируется по одному терминальному Cl с длинами связей Ti-Cl 2.2023 – 2.2222 Å. В искажённом тетраэдре Ti₄ есть 4 коротких расстояния Ti...Ti 3.1271 – 3.1484 Å и два длинных, равных 3.5547 Å. Все молекулярные халькогалогениды с ядром M_4O построены аналогично.

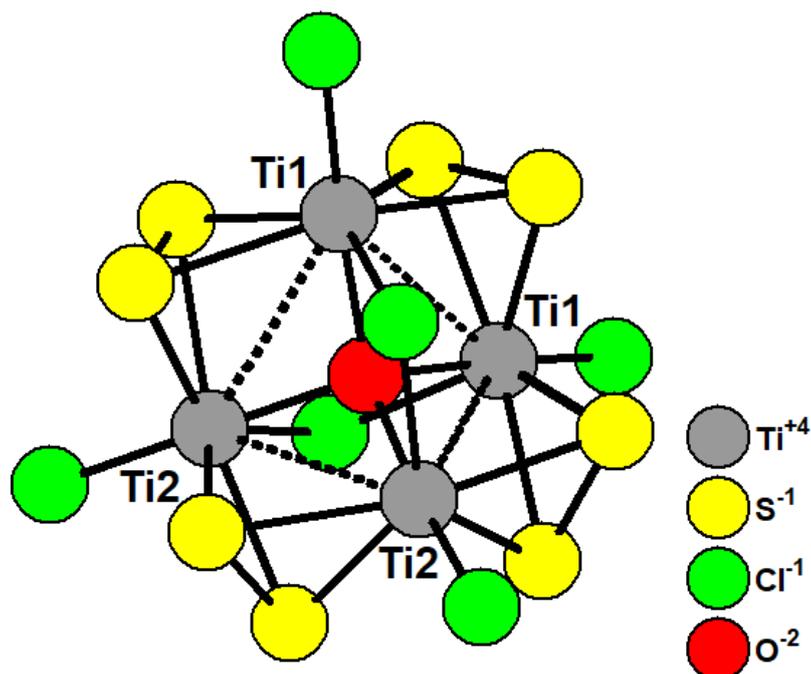


Рисунок 24. Строение комплексного фрагмента $Ti_4OS_8Cl_6$

Часть халькогалогенидов M_4O образует цепочечные структуры. В этом случае мостиковый μ_2-NaI замещается на μ_2-Q , который становится мостиковым между соседними звеньями цепи, как в случае $Ta_4OTe_9I_4$ (Рис. 25). В недавней статье [83] авторы с помощью DFT-расчётов предсказали, что $Ta_4Ote_9I_4$ должен обладать сегнетоэлектрическими свойствами, с спонтанной поляризацией вдоль оси z , что является довольно редким явлением. Авторы заключили, что материалы на основе этого комплекса могут быть интересны для применения при создании устройств хранения данных нового поколения.

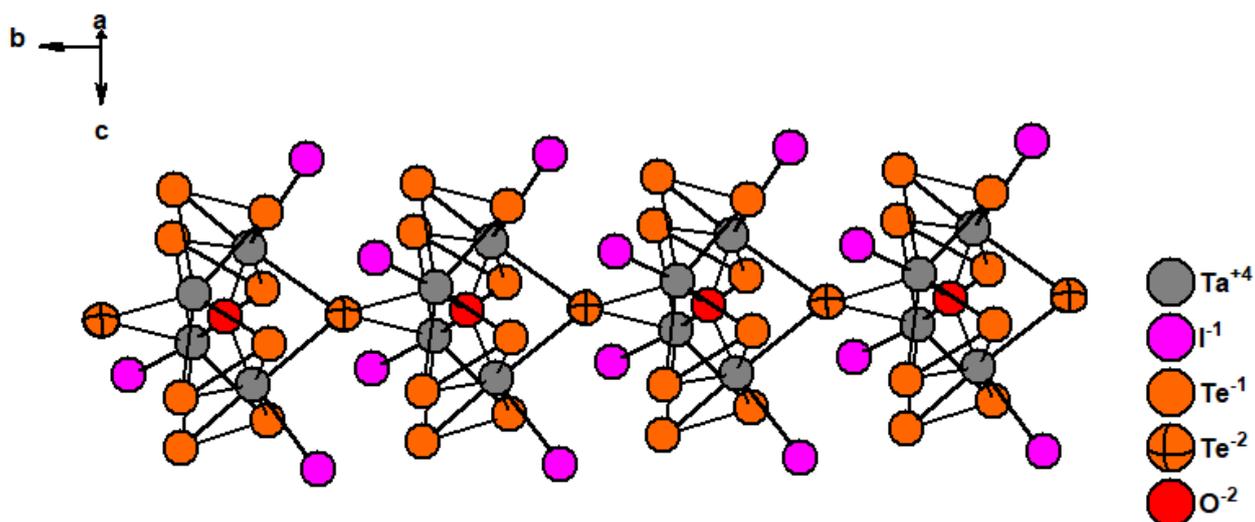


Рисунок 25. Строение цепочки $Ta_4O(\mu_2-Te_2)_4(\mu_2-Te)_{2/2}I_4$

Есть пример цепочечного тетраэдерного халькогалогенида Nb с несколько другим строением. В структуре $Nb_4(Te_2)_4Te_4I$ (Рис. 26) [77] в качестве мостиковых атомов между звеньями цепи выступают μ_2 -I. Структура этого халькогалогенида также интересна, потому что вместо четырёх терминальных атомов Hal здесь четыре терминальных Te^{2-} , по одному на каждый атом Nb. Любопытно, что это соединение построено похожим образом с халькогалогенидами M_4O , однако кислород в центре комплекса отсутствует. Вероятно, он всё же присутствует в структуре, однако не был найден в ходе решения структуры, что, учитывая большое число тяжёлых атомов в комплексе, совсем не удивительно.

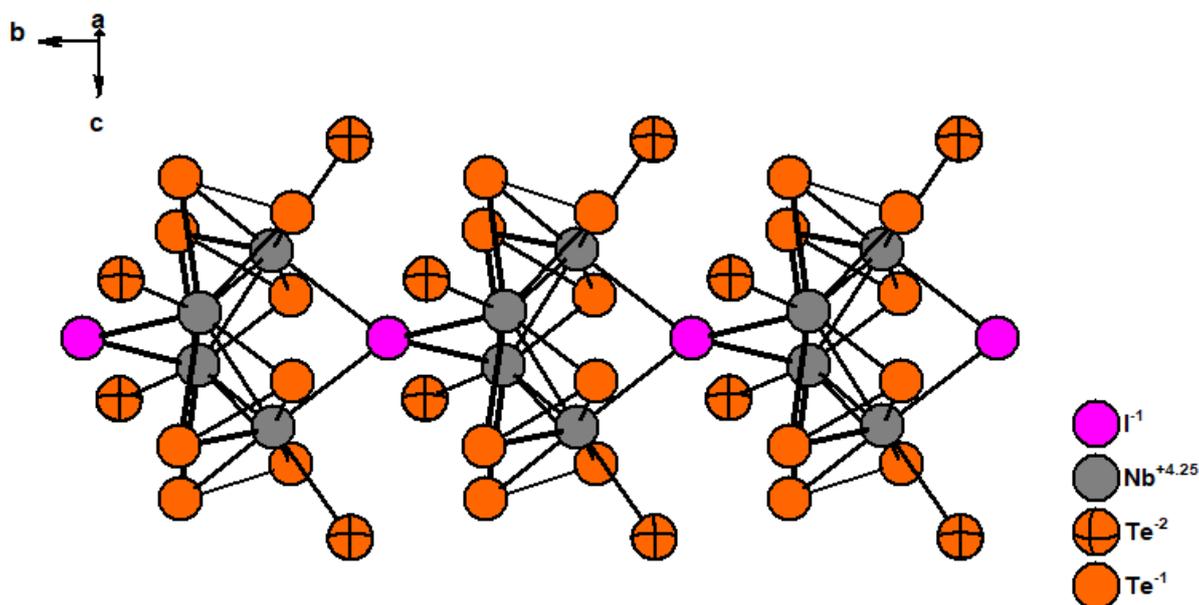


Рисунок 26. Строение цепочки $Nb_4(\mu_2-Te_2)_4Te_4(\mu_2-I)_{2/2}$

С точки зрения синтеза халькогалогениды с ядром M_4Q и M_4O очень похожи друг на друга. Получают их ампульным синтезом из простых веществ с добавлением источника кислорода (H_2O , воздух, кислород-содержащие соединения M) при температурах $T = 400 - 1000^\circ C$. В некоторых статьях авторы отмечали, что они не дозировали кислород в реакционную смесь, а добавляли его путём настаивания смеси « $M+Q+Hal$ » на воздухе.

Часть тетраэдерных халькогалогенидов металлов 4-5 групп имеет кластерную природу, то есть происходит образование ковалентных связей $M-M$. Такое, например, наблюдается у упомянутого выше $V_4S_9Br_4$. Образование связей $M-M$ возможно лишь в том случае, когда на атомах металла присутствуют электроны, то есть в случае, если конфигурация атома металла не d^0 . Конфигурацию d^0 центрального атома имеют комплексы титана $Ti_4Se_9I_6$, $Ti_4OQ_8Hal_6$,

$Ti_4OTe_9I_4$. Таким образом об образовании кластерных комплексов можно говорить лишь в случае тетрадерных халькогалогенидов металлов 5 группы.

В литературе описан пример трёхъядерного халькогалогенида Nb состава $[(Te_4)Nb_3O(Te_2)_2I_6]I$ со структурой, похожей на структуру тетрадерных комплексов M_4O , в котором присутствует ядро Nb_3O . Атомы ниобия в комплексе соединяются аналогично мостиковыми дихалькогенидными группами, а также присутствует мостиковый катион $(Te_4)^{4+}$, соединяющий два атома металла [86]. Строение комплекса представлено на Рисунке 27.

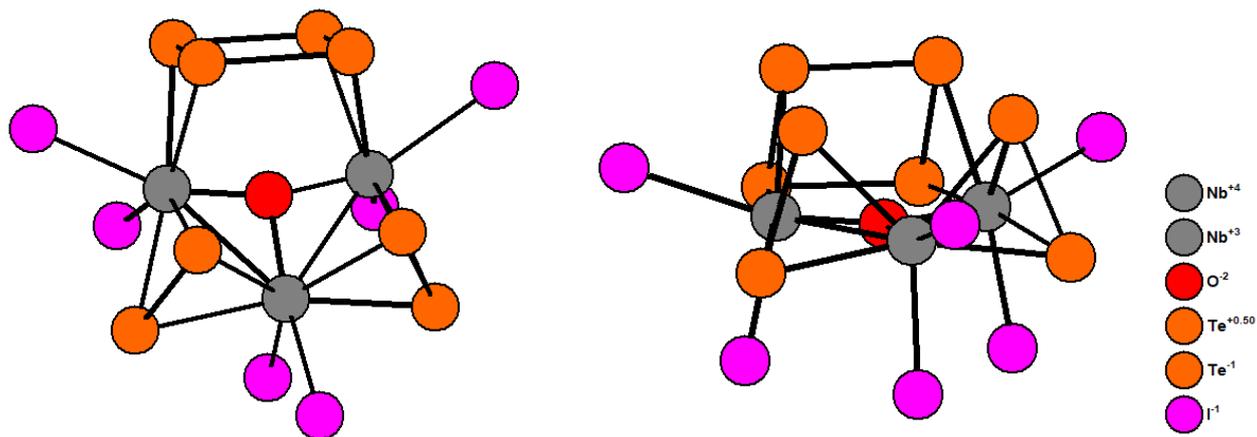


Рисунок 27. Строение комплекса $[(\mu_2\text{-Te}_4)\text{Nb}_3\text{O}(\mu_2\text{-Te}_2)_2\text{I}_6]I$ в двух проекциях

1.2.5. Шестиядерные халькогалогениды

В последнюю очередь рассмотрим шестиядерные халькогалогениды, которые были получены для Nb. Прежде всего это серия шестиядерных тригональнопризматических тиобромидов $A_3[Nb_6SBr_{17}]$ ($A = Tl, K, Cs, Rb$) [87,88]. Структура $Rb_3[Nb_6SBr_{17}]$ представлена на Рисунке 28. Атомы металла образуют тригональную призму. Длины связей Nb-Nb в основании каждого треугольника Nb_3 равняются 2.9522 – 2.9816 Å. Длинные расстояния между Nb из разных Nb_3 равны 3.2757 – 3.2763 Å. Внутри тригональной призмы располагается $\mu_6\text{-S}$, с длинами связей Nb-S 2.3676 – 2.3784 Å. Атомы Nb попарно соединяются мостиковыми $\mu_2\text{-Br}$. На атомы Nb в одной плоскости приходится по одному бромидного мостику, а атомы Nb из соседних плоскостей попарно соединяются двумя $\mu_2\text{-Br}$ каждый. Длины связей Nb- $\mu_2\text{-Br}$ в комплексе равняются 2.5745 – 2.6934 Å. К каждому атому Nb присоединяется ещё по одному терминальному Br с длинами связей Nb-Br 2.6765 – 2.7099 Å. Два атома брома, Br9, выступают в качестве мостиковых между соседними шестиядерными комплексами, что приводит к образованию цепей. Соответствующее расстояние Nb-Br9 из-за этого немного удлиняется и равно 2.7886 Å.

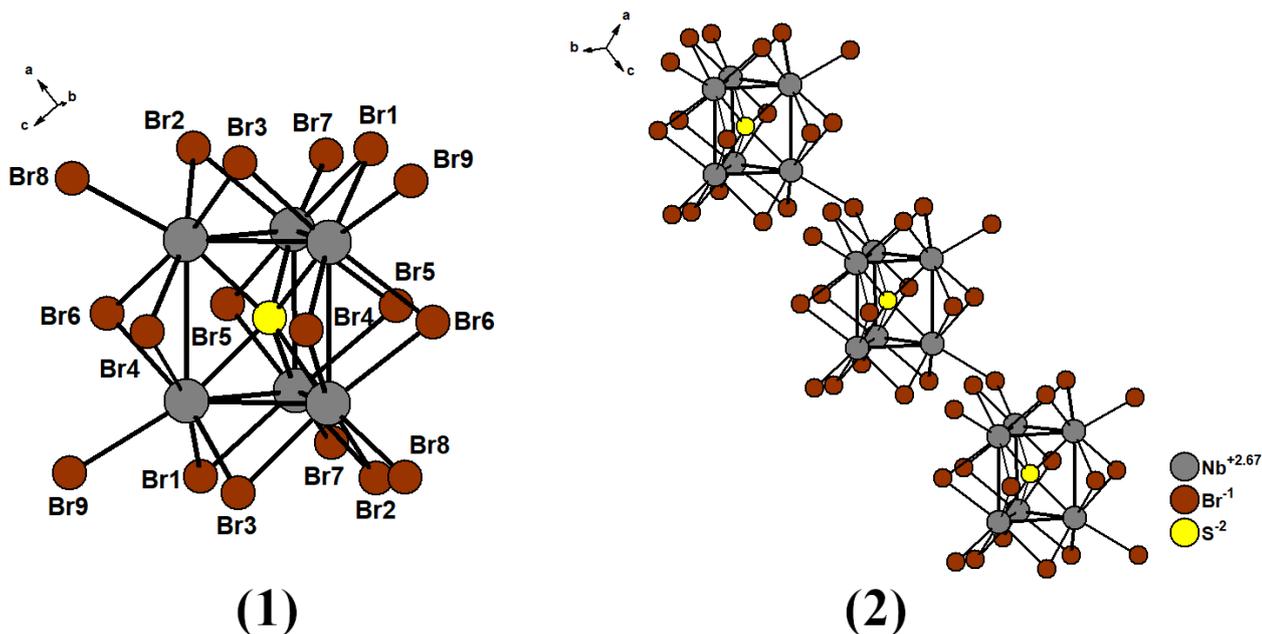


Рисунок 28. (1) – строение комплекса $[\text{Nb}_6(\mu_6\text{-S})(\mu_2\text{-Br})_{12}\text{Br}_4\text{Br}_{2/2}]$, (2) - строение цепи в структуре $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$

Данные халькогалогениды ниобия получают с помощью ампульного синтеза при 800°C с использованием NbHal_5 , AX (A = Cs, Rb, K) и металлического ниобия. При получении $\text{Tl}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ в реакционную смесь добавлялся металлический таллий.

Для ниобия также был получен октаэдрический халькогалогенид состава Nb_6SI_9 и его гидрид Nb_6HSI_9 [89]. С точки зрения структуры мы имеем классический октаэдр из атомов металла, вписанный в куб из мостиковых лигандов (Рис. 29). Однако здесь в качестве μ_3 -лигандов, соединяющих треугольные поверхности в октаэдре, выступают одновременно и I, и S. Длины связей Nb-Nb в октаэдре равняются $2.8851 - 2.9797 \text{ \AA}$. Между собой атомы Nb по треугольным граням соединяются мостиковыми $\mu_3\text{-I}$ с расстояниями Nb- $\mu_3\text{-I}$ $2.8251 - 2.8995 \text{ \AA}$ или мостиковыми $\mu_3\text{-S}$ с расстояниями Nb- $\mu_3\text{-S}$ $2.4339 - 2.4612 \text{ \AA}$. К каждому атому Nb присоединяется терминальный I, длины связей Nb-I $2.8532 - 2.8649 \text{ \AA}$. В кристаллической структуре Nb_6HSI_9 и Nb_6SI_9 октаэдрические комплексы образуют цепи, путём обобществления терминальных I и мостиковых $\mu_3\text{-S}$ между соседними звеньями.

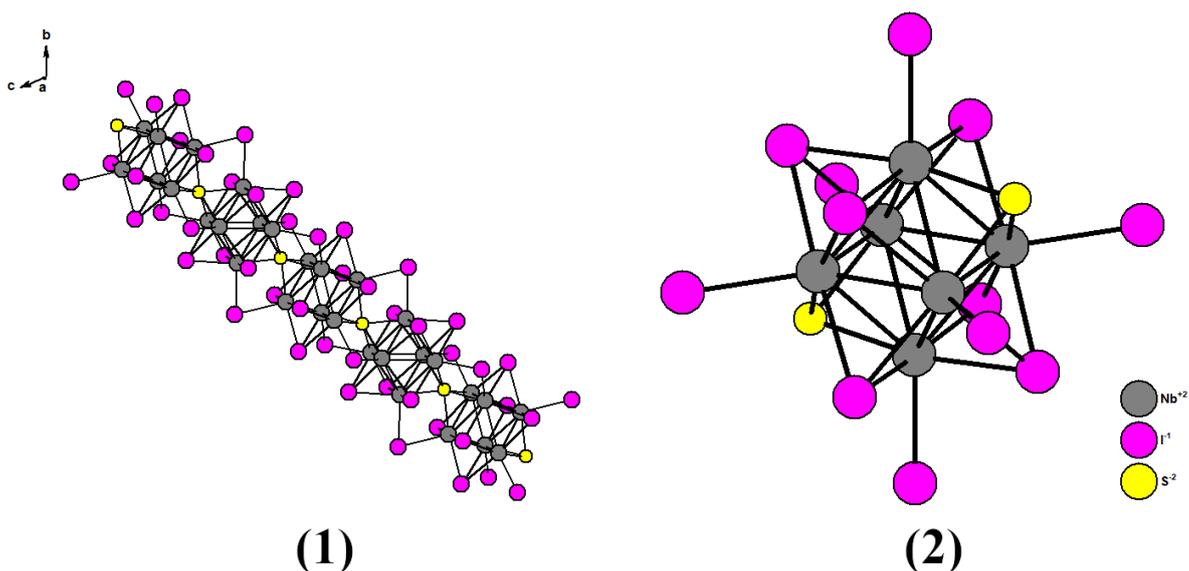


Рисунок 29. (1) - строение цепочки в структуре Nb_6SI_9 , (2) - строение фрагмента $[\text{Nb}_6(\mu_3\text{-S})_{2/2}(\mu_3\text{-I})_6\text{I}_{6/2}]$

Данный октаэдрический комплекс получается в результате реакции между простыми веществами Nb и S с добавлением Nb_6I_{11} или Nb_3I_8 в запаянном ниобиевом сосуде, который в свою очередь запаян в кварцевую оболочку. Синтез проводится при 900-1000°C в течение 5-10 суток и с выходом около 95% даёт искомый продукт. Изоструктурный гидрид Nb_6HSI_9 получают путём нагревания при 300°C Nb_6SI_9 в атмосфере H_2 . Авторы статьи отмечают высокую стабильность Nb_6SI_9 при стоянии на воздухе и даже в разбавленных щелочах и кислотах, однако соответствующий гидрид медленно разлагается на влажном воздухе с выделением H_2S . Октаэдр Nb_6 значительно искажён, однако становится более симметричным при образовании гидрида. Исследование магнитных и электрофизических свойств кластера показало, что он является парамагнетиком и узкозонным полупроводником с энергетической щелью в 0.1 эВ.

Как видно из литературного обзора, химия халькогалогенидов металлов 4-5 групп очень богата на разные структуры. Нуклеарность образующихся соединений изменяется в диапазоне от 1 до 6, часто в структурах встречаются цепочечные и слоистые мотивы, что связано со свойством галогенов и халькогенов выступать в качестве мостиковых групп. Некоторые из представленных соединений демонстрируют интересные электрофизические и магнитные свойства, могут применяться в процессах CVD в качестве прекурсоров. Халькогалогениды металлов 4-5 групп разделяют много общего с точки зрения синтеза, потому что основным методом получения большинства из представленных соединений является ампульный синтез с использованием простых веществ при температурах 400-1000°C. Однако основной фокус внимания был направлен на изучение халькогалогенидов Nb и Ta, и чрезвычайно мало

примеров представлено для V, чему, на первый взгляд, нет разумного объяснения, поскольку известный $V_4S_9Br_4$ имеет аналогичную другим полученным соединениям Nb и Ta структуру и получается в сходных условиях. Всё это позволяет допустить, что, используя хорошо известные подходы для Nb и Ta, на примере V можно получить серию различных халькогалогенидов ванадия, которые будут принадлежать к одному или другому из описанных семейств халькогалогенидов и будут иметь сходные свойства. Руководствуясь этими размышлениями, мы и начали нашу поисковую работу по получению и характеристике новых халькогалогенидов ванадия, что подробно описывается в дальнейших разделах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и методы

2.1.1. Исходные реагенты

Порошок ванадия (99%) был приобретён в фирме «СибМеталлТорг» (Россия) и промыт в HCl, а затем высушен в динамическом вакууме. Между экспериментами ванадий хранился в сосуде Шлёнка в атмосфере Ag. Порошок селена (99.99%, размер частиц 50 мкм) был приобретён в фирме «СибМеталлТорг» (Россия). Гранулированный йод (99%) был приобретён в Научно-производственном объединении «Йодобром» (Россия). Диселенид ванадия был получен по прямой реакции между простыми веществами с использованием стехиометрических количеств веществ в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле при 750°C, синтез проводился в течение 3 суток. Диоксид селена получали в две стадии: сначала элементарный селен окисляли избытком H₂O₂ для получения H₂SeO₃, затем проводили разложение H₂SeO₃, нагревая его в динамическом вакууме при 250°C. Получающийся SeO₂ хранился в эксикаторе с P₂O₅ для того, чтобы избежать образования селенистой кислоты.

2.1.2. Методы анализа и приборы

Запись рентгеновских порошковых дифрактограмм (XRPD) проводили с использованием автоматического дифрактометра Philips PW 1830/1710 (Cu K α излучение, графитовый монохроматор, кремниевая пластинка использовалась в качестве стандарта). Образец растирали в ступке с гексаном, после чего получающийся раствор наносили на полированную низкофоновую кремниевую кювету. При высыхании получался тонкий слой вещества. Для записи рентгеновских порошковых дифрактограмм также использовался дифрактометр Bruker D8 Advance (Cu K α излучение, динамическая первичная щель, линейный детектор LYNXEYE XE-T, 2 θ 5-60°). Образцы готовили аналогичным образом.

Кристаллы для исследований спектральными методами отбирали вручную из массы продукта. ИК-спектры в дальнем ИК-диапазоне записывали с использованием спектрометра VERTEX 80. ИК-спектры в ближнем ИК-диапазоне записывали с использованием Фурье ИК-спектрометра Scimitar FTS 2000 «DIGILAB»; кристаллы соединений прессовали с сухим KBr под вакуумом. КР-спектры (Рамановские) для монокристаллов записывали с помощью Рамановского спектрометра LabRAM HR Evolution. ЭПР-спектры снимали на спектрометре E-109 фирмы Varian в X диапазоне частот при температурах 77 и 300 К. В качестве эталона по g-фактору использовали E'-центр в кварце с $g = 2.0002$. Запись и анализ ЭПР-спектров выполнил д.ф.-м.н. Надолинный В. А. Термогравиметрический анализ проводили с использованием

инструмента NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance (образцы помещали в тигель из Al_2O_3 , запись проводили в токе He, скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, температурный диапазон $30\text{--}830\text{ }^\circ\text{C}$). Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3000 с приставкой Bruker QUANTAX 70. Исследования методом ИСП-АЭС проводили с использованием спектрометра Thermo Scientific iCAP-6500; вскрытие проб проводили растворением в концентрированной HNO_3 . CHNS анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube. Электрическое сопротивление измеряли с спрессованного в таблетку вещества с использованием четырёх-контактного метода. Электрические контакты были сделаны из графитовой пасты. Эксперименты по измерению сопротивления проводил к.т.н. Кузнецов В. А. ДТА эксперименты проводились на собранной в лаборатории установке, которая работала с использованием термоконтроллеров фирмы Поликон (Россия) с термопарой К-типа. Смеси «V + Q (Q = S, Se, Te) + Hal (Hal = CCl_4 , Br_2 , I_2)» помещали в мольном соотношении 1:1:1 в кварцевую ампулу объёмом 4 мл после чего ампулу вакуумировали и запаивали. Эксперименты проводили при скорости нагрева $10\text{ K}/\text{мин}$ в диапазоне $T = 25\text{--}730\text{ }^\circ\text{C}$, и пустая ампула использовалась в качестве образца сравнения. Данная установка была собрана Полтарак П. А.

Магнитные свойства изучали в температурном диапазоне $T = 1.77\text{--}300\text{ K}$ при магнитных полях $H = 0\text{--}10\text{ кЭ}$ с использованием SQUID магнитометра Quantum Design MPMS-XL. Для определения влияния термомагнитной предыстории измерения проводили в различных режимах: при нагревании образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC); при охлаждении образца в фиксированном магнитном поле с последующим нагревом (FC); и при развёртке поля при фиксированной температуре. Парамагнитная компонента магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ определялась вычитанием температурно-независимого диамагнитного вклада χ_d рассчитанного в соответствии с аддитивной схемой Паскаля из общей магнитной восприимчивости $\chi = M/H$. Магнитометрия проводилась к.ф.-м.н. Лавровым А. Н.

Оптимизация геометрии и расчет электронной структуры молекулярного фрагмента $[\text{V}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_2)_4(\mu_2\text{-I})_2\text{I}_4]$, содержащего четыре неспаренных электрона, были проведены методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) в программном пакете ADF2017 [90,91] с использованием функционала VWN+S12g и VWN+S12h [92–94] и полноэлектронного базиса TZP [95]. Расчет геометрии проводился в вакууме в рамках симметрии C_1 , однако симметрия оптимизированного фрагмента близка к D_2 . Расчетный ИК-спектр не содержал мнимых частот. Учет релятивистских эффектов производился с использованием гамильтониана ZORA (zero order regular approximation) [96]. Заряды атомов рассчитывали методом Бейдера [97]. Анализ методом ELF (Electron localization function) [98,99] был проведён с использованием программы Dgrid-4.6 [100] с размером сетки 0.05 у.е. (0.026 \AA).

Спиновые плотности на атомах были определены интегрированием электронной плотности на атомах, определённой с помощью метода QTAIM [97] Данный расчёт для нас произвёл к.х.н. Гайфулин Я. М. Расчёт энтальпии проводили с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO 7.1 [101] с использованием псевдопотенциала PAW PBEsol, взятого из PSLibrary [102]. При расчёте был использован модуль `rw.x` с оптимизацией геометрии в режиме `vc-relax`. Энтальпия, полученная на финальном этапе расчёта, затем переводилась в кДж/моль и нормировалась с учётом количества атомов каждого типа в ячейке и энергий простых веществ, полученных похожим образом.

Мы применили расчёт методом DFT с трёхмерно-периодическими граничными условиями с помощью пакета CP2K v.8.2 [103] для уточнения расположения атомов водорода, связанных с азотом в молекулах `dmp` в соединении $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$. Расчёт с использованием плоских гауссовых волн [104] проводили с использованием функционала PBE [105] с D3(BJ) поправками [106,107]. Валентные электроны описывались базисным набором TZVP-MOLOPT-GTH [108], внутренние электроны описывались псевдопотенциалами Гедекера-Теттера-Хуттера [109–111]. Уточняемый фрагмент содержал все атомы из одной ячейки (две формульные единицы $V_4OSe_8I_6 \cdot dmp$, общая кратность 9, четыре неспаренных электрона на формульную единицу) с зафиксированными параметрами ячейки. Геометрические параметры для контактов N...I для двух разных вариантов расположения атома водорода приведены в Таблице П1. Стоит отметить, что остаточная электронная плотность указывает на присутствие минорной (<1 %) дезориентации фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$ или какой-то схожей формы. Подобный расчёт с применением CP2K мы применяли для оптимизации геометрии $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ и $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$. Расчёты с применением CP2K произвёл к.х.н. Хисамов Р. М.

Для соединения $[V_4OSe_8I_5]_{\infty}$ мы применили расчёт с использованием программного комплекса BAND2022 [112] с функционалом плотности PBEsol [113] и полноэлектронным базисом TZP (Triple Zeta plus Polarization) для всех атомов [95], скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении ZORA (The zeroth order regular approximation) [114]. Для описания модельных структур использовались экспериментальные координаты атомов, которые не оптимизировались. Энергия ($\Delta E/FU$, FU - formula unit) рассчитывалась как разность энергий исследуемой системы и входящих в её состав отдельных сферически симметричных и ограниченных по спине атомов [115]. Расчёты с применением BAND2022 произвела д.ф.-м.н. Козлова С. Г.

Исследования методом РФЭС-спектроскопии проводили на рентгенофотоэлектронном спектрометре FLEXPS (Specs, Германия) с энергоанализатором электронов Phoibos 150 и DLD детектором. Возбуждение спектров проводилось излучением Mg K α . Энергия пропускания анализатора 20 эВ. Вакуум в системе $\sim 10^{-10}$ мбар. Калибровка энергии электронов проводилась

относительно линии $C1s = 284.7$ эВ от углеводородных поверхностных загрязнений. Концентрация элементов рассчитывалась из площади пиков с учетом сечения фотоионизации электронов и длины свободного пробега электронов. Разложение линий на компоненты проводили в программе CasaXPS. Линии $C1s$, $O1s$, $N1s$ разлагали на симметричные компоненты в виде произведения гауссовой и лоренцовой функций. Спектр ванадия $V2p_{1/2, 3/2}$ представляет спин-орбитальный дублет. В процессе подгонки фиксировали величину спин-орбитального расщепления ~ 7.33 эВ и отношение интенсивностей линий в дублете 0.5. Компоненты $V2p_{1/2, 3/2}$ моделировались симметричными гаусс-лоренцовыми линиями и дополнительными сателлитными линиями от каждой компоненты. Компонента $V(IV)$ уширена и имеет сложную форму вследствие появления мультиплетной структуры и моделировалась асимметричными лоренцовыми компонентами. Компонента $V2p_{1/2}$ уширена по сравнению с $V2p_{3/2}$ вследствие костер-крониговского оже процесса. В процессе подгонки также добавлялись сателлитные линии для $V2p_{1/2, 3/2}$ компонент. Запись и обработка РФЭС-спектров была выполнена к.ф.-м.н. Асановым И. П.

Дифракционные данные для монокристаллов были получены с использованием дифрактометра Bruker D8 Venture (детектор PHOTON III CMOS, Mo $I\mu S3.0$ рентгеновский источник, $MoK\alpha$ излучение $\lambda = 0.71073$ Å фокусировалось с помощью зеркал Монтеля, N_2 -поточковый криостат) применяя 0.5° ω - и ϕ -сканирующие техники. Редукция экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета APEX 3 [116]. Поправки на масштабирование и поглощение экспериментальных интенсивностей были сделаны эмпирически с использованием SADABS в модели сильного поглотителя [117]. Структуры решали прямым методом с помощью SHELXT [118] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов с помощью SHELXL [119]. При решении и уточнении применялся графический интерфейс Olex2 [120]. Положение неводородных атомов определялось из карты электронной плотности и уточнялось в анизотропном уточнении. Кристаллографические характеристики, экспериментальные данные и прочая информация, касающаяся определения структур, приведена в Таблицах П2-П8. Для соединения $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ мы обнаружили, что молекулы 3,5-диметилпиразола разупорядочены около частных позиций, поэтому они уточнялись с использованием дополнительных «мягких» ограничений на равенство эквивалентных длин связей (SADI), плоскость молекул (FLAT) и корреляций атомных смещений в приближении жёсткого тела (RIGU). Атомы водорода добавлялись геометрически. Монокристалльный эксперимент, решение и уточнение структуры выполнил к.х.н. Комаров В. Ю. Анализ межмолекулярных взаимодействий проводился с помощью Mercury 4.0 [121] и CrystalExplorer [122]. Обработку порошковых дифрактограмм проводили с использованием [123].

2.2. Синтез халькогалогенидов ванадия

2.2.1. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (соединение 1)

Порошок ванадия (0.170 г, 3.33 ммоль), порошок селена (0.260 г, 3.29 ммоль), йод в гранулах (0.831 г, 3.27 ммоль) и дистиллированную воду (20 мкл, 1.11 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до 220°C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре в течение 60 ч. После этого ампулу охлаждали с печью в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^\circ C$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с чёрными кристаллами в форме квадратных пластинок (Рисунок П9). Выход продукта составил 73% относительно загрузки селена (синтез проводился с небольшим недостатком селена). Формула, рассчитанная для кристаллов на основе энергодисперсионного анализа – $V_{4.0}Se_{7.6}I_{7.3}$ (расч. $V_4Se_8I_8$). Для продукта наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной порошковой дифрактограммы с расчётной (Рис. 30). ИК-, КР- и ЭПР-спектры для $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ приведены в Главе 3.

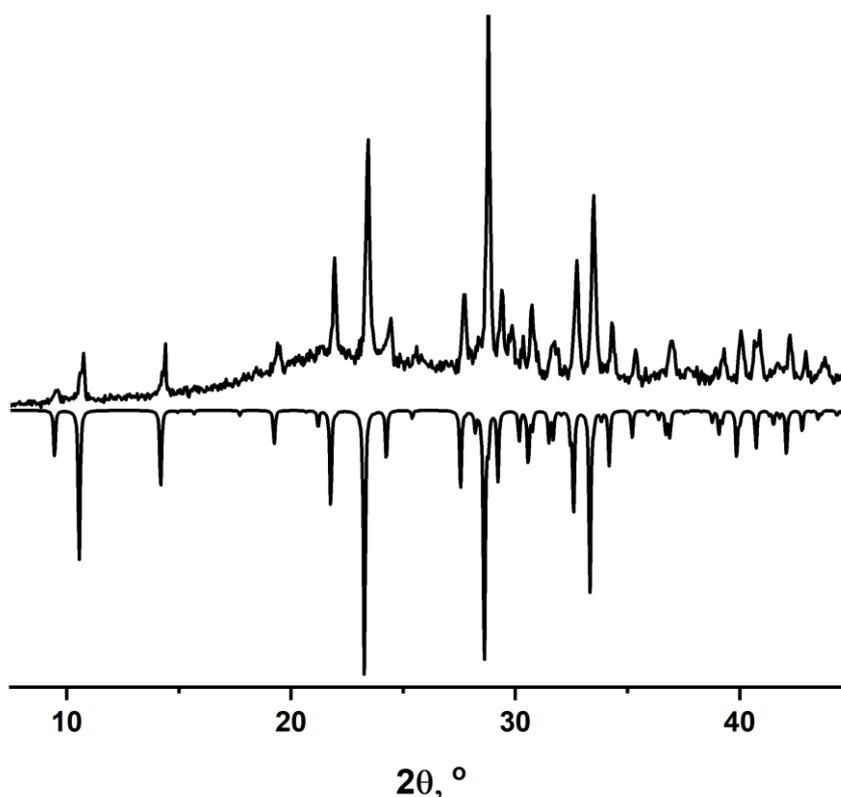


Рисунок 30. Сравнение порошковых дифрактограмм, сверху - экспериментальная дифрактограмма продукта синтеза, снизу - расчётная для $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$

2.2.2. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение 2)

Порошок VSe_2 (0.448 г, 2.14 ммоль), порошок SeO_2 (0.032 г, 0.288 ммоль) и йод в гранулах (0.831 г, 3.27 ммоль) тщательно растирали в ступке, а затем помещали в ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до $250^\circ C$ в течение 10 ч и выдерживали при этой температуре в течение 48 ч. После этого ампулу охлаждали с печью в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^\circ C$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. В результате синтеза в нижней части ампулы образовалась смесь из чёрных кристаллов в форме квадратных пластинок, палочек и чёрного осадка. Выход продукта составил несколько кристаллов. Кристаллы обоих видов были отобраны на исследования. Формула, рассчитанная для кристаллов в виде пластинок на основе энергодисперсионного анализа – $V_{4.0}Se_{6.6}I_{9.1}$ (расч. $V_4Se_8I_{10}$), для кристаллов в форме палочек – $V_4Se_{6.9}I_{9.5}$ (расч. $V_4Se_8I_{10}$) (Рисунок П10). Порошковая дифрактограмма для основной массы продукта реакции плохо совпадала как с дифрактограммой ожидаемого продукта, так и с дифрактограммами других селеноидов, и вероятно вещество представляет собой смесь бинарных соединений, где основными продуктами являются оксиды V_4O_9 и V_2O_5 .

2.2.3. Синтез $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (соединение 3)

Порошок ванадия (0.180 г, 3.53 ммоль), порошок селена (0.268 г, 3.39 ммоль), йод в гранулах (0.872 г, 3.43 ммоль), дистиллированную воду (40 мкл, 2.22 ммоль) и 3,5-диметилпиразол (0.062 г, 0.652 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до $220^\circ C$ в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре в течение 94 ч. После этого ампулу охлаждали с печью в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^\circ C$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с чёрными кристаллами в форме квадратных пластинок. Продукт несколько раз промывали $EtOH$ до образования бесцветного раствора (3 раза по 50 мл). Выход продукта составил 83% относительно загрузки селена (синтез проводился с небольшим недостатком селена). Результаты CHN анализа на формулу $C_5H_7N_2V_4OSe_8I_6$: C – 3.2% (расч. 3.5%), N – 1.5%

(расч. 1.6), Н – 0.6% (расч. 0.5%). Для продукта наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной порошковой дифрактограммы с расчётной (Рис. 31). ИК- и КР-спектры представлены в Главе 3. Вещество неограниченно долго хранится в неоткрытой ампуле после синтеза и в течение недель (месяцев) после вскрытия при хранении в закрытой баночке. Соединение нерастворимо в распространённых органических растворителях, таких как гексан, ацетон, бензол, CCl_4 , CHCl_3 , EtOH, iPrOH, ДМСО, ДМФА.

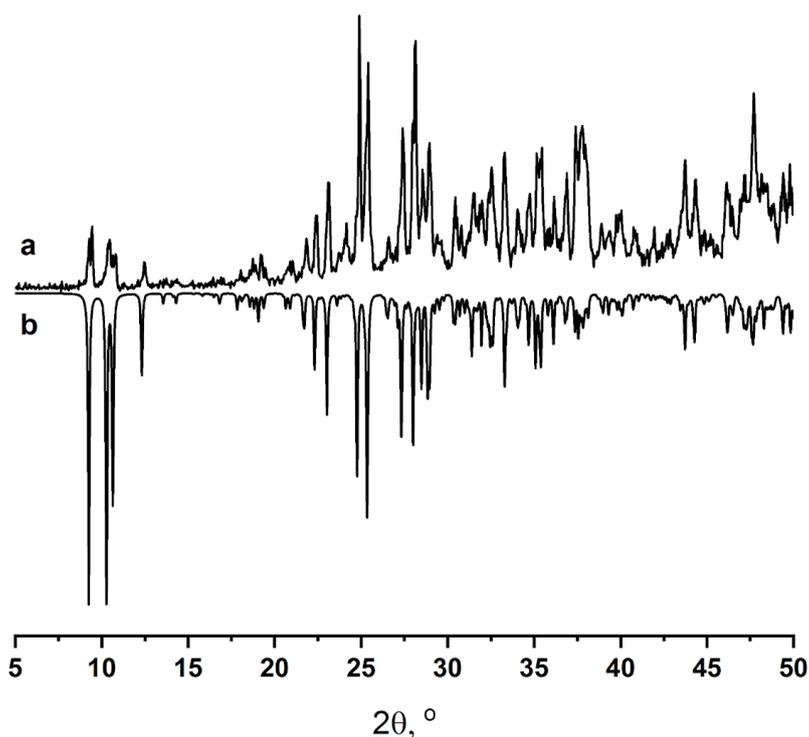


Рисунок 31. Сравнение порошковых дифрактограмм, (a) – экспериментальная дифрактограмма продукта $\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6 \cdot \text{dmp}$, (b) – рассчитанная на основе структуры соединения дифрактограмма. Рисунок взят из [129]

2.2.4. Синтез $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (соединение 4)

Порошок ванадия (0.135 г, 2.65 ммоль), порошок селена (0.428 г, 5.42 ммоль), йод в гранулах (0.846 г, 3.33 ммоль) и дистиллированную воду (20 мкл, 1.11 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до 290°C в течение 3 ч и выдерживали при этой температуре в течение 69 ч. После этого ампулу охлаждали с печью в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и

иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^{\circ}\text{C}$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с чёрными кристаллами в форме палочек (Рисунок П11). Продукт несколько раз промывали EtOH до образования бесцветного раствора (3 раза по 50 мл). Выход продукта составил 80% относительно загрузки ванадия. Для продукта наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной порошковой дифрактограммы с расчётной (Рис. 32). ИСП-АЭС анализ дал соотношение $\text{Se/V} = 2.0$ (расч. $\text{Se/V} = 2.0$). В ходе подготовки образца для АЭС происходило значительное выделение йода, поэтому он не определялся. Формула, рассчитанная для кристаллов в виде палочек на основе энергодисперсионного анализа – $\text{V}_{4.0}\text{Se}_{8.4}\text{I}_{4.6}$ (расч. $\text{V}_4\text{Se}_8\text{I}_5$). ИК- и КР-спектры представлены в Главе 3.

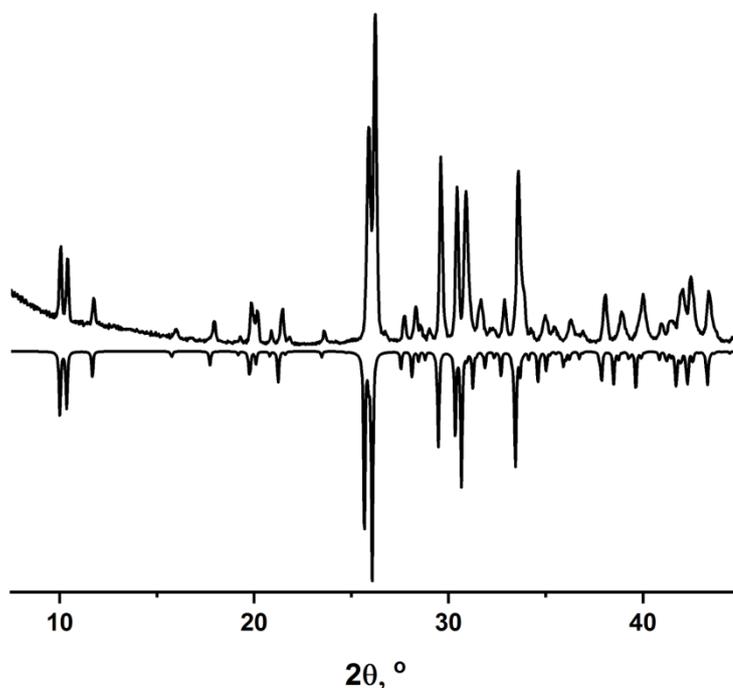


Рисунок 32. Сравнение порошковых дифрактограмм, сверху - экспериментальная дифрактограмма продукта синтеза, снизу - расчётная для $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_{\infty}$

2.2.5. Синтез $[\text{VSe}_4]_4[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (соединение 5) и $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (соединение 6)

Порошок ванадия (0.059 г, 1.16 ммоль), порошок селена (0.197 г, 2.49 ммоль), йод в гранулах (0.261 г, 1.03 ммоль) и дистиллированную воду (15 мкл, 0.83 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до 240°C в течение 4 ч и выдерживали при этой температуре в течение 72 ч. После этого ампулу охлаждали с печью в течение 24 ч.

Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^{\circ}\text{C}$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с чёрными кристаллами в форме палочек (Рисунок П12). Продукт несколько раз промывали EtOH до образования бесцветного раствора (3 раза по 50 мл). Выход продукта составил 77% относительно загрузки ванадия. Для продукта наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной порошковой дифрактограммы с расчётной (Рис. 33). Формула, рассчитанная для кристаллов в виде палочек на основе энергодисперсионного анализа – $\text{V}_{8,0}\text{Se}_{20,4}\text{I}_{8,6}$ (расч. $\text{V}_8\text{Se}_{24}\text{I}_{10}$). ИК- и КР-спектры представлены в Главе 3.

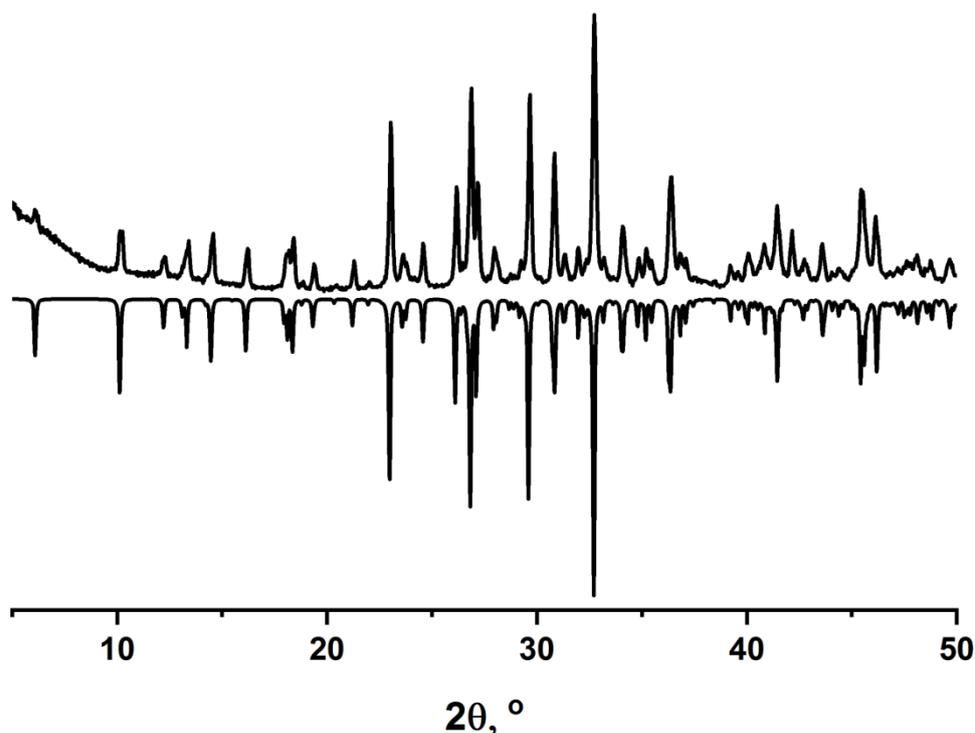


Рисунок 33. Сравнение порошковых дифрактограмм, сверху - экспериментальная дифрактограмма продукта синтеза, снизу - расчётная для $[\text{VSe}_4]_4[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$

Несколько кристаллов $[\text{VSe}_4]_{3,2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**6**) в виде чёрных палочек было выбрано при попытке синтеза соединения $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**) по следующей процедуре: порошок ванадия (0.170 г, 3.34 ммоль), порошок селена (0.273 г, 3.46 ммоль), йод в гранулах (0.852 г, 3.36 ммоль) и дистиллированную воду (20 мкл, 1.11 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали. Ампулу нагревали до 220°C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре в течение 60 ч.

После этого ампулу охлаждали с печью в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^{\circ}\text{C}$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с чёрными кристаллами в форме палочек и квадратных пластинок. Сравнение экспериментальной и расчётной порошковых дифрактограмм представлено на Рисунке 34. На дифрактограмме присутствуют рефлексы, соответствующие не только фазе $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$, но и стехиометрическому $[\text{VSe}_4]_4[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$.

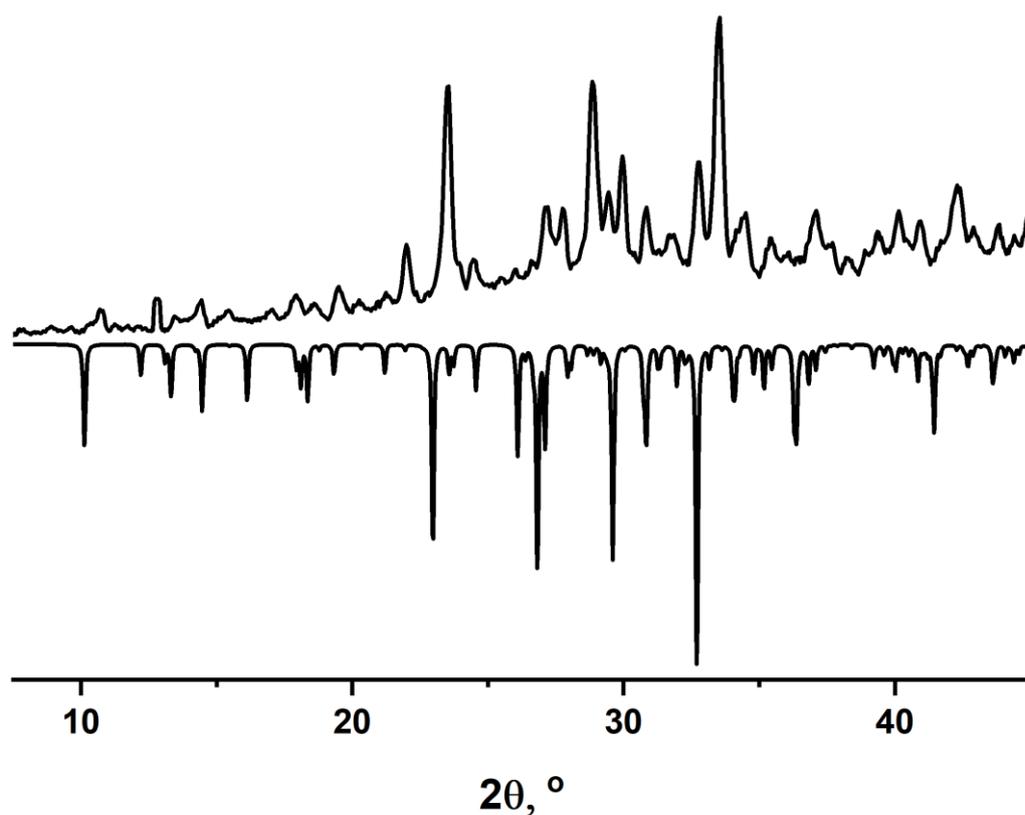


Рисунок 34. Сравнение порошковых дифрактограмм, сверху – экспериментальная дифрактограмма продукта синтеза, снизу - расчётная для $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$

2.2.6. Синтез $[\text{V}_3\text{Se}_{12}\text{I}_2]_3 \cdot 1/4\text{I}_2$ (соединение 7)

Несколько кристаллов в виде чёрных палочек было выбрано при попытке синтеза соединения $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (6) по следующей процедуре: порошок ванадия (0.060 г, 1.18 ммоль), порошок селена (0.173 г, 2.19 ммоль), йод в гранулах (0.558 г, 2.20 ммоль) и дистиллированную воду (5 мкл, 0.277 ммоль) помещали в стеклянную ампулу объёмом 20 мл (10 см в длину). Ампулу вакуумировали при охлаждении в жидком азоте, после чего запаивали.

Ампулу нагревали до 240°C в течение 2.4 ч и выдерживали при этой температуре в течение 70 ч. После этого ампулу охлаждали с печью при полностью выключенном нагреве в течение примерно 5 часов. Перед вскрытием ампулы некоторое количество непрореагировавшего йода и других летучих примесей (оксиды ванадия, иодиды ванадия, метастабильные оксоиодиды и иодиды селена) отгоняли в другой конец ампулы путём нагрева нижней части ампулы в песочной бане ($T = 150^\circ\text{C}$) в течение 10 ч. После этого ампулу вскрывали. Основным продуктом был тёмно-серый кристаллический порошок, смешанный с серо-коричневыми дендритами. Выход продукта составил несколько кристаллов. На Рисунке 35 представлено сравнение экспериментальной дифрактограммы с расчётной для $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$, который является основным продуктом в этом синтезе.

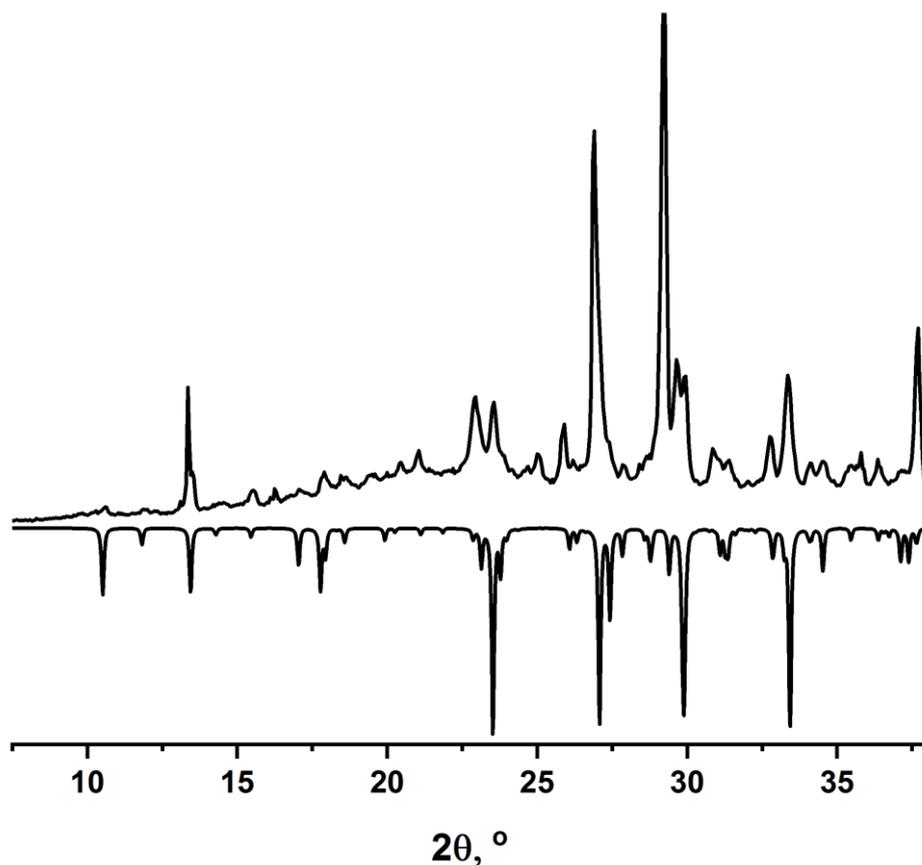


Рисунок 35. Сравнение порошковых дифрактограмм, сверху – экспериментальная дифрактограмма продукта синтеза, снизу - расчётная для $[\text{VSe}_4]_{3.2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез селеноидов ванадия

В рамках работы мы ставили целью получение новых халькогалогенидов ванадия для любых сочетаний V-Q-Hal. При этом, руководствуясь опытом, полученным для халькогалогенидов Ti, Nb и Ta, было очевидно, что в качестве метода следует использовать ампульный синтез при повышенных температурах с использованием простых веществ и/или известных бинарных соединений в качестве исходных соединений. В первую очередь мы решили установить температуру синтеза, при которой могло бы идти образование новых халькогалогенидов ванадия. Получение $V_4S_9Br_4$ ведут при 450°C , а соединений Nb и Ta даже при более высоких температурах, аналогичное мы предположили и в нашем случае. Для поиска температуры реакции мы применили метод дифференциального термического анализа.

3.1.1. ДТА-исследования

Метод ДТА состоит в том, что мы одновременно нагреваем два образца, образец сравнения и исследуемый образец, и измеряем разницу температур между ними [124]. Схема использованной установки для ДТА-исследований представлена на Рисунке 36. В нашем случае, в качестве образца сравнения выступала незапаянная пустая кварцевая ампула, в которой при нагревании не происходило химических реакций. В качестве исследуемого образца использовалась аналогичная кварцевая ампула, в которую в мольном соотношении 1:1:1 помещалась смесь «V+Q+Hal» (Q = S, Se, Te; Hal = CCl_4 , Br_2 , I_2). При протекании процессов в исследуемой ампуле мы могли на графиках ДТА наблюдать либо экзоэффект, то есть химический процесс, протекающий с выделением тепла, либо, наоборот, эндоэффект, процесс, протекающий с поглощением тепла. Базовая линия каждого эксперимента при этом могла иметь непростой вид, что, однако, не затрудняло качественный анализ. Мы предполагаем, что, скорее всего, процесс протекания необходимой нам реакции будет экзотермичным, поскольку будет образовываться термодинамически более стабильный продукт, чем смесь простых веществ. Дополнительно мы записывали и кривые охлаждения, и наличие кристаллизации мы тоже могли определять по присутствию соответствующего эффекта.

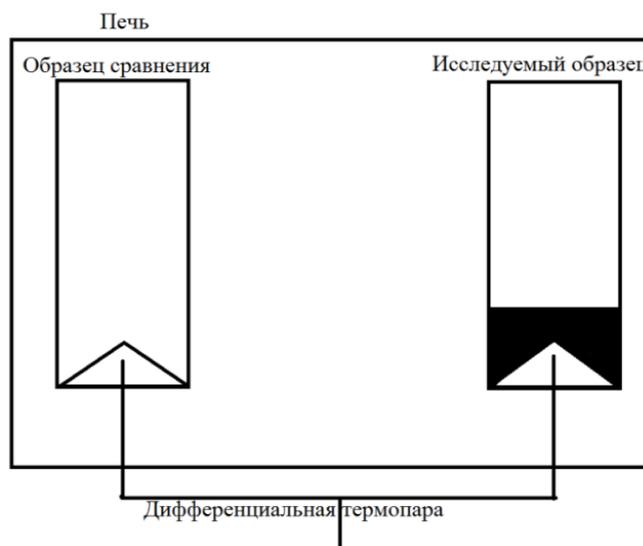


Рисунок 36. Схема использованной установки для проведения ДТА-исследований

Таким образом были исследованы все возможные сочетания «V+Q+NaI» и получена серия графиков ДТА (Рисунок П13-П20). Наибольший наш интерес вызвал эксперимент «V+Se+I₂» (Рисунок 37). Как можно увидеть по графику у нас наблюдается несколько эффектов. Первый – это эндоэффект на 110°C, связанный с плавлением I₂. Второй – это очень интенсивный экзоэффект на 225°C, что весьма неожиданно, поскольку при температуре 218°C происходит плавление Se, что скорее соответствует эндоэффекту. У этого интенсивного эффекта есть плечо в области 280°C и затем ещё один эндоэффект при T ~ 300°C.

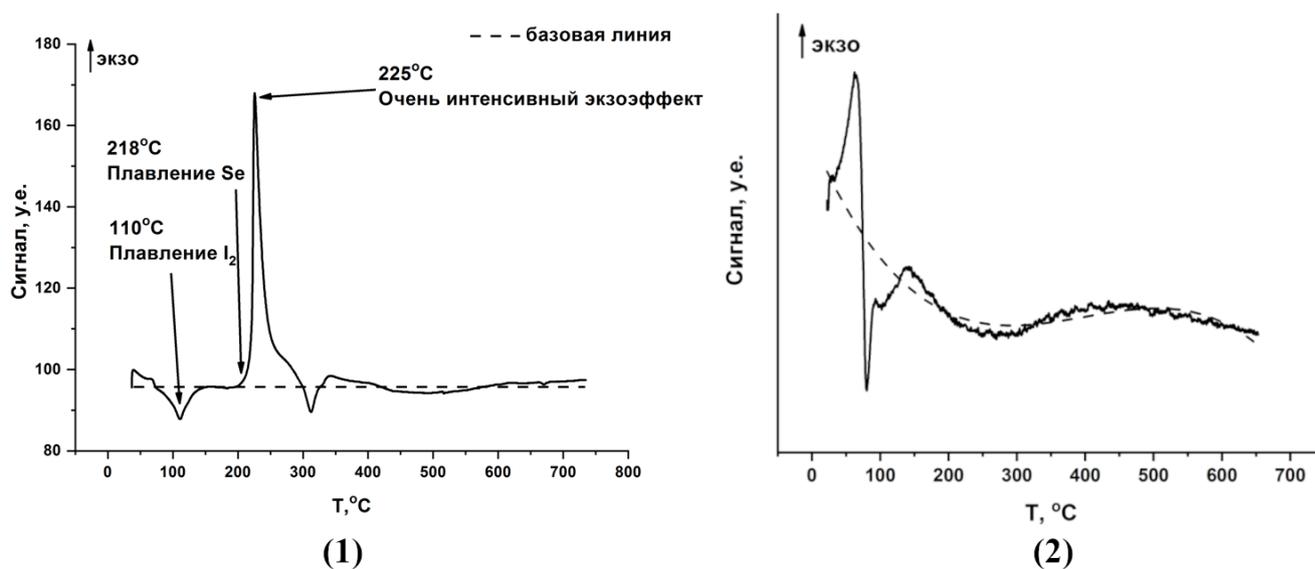


Рисунок 37. График ДТА-эксперимента «V+Se+I₂» (кривая нагрева)

Наличие очень интенсивного экзоэффекта на 225°C привлекло наше внимание. Мы предположили, что после плавления Se в этой системе начинают происходить какие-то химические реакции, которые приводят к выделению энергии. Образование селенидов и иодидов ванадия при этих температурах скорее нетипично. Можно ожидать образование метастабильных иодидов и оксоидов селена, и они по всей видимости действительно образуются в ходе синтеза, как мы установили позднее. На кривой охлаждения ДТА-эксперимента «V+Se+I₂» (Рис. 38) присутствует заметный экзоэффект на 220°C , который вероятно связан с кристаллизацией Se, либо каких-то других фаз.

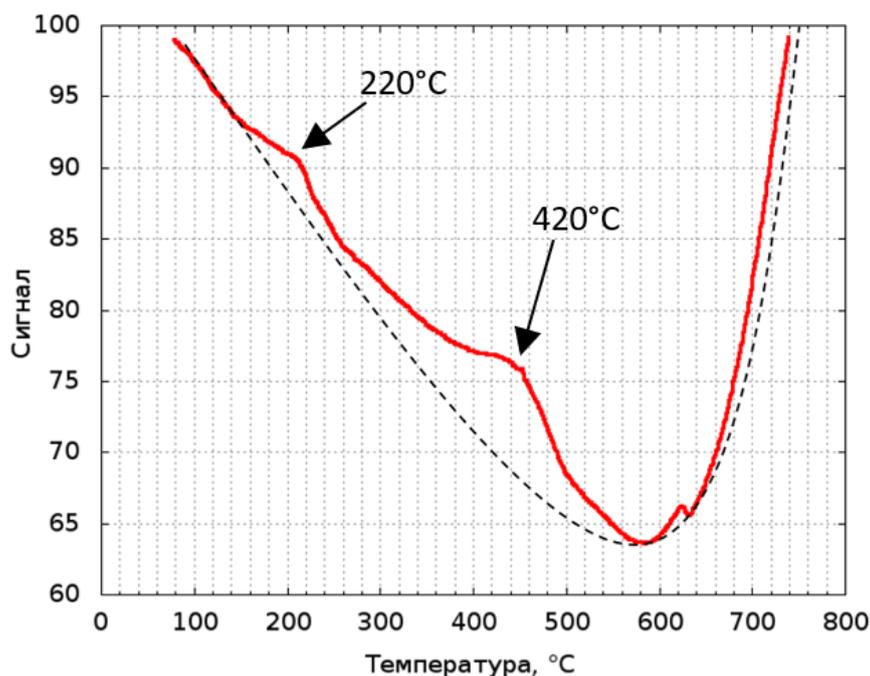


Рисунок 38. График ДТА-эксперимента «V+Se+I₂» (кривая охлаждения)

Подобный анализ в дальнейшем был проведён для всех «V-Q-Hal», и были выбраны температуры, при которых, вероятно, могут образовываться новые халькогалогениды ванадия. В первых синтезах мы использовали аналогичные смеси «V-Q-Hal» 1:1:1, как и в ДТА-экспериментах, однако в дальнейшем мы попробовали и другие варианты. К сожалению, несмотря на многочисленные попытки (Таблица 5), успехов нам удалось добиться только в системе V-Se-I. Во всех других случаях мы получали либо смесь известных бинарных соединений, либо ранее описанные халькогалогениды. Например, в системе V-S-Br при температуре 450°C мы получали тиобромид $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$.

Таблица 5. Проведённые эксперименты в системах V-Q-Hal

	S	Se	Te
Cl	<p>V+S+CCl₄ (300°C)</p> <p>36V+110S+15CCl₄+2V₂O₅ (300°C)</p> <p>36V+80S+15CCl₄+2V₂O₅ (250°C, 300°C, 350°C)</p> <p>8VS₂+3CCl₄+2H₂O (350°C)</p>	<p>V+Se+CCl₄ (350°C, 580°C)</p> <p>36V+80Se+15CCl₄+2V₂O₅ (250°C)</p> <p>8VSe₂+3CCl₄+2H₂O (250°C)</p>	<p>V+Te+CCl₄ (350°C)</p> <p>36V+80Te+15CCl₄+2V₂O₅ (250°C)</p>
Br	<p>V+S+Br₂ (150°C)</p> <p>18V+40S+15Br₂+V₂O₅ (250°C, 400°C, 450°C)</p> <p>4VS₂+3Br₂+H₂O (250°C)</p> <p>4V+8S+3Br₂+H₂O (250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C)</p> <p>4VS₂+3Br₂+H₂O (400°C, 450)</p> <p>18VS₄+15Br₂+V₂O₅ (450°C)</p> <p>4VS₄+3Br₂+H₂O (450°C)</p>	<p>V+Se+Br₂ (200°C)</p> <p>18V+40Se+15Br₂+V₂O₅ (250°C)</p> <p>VSe₂+SeO₂+Br₂ (250°C)</p> <p>4VSe₂+3Br₂+H₂O (250°C)</p>	<p>V+Te+Br₂ (260°C)</p> <p>18V+40Te+15Br₂+V₂O₅ (250°C)</p>
I	<p>V+S+I₂ (280°C, 300°C)</p> <p>18V+40S+15I₂+V₂O₅ (250°C, 300°C)</p> <p>4V+8S+3I₂+H₂O (250°C, 300°C, 350°C)</p> <p>4VS₂+3I₂+H₂O (300°C, 350°C)</p> <p>8VS₂+6I₂+2KMnO₄ (250°C)</p> <p>4V+9S+4I₂ (250°C, 300°C)</p>	<p>V+Se+I₂+H₂O (220-300°C)</p>	<p>V+Te+I₂ (320°C)</p> <p>18V+40Te+15I₂+V₂O₅ (250°C, 300°C, 450°C, 500°C, 600°C)</p> <p>4V+8Te+3I₂+H₂O (250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C)</p> <p>4V+9Te+2I₂+H₂O (250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C)</p> <p>4V+8TeI₂+H₂O (500°C)</p> <p>4V+9TeI₂+H₂O (500°C)</p> <p>18V+40TeI₂+V₂O₅ (500°C)</p> <p>18V+45TeI₂+V₂O₅ (500°C)</p> <p>18V+20I₂+45Te+V₂O₅ (600°C)</p>

3.1.2. Получение молекулярных селеноидов ванадия

На основе данных ДТА мы провели первый ампульный синтез в системе V-Se-I с использованием простых веществ. Ампулу нагревали при 220°C в течение 72 ч. В результате синтеза в нижней части мы получили чёрные (тёмно-фиолетовые на просвет) кристаллы в форме квадратных пластинок, которые после вскрытия ампулы были отобраны и отданы на исследования методом монокристалльного РСА. Кристаллы данного вещества соответствовали новому тетраядерному оксоселеноиду ванадия $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**) [125], который кристаллизуется в пр. гр. $P4_2/nbc$ с ПЭЯ $a = 11.84(1) \text{ \AA}$, $c = 18.69(1) \text{ \AA}$, $V = 2619.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Основным фрагментом в структуре этого соединения является комплекс $[V_4OSe_8I_6]$. Данное соединение стало первым в череде полученных нами селеноидов ванадия.

В центре комплекса находится атом кислорода, однако специально в синтез мы кислород не добавляли. Попадание кислорода в реакционную смесь мы связываем в первую очередь с влажностью используемых реагентов. Если ванадий мы специально очищали и хранили в атмосфере Ar в сосуде Шлёнка, то порошок Se хранился в обычных условиях, и действительно был влажным в некоторой степени, что вкупе с высокой оксофильностью ванадия привело к образованию кислород-содержащего комплекса. Для контроля за дозированием кислорода мы в дальнейшем дополнительно высушивали реагенты, а источники кислорода добавляли отдельно. Мы пробовали несколько разных реагентов в качестве источника кислорода: H_2O , SeO_2 , V_2O_5 , $KMnO_4$, O_2 , воздух. Все они показали себя положительно и в идентичных синтезах приводили к получению желаемого продукта, однако использование V_2O_5 приводило к возникновению на порошковых дифрактограммах рефлексов, соответствующих различным оксидам ванадия. В итоге среди всех вариантов мы предпочли использовать H_2O .

Изначальный вариант синтеза с простыми веществами и водой оказался не оптимальным, поскольку помимо желаемого продукта в реакционной смеси могут образовываться различные побочные продукты, вроде оксидов ванадия, иодидов ванадия и метастабильных соединений Se, а воспроизводился синтез примерно в половине случаев из всех экспериментов. Наличие побочных продуктов ванадия подтверждалось порошковыми дифрактограммами, в частности мы наблюдали образование VI_3 , V_6O_{13} и непрореагировавший Se (Рисунок П21). Под метастабильными соединениями Se мы имеем в виду иодиды и оксоиды селена состава SeI_x , SeO_yI_x . В литературе подобные соединения описаны, например в [126]. Часто в наших синтезах при доставании ещё тёплой ампулы из печи мы наблюдали образование в верхней части ампулы чёрной жидкой массы, которая не застывала быстро при остывании ампулы на воздухе, однако спустя время твердела, давая поликристаллические образования. Данные поликристаллические образования быстро гидролизировались на воздухе,

давая коричневые разводы и при растворении в гексане давали фиолетовое окрашивание, что является характерным признаком I_2 . Однако, в дальнейшем мы часто использовали в синтезах большие избытки I_2 , трёх- и четырёхкратные, и не наблюдали образование большого числа монокристаллов I_2 на стенках, но наблюдали подобные поликристаллические образования, чёрные разводы и капли на стенках ампулы. Детальный анализ этого вещества нам так и не удалось провести, из-за его неустойчивости на воздухе, однако, несмотря на то, что по внешним признакам оно похоже на I_2 , мы считаем этот продукт смесью $I_2/SeI_x/SeO_yI_x$, поскольку чистый I_2 давал бы скорее фиолетовые пары в ампуле, нежели чёрную жидкую массу. Помимо этого, в некоторых синтезах реакция не шла до конца, из-за чего при охлаждении реакционной смеси нужный продукт оказывался смешанным с элементарным Se, удалить который, не разрушив **1**, нам не удалось. Поэтому мы начали работу по оптимизации синтеза. Прежде всего мы пробовали использовать известные бинарные соединения в качестве реагентов (Схема 1).



Схема 1. Синтез **1** с использованием бинарных соединений

Такой способ синтеза хоть и оказался успешным, однако приводил к менее чистому продукту и более низкому выходу. На предполагаемой схеме реакции мы добавили в один из продуктов элементарный селен, и такая схема показалась нам наиболее логичной, поскольку для восстановления I_2^0 до I^- необходимо чтобы один из компонентов окислился, и Se^{2-} выглядел самым подходящим кандидатом. Фактический механизм данной реакции является вопросом отдельного исследования, которое в рамках данной работы не проводилось. В дальнейшем мы использовали синтез исходя из простых веществ и воды. Следующим шагом, зная композицию, стехиометрию и температуру начала образования комплекса мы проверили, как влияют температурные режимы на качество получаемого продукта. Мы провели большую серию синтезов с неизменной композицией реагентов при температуре $220^\circ C$, где мы варьировали время нагрева (t_1), время выдержки в печи (t_2) и время охлаждения (t_3) (Схема 2).

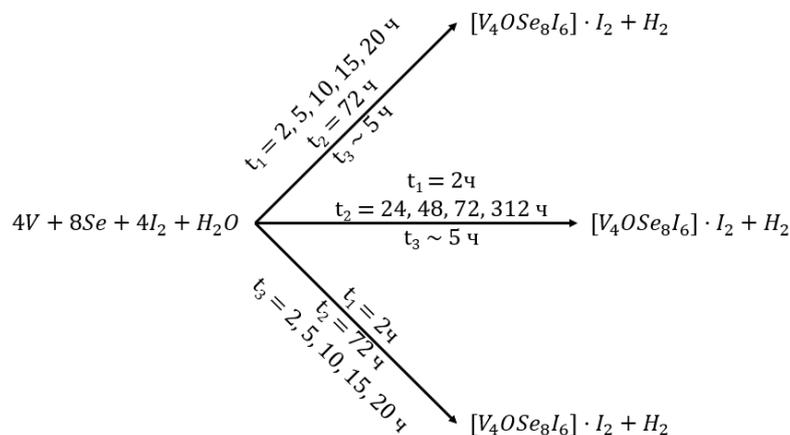


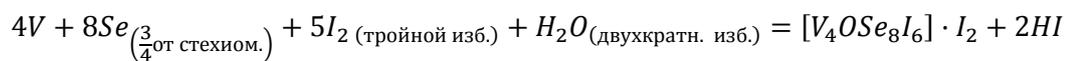
Схема 2. Варьирование температурных режимов

Данная серия экспериментов однозначно показала, что температурный режим не оказывает критически важного влияния на выход и качество получаемого продукта в этих синтезах. Так продукт реакции с $t_2 = 312$ ч качественно не отличался от продукта, полученного при $t_2 = 72$ ч. Однако слишком маленькое t_2 мы не использовали, поскольку выход в реакции с $t_2 = 24$ ч был ниже, чем в случае $t_2 = 72$. Установить влияние варьирования t_1 и t_3 нам не удалось, поскольку значительных отличий в этих случаях не было. Таким образом, в качестве оптимального температурного режима нами были выбраны $t_1 = 2$ ч, $t_2 = 72$ ч, $t_3 \sim 5$ ч (охлаждение с печью).

В Схеме 2 в качестве одного из продуктов синтеза мы вписали H_2 . Фактически, за время работы над селеноиодидами ванадия, нам так и не удалось однозначно установить, что происходит с водородом в ходе реакции. Наличие водорода в виде молекулярного H_2 действительно кажется маловероятным и скорее всего, происходит образование летучих водород-содержащих соединений. Мы предполагаем, что в ходе синтеза происходит образование HI . Мы нередко замечали, что вскрытие ампул происходит с хлопком и белым дымом. Такое поведение является характерным при образовании HI , который на влажном воздухе даёт белый туман. Хлопок же свидетельствует о высоком давлении внутри ампулы даже при комнатной температуре, что нельзя отнести к давлению от H_2O . Однако на этом этапе мы рассчитывали стехиометрию исходя именно из образования H_2 . В случае образования HI количество I_2 следует увеличить по сравнению с реакцией, рассчитанной на образование H_2 .

Синтезируя **1**, мы нередко замечали, что не всегда Se реагирует до конца. В таком случае он может при охлаждении ампулы закристаллизовываться на поверхности продукта. Чтобы справиться с этой проблемой мы решили провести серию экспериментов, в которых варьировали соотношение $V:Se:I_2:H_2O$. В ходе этих экспериментов мы установили некоторые закономерности. Во-первых, использование некоторого недостатка Se в реакции (75% от стехиометрической загрузки) позволяет гарантировать, что весь селен прореагирует и не скажется критически на выходе продукта, поэтому нередко в наших синтезах мы применяли этот подход. Во-вторых, мы обнаружили, что использование стехиометрических количеств источника кислорода часто приводит не к образованию желаемого продукта, но оксидов ванадия различного состава. Без детального изучения механизма реакции сложно судить о том, почему так происходит. Возможно, образование оксидов ванадия является промежуточным этапом в получении оксоселеноидов. В-третьих, большое влияние в реакции имеет давление I_2 . Как мы потом обнаружили в синтезах с градиентным нагревом, в реакции реализуется газовый транспорт. Добавление избытка I_2 положительно сказывалось на выходе в реакции и воспроизводимости синтеза. Дополнительно избыточный йод мог способствовать образованию иодидов и оксоидов селена, что дополнительно помогало доводить реакцию по Se до конца.

Таким образом оптимальная схема синтеза **1**, которую мы вывели, выглядит следующим образом (Схема 3):



$$T = 220^\circ C, t_2 = 72 \text{ ч}$$

Схема 3. Оптимальная схема синтеза **1**

В ходе оптимизации методики синтеза **1** мы предприняли попытку варьировать температуру синтеза. Известно, что халькогалогениды ПМ синтезируют при очень высоких температурах, порядка $800^\circ C$, и мы предположили, что, подняв температуру синтеза, мы сможем кардинально улучшить качество и выход получающегося продукта. Однако ни один из синтезов при температуре выше $300^\circ C$ не привёл к желаемому продукту, а вместо этого мы наблюдали образование известных бинарных соединений. Проведение синтеза при температуре ниже $220^\circ C$ тоже не давало положительных результатов, что связано с тем, что плавление селена начинается только при $218^\circ C$. Однако при изменении температуры в пределах $220\text{-}300^\circ C$ мы обнаружили некоторые интересные закономерности. Прежде всего, лучшей температурой синтеза **1**, как мы выяснили, осталась $T = 220^\circ C$. При этом при повышении температуры мы обнаружили образование не $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$, а других, родственных соединений. Прежде всего, это соединение молекулярного строения $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение **2**) [127], отличающееся от **1** числом кристаллизационных молекул I_2 на один комплекс V_4O . **2** было впервые нами получено в реакции, представленной на Схеме 4.

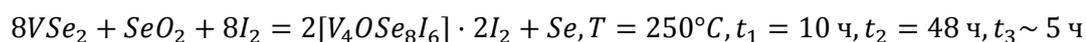


Схема 4. Синтез соединения **2**

В данном синтезе нами была получена смесь чёрных кристаллов в форме квадратных пластинок и палочек. Оба вида кристаллов были отобраны на энергодисперсионный анализ, и он дал состав $V_{4.0}Se_{6.6}I_{9.1}$ для пластинок и $V_4Se_{6.9}I_{9.5}$ для кристаллов в форме палочек. Несколько кристаллов из реакционной смеси были отобраны на исследования методом монокристалльного РСА и была определена модель структуры $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$. К сожалению, отобранный кристалл оказался плохого качества, и структура была решена с $R_1 = 15.83\%$. Соединение **2** кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$, ПЭЯ: $a = 20.22(1) \text{ \AA}$, $b = 11.81(1) \text{ \AA}$, $c = 12.12(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.5(3)^\circ$, $V = 2892(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Нами также был изучен ещё один кристалл из реакционной смеси методом РСА, который соответствовал слоистому $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$, в котором мы наблюдали сложную связность комплексных фрагментов через мостиковые диселенидные и йодо-группы.

Как показал дальнейший анализ, структура $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$ является ложной и была получена в результате неправильной интерпретации монокристалльных данных, полученных с кристалла низкого качества [127], что мы подробнее обсудим в разделе 3.2.3. В дальнейшем мы много раз пытались воспроизвести синтез **2**, чтобы получить кристаллы более высокого качества и провести повторный РСА, однако нам это так и не удалось.

В течение работы мы заметили, что нам удавалось синтезировать только молекулярные соединения, которые содержат в кристаллической структуре, помимо тетраядерного комплекса, какую-то кристаллизационную молекулу. В литературе подобные соединения называют термином «cocrystals» или сокристаллы [128]. Таким образом на тот момент работы нами были получены только сокристаллы с I_2 в структуре. Рассмотрение кристаллической структуры этих соединений показало, что в них реализуется сеть межмолекулярных взаимодействий между комплексами и кристаллизационными молекулами, которые вероятно стабилизируют структуру. Данный факт натолкнул нас на мысль о получении сокристаллов с другими молекулами в структуре, поэтому мы провели серию экспериментов (Схема 5), в которых добавляли в реакционную смесь избыток органических соединений, способных образовывать водородные связи с молекулярным комплексом, пытаясь получить новые соединения вида $[V_4OSe_8I_6] \cdot L$ ($L = en, phen, 4,4'$ -bipy, $2,2'$ -bipy, 4-tBu-py, atrz, имидазол, пиразол, 3,5-диметилпиразол).

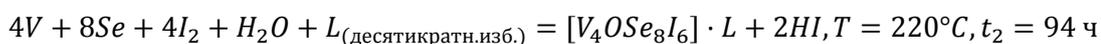


Схема 5. Предполагаемая схема получения сокристаллов $[V_4OSe_8I_6]$ с различными органическими молекулами

После синтеза продукт отмывался подходящим растворителем, для удаления избытка органической фазы, как правило, это был EtOH. Продукты реакций после промывки характеризировались методом порошковой дифрактометрии. Для большинства веществ мы получали аморфную массу с неподдающейся расшифровке дифрактограммой. В некоторых случаях (пиразол, $4,4'$ -bipy, $2,2'$ -bipy) нами были получены довольно интересные дифрактограммы, чей профиль был похож на картину, наблюдаемую для **1** и **2**, и присутствовали рефлексы в малоугловой области, характерные для **1** и **2**, однако получить кристаллы нам не удалось (Рисунок П22). Исключением стал эксперимент с 3,5-диметилпиразолом или dmp. В этом случае нами был получен чёрный кристаллический порошок, в котором мы обнаружили чёрные кристаллы в форме квадратных пластинок, которые были исследованы методом монокристалльного РСА. Эти кристаллы соответствовали искомому соединению $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (соединение **3**) [129], которое кристаллизуется в пр. гр.

P1 с ПЭЯ $a = 11.40(1) \text{ \AA}$, $b = 11.79(1) \text{ \AA}$, $c = 12.51(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.3(2)^\circ$, $\beta = 114.82(1)^\circ$, $\gamma = 110.38(1)^\circ$, $V = 1408.29(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

Таким образом, в интервале температур 220-250°C могут быть получены молекулярные соединения $[V_4OSe_8I_6] \cdot X$, где $X = I_2, 2I_2, \text{ dmp}$. Во всех наших экспериментах молекулярные соединения получались в виде сокристаллов и никогда в виде чистого комплекса без дополнительной кристаллизационной молекулы в ячейке. По строению комплекс $[V_4OSe_8I_6]$ является аналогом титановых $[Ti_4OQ_8X_6]$. Причём в случае титана тоже был получен сокристалл $[Ti_4OS_8Cl_6] \cdot 2S_8$. Кристаллы тиохлорида титана могут быть получены путём реакции порошка титана с серой и S_2Cl_2 в запаянной вакуумированной ампуле. В зависимости от температуры синтеза может быть получен $[Ti_4OS_8Cl_6]$ (160°C), либо $[Ti_4OS_8Cl_6] \cdot 2S_8$ (425°C). Однако в нашем случае понижение температуры не позволяет получить чистый молекулярный комплекс $[V_4OSe_8I_6]$, поскольку при понижении температуры не происходит плавление Se, и реакция не идёт. Заменить селен на SeI_x по аналогии с S_2Cl_2 тоже нельзя, поскольку иодиды селена в чистом виде не получены. Поэтому получить молекулярное соединение не в виде сокристалла нам не удалось.

Повышение температуры с 220°C до 250°C привело к получению соединения **2**, вместо соединения **1**, в свою очередь повышение температуры с 250°C до 290° и с 220° до 240°C приводило к получению других селенойодидов ванадия, подробнее о которых мы поговорим в следующем разделе.

3.1.3. Получение цепочечных и гибридных селенойодидов ванадия

При нагревании при температурах выше 250°C и вплоть до 290°C смеси простых веществ и воды нам удалось получить кристаллы в форме палочек, соответствующие новому соединению цепочечного строения $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (соединение **4**). Строго говоря, впервые такие кристаллы мы обнаружили в синтезе соединения **2**, однако тогда нам не удалось получить модель структуры хорошего качества. В дальнейшем нам удалось довести методику синтеза до оптимальной (Схема 6) и отобрать кристаллы высокого качества, которые были детально изучены методом монокристалльного РСА.

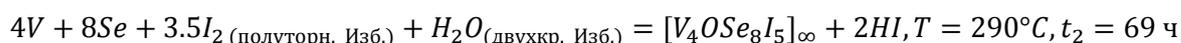
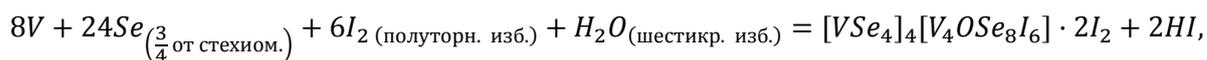


Схема 6. Синтез соединения **4**

4 кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$, ПЭЯ $a = 21.13 (1) \text{ \AA}$, $b = 5.88 (1) \text{ \AA}$, $c = 18.09 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 123.65(1)^\circ$, $V = 1872.81 (18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Соединение **1** образуется при 220°C, и оно имеет молекулярное строение. Соединение **4** образуется при температурах 250-290°C и имеет цепочечное строение. В промежуточном диапазоне 230-240°C в результате ампульного синтеза по Схеме 7 может быть получено соединение $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение **5**), сочетающее в своей структуре как цепочечный мотив, так и молекулярный. **5** кристаллизуется в пр. гр. *Ccce*, ПЭЯ $a = 13.49(1) \text{ \AA}$, $b = 28.97(1) \text{ \AA}$, $c = 12.44(1) \text{ \AA}$, $V = 4861.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.



$$T = 240^\circ C, t_1 = 4 \text{ ч}, t_2 = 72 \text{ ч}, t_3 = 24 \text{ ч}$$

Схема 7. Синтез соединения **5**

В ходе исследования системы V-Se-I в синтезе при 220°C с использованием простых веществ и воды нам удалось выделить чёрные кристаллы в форме палочек, которые мы отобрали на исследование методом РСА. Эти кристаллы соответствовали нестехиометрическому «гибриду» с модулированной структурой, состава $[VSe_4]_{3.2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (соединение **6**). Данное соединение кристаллизуется в той же пр. гр. *Ccce*, что и **5**, но ПЭЯ немного отличаются: $a = 12.40(1) \text{ \AA}$, $b = 29.91(1) \text{ \AA}$, $c = 12.37(1) \text{ \AA}$, $V = 4589.0(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Кроме того, заметно отличаются вид порошковых дифрактограмм **5** и **6** (Рис. 39).

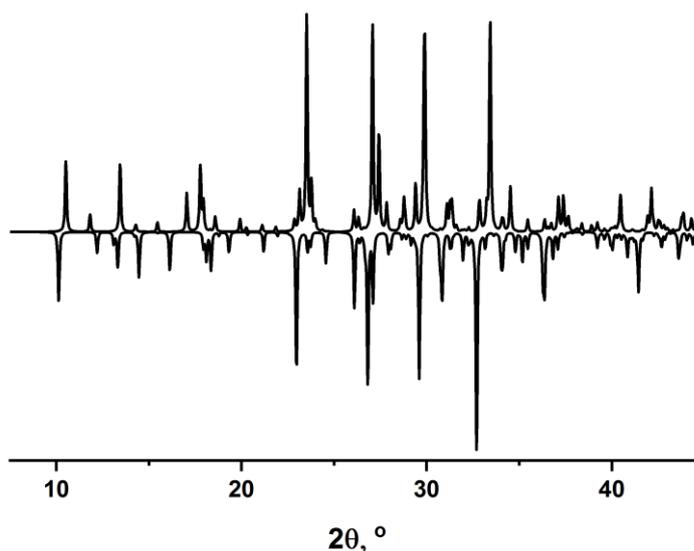


Рисунок 39. Сравнение порошковых дифрактограмм **5** (снизу) и **6** (сверху)

К сожалению, наши попытки получить $[VSe_4]$ в чистом виде, либо другие $[VSe_4]_x[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ не увенчались успехом. Условия, в которых были получены разные

«гибриды», несколько отличаются. Стехиометрический «гибрид» был получен при чуть более высокой температуре в 240°C, в то время как кристаллы нестехиометрического соединения были получены при 220°C. Однако условия получения нестехиометрического «гибрида» очень близки к условиям образования **1**, и в этих экспериментах мы почти всегда получаем молекулярное соединение. Поэтому синтез **6** плохо воспроизводим, получить кристаллы повторно нам так не удалось. И на данный момент у нас слишком мало информации, чтобы делать выводы об области гомогенности в этой системе.

Последним из полученных соединений является цепочечный $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (соединение **7**). **7** получалось в количестве нескольких кристаллов при попытке синтеза при 240°C с использованием простых веществ и представляет собой кристаллы в форме палочек. Соединение **7** кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ и ПЭЯ $a = 19.12(1) \text{ \AA}$, $b = 13.68(1) \text{ \AA}$, $c = 18.14(1) \text{ \AA}$, $V = 4745.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$.

На основании множества проведённых экспериментов мы можем сделать вывод, что основным фактором, определяющим то, какой продукт будет получен, является именно температура синтеза. При этом наблюдается явная тенденция к образованию соединений с большей размерностью координационного массива при повышении температуры: 220°C – 0D, 230-250°C – «гибридные» и 1D, 260-290°C – 1D. В температурном диапазоне 260-290°C практически гарантировано основным продуктом будет цепочечный $[V_4OSe_8I_5]$ (**4**). На нижней температурной границе при 220°C наиболее вероятным продуктом является молекулярный $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**) и $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (**3**). Диапазон 230-250°C является областью образования сразу множества фаз: $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**2**), $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**5**), $[VSe_4]_{3.2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**6**), $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (**7**), среди которых самым вероятным продуктом является $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$. При этом из-за близости этих границ мы можем наблюдать в синтезах при 220°C образование не только молекулярных соединений. Исходя из нашего экспериментального опыта мы можем говорить о том, что разница в 10°C для некоторых моделей муфельных печей и термоконтроллеров может лежать в пределах погрешности, поэтому иногда мы применяли дополнительный контроль температуры с использованием термопары, которая прикладывалась непосредственно к стенке ампулы.

Одной из проблем в ходе работы стало получение чистых веществ, поскольку в ходе синтеза с большой вероятностью мы можем получать смеси продуктов. Для того, чтобы преодолеть это, нами был разработан метод очистки получающихся селенойодидов ванадия. Он основан на полной нерастворимости полученных селенойодидов в распространенных органических растворителях. Растворимые побочные продукты синтеза (йод, иодиды ванадия и селена) отмывали EtOH, затем гексаном, и высушивали на воздухе. Такой продукт получается гораздо чище, что подтверждалось, например, данными магнитометрии (VI_3 – это

ферромагнетик [130]). Очищенный продукт показывает хорошую стабильность и может храниться в баночках в течение месяцев, в отличие от продукта, который дополнительно не отмывался, поскольку в таком случае мы наблюдали быстрое образование на стенках баночки коричневых разводов и разложение целевого соединения, что подтверждалось исследованиями с использованием рентгеновской порошковой дифрактометрии.

3.2. Структуры селеноидов ванадия

Важной частью нашей работы была детальная структурная характеристика новых селеноидов ванадия. Благодаря полученным кристаллам для всех представленных соединений были проведены монокристалльные эксперименты, которые позволили получить модели структур. Обсуждению структур, кристаллических упаковок, межмолекулярных взаимодействий в структуре и будет посвящена данная глава.

3.2.1. Строение молекулярных селеноидов ванадия

Комплекс $[V_4OSe_8I_6]$ встречается в соединениях **1-6**. Этот комплекс построен аналогично тетрадерным оксохалькогалогенидам с ядром M_4O , типа $Ti_4OS_8Cl_6$, рассмотрим его строение на примере соединения **1** (Рис. 40). В центре располагается атом кислорода, вокруг которого по вершинам искажённого тетраэдра располагаются атомы ванадия, с длинами связей V-O 1.942(1) Å. В искажённом тетраэдре V_4 есть два коротких расстояния 2.930(2) Å, два коротких расстояния 2.961(2) Å и два длинных расстояния 3.581(2) Å. Между собой атомы ванадия по рёбрам соединяются мостиковыми μ_2 -(Se₂) группами, с длинами связей V-Se в 2.483(1) – 2.587(1) Å, среднее 2.542 Å и двумя мостиковыми I по длинным расстояниям в V_4 , с длинами связей V- μ_2 -I 2.859(1) Å. Каждый атом ванадия дополнительно координирован терминальным атомом I, с длинами связей V-I 2.657(1) Å. Расстояния Se-Se равны 2.300(2) – 2.302(2) Å. Помимо комплекса, в структуру соединения **1** входит молекула кристаллизационного I_2 .

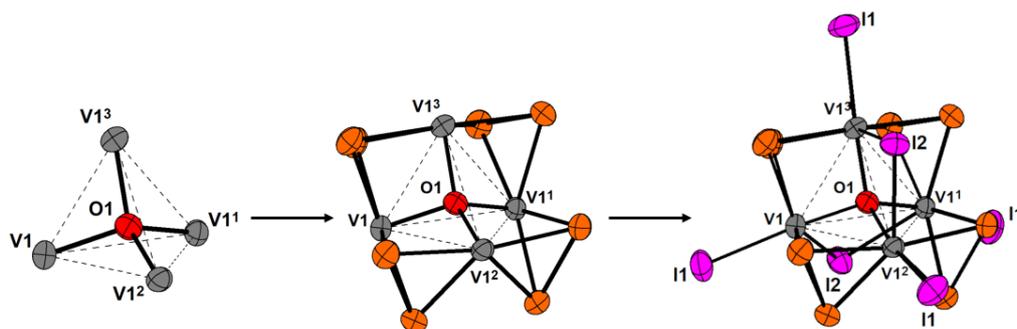


Рисунок 40. Строение комплекса $[V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4]$

В комплексе $[V_4OSe_8I_6]$ ванадий находится в искаженном пентагонально-бипирамидальном окружении (Рис. 41).

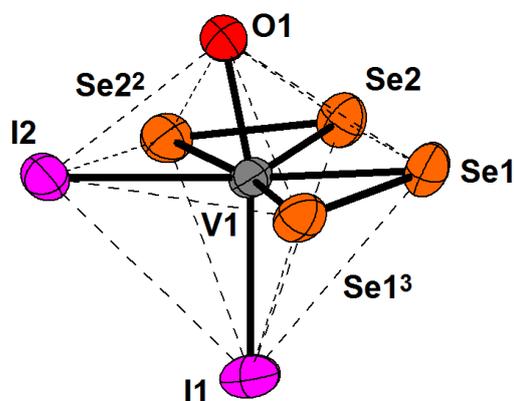


Рисунок 41. Координационное окружение V в комплексе $[V_4OSe_8I_6]$. Рисунок взят из [125]

Центральным атомом в этом комплексе выступает ванадий, к которому координируются группы $\mu_2-(Se_2)^{2-}$, I и μ_4-O^{2-} , и формулу соединения можно записать следующим образом: $[V_4^{4+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_6^-]$, то есть каждый ванадий предположительно находится в состоянии d^1 и имеет по одному неспаренному электрону. Учитывая расстояния $V...V$ 2.961(2) Å, однозначно сказать, присутствует ли связь V-V без приложения дополнительных методов исследования трудно, хоть и расстояния $V...V$ даже короче, чем в кластерном $V_4S_9Br_4$ (3.005 Å). Поэтому для того, чтобы определить, присутствуют ли в нём ковалентные связи V-V, мы воспользовались DFT-расчётом. Расчёт проводился для одиночного комплекса с четырьмя неспаренными электронами в вакууме. Оптимизированная геометрия оказалась близка к экспериментальной, только длины связей в среднем увеличились на примерно 5% (Таблица П23). Была рассчитана электронная структура и вид молекулярных орбиталей (Рисунок П24), методом Бейдера были рассчитаны заряды (Рисунок П25). Согласно схеме электронных уровней, электроны располагаются по отдельности на 4 ВЗМО. Расчёт зарядов показал, что атомы ванадия имеют значительный положительный заряд, а окружающие лиганды наоборот – отрицательный, что говорит о ковалентной полярной природе связи V-L. Проведённый расчёт спиновой плотности показал локализацию некоторой спиновой плотности на атомах ванадия (Рисунок П26). И в последнюю очередь был проведён расчёт ELF (Рис. 42), который показал отсутствие электронной плотности между соседними атомами V, что вместе с локализацией спиновой плотности на атомах ванадия говорит о том, что 4 неспаренных электрона не участвуют в образовании связей M-M. Таким образом, данный комплекс следует рассматривать как полиядерный, а не кластерный, что в дальнейшем получит экспериментальные подтверждения.

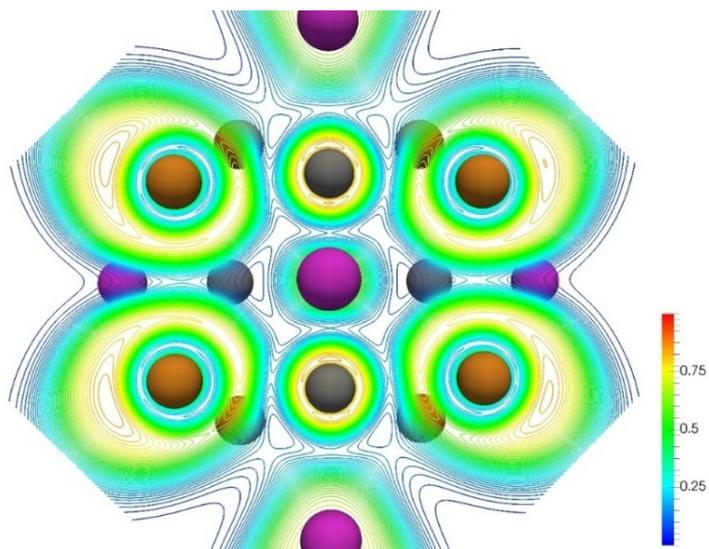


Рисунок 42. Рисунок ELF для комплекса $[V_4OSe_8I_6]$. Рисунок взят из [125]

В кристаллической упаковке **1** (Рис. 43) комплексы $[V_4OSe_8I_6]$ располагаются в колоннах вдоль кристаллографической оси c , при этом в одной колонне соседние фрагменты чередуют ориентации посредством вращения с помощью оси 4_2 . Молекулы I_2 располагаются в пространстве между комплексами, и при этом они разупорядочены по нескольким позициям (на рисунке представлена одна ориентация).

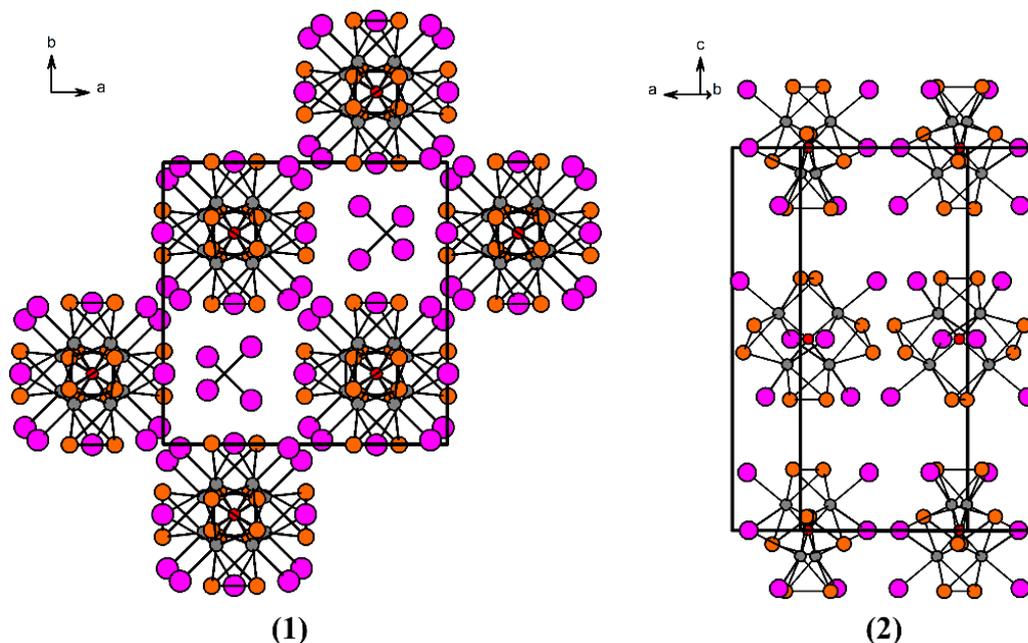


Рисунок 43. Кристаллическая ячейка **1**, (1) - вид со стороны оси c , (2) - вид со стороны оси b . Рисунок взят из [125]

Кристаллическая упаковка **2** устроена похожим образом (Рис. 44(1)), однако в этом случае комплексы располагаются не вдоль одной колонны, а в шахматном порядке. В

кристаллической упаковке соединения **3** (Рис. 44(2)) комплексы располагаются в колоннах вдоль оси *c*, при этом одна колонна повернута на 180° вдоль оси *a* относительно соседней. Молекулы кристаллизационного dmp располагаются в вершинах и на гранях ячейки. Нужно отметить, что молекулы dmp располагаются в частной позиции, в центре инверсии. В соединении **3** у каждого dmp есть два возможных варианта расположения атома водорода при азоте. В случае расположения атома водорода на N1A и N1B (вариант 1), мы получим чрезвычайно короткие межмолекулярные контакты N...I с расстояниями N...I в 3.35 и 3.37 Å (сумма вДВ радиусов 3.53 Å). В случае присоединения атома водорода на N2A и N2B (вариант 2) мы получим более длинные расстояния N...I в 3.47 и 3.71 Å (сумма вДВ радиусов 3.53 Å). Для уточнения положения водорода мы применили DFT-расчёт для этих двух вариантов. В обоих случаях оптимизированная геометрия была довольно близка к экспериментальной, за исключением небольшого удлинения связей Se-Se в диселенидных группах. При этом в обоих случаях мы наблюдали при оптимизации геометрии заметное вращение некоторых молекул dmp, в то время как молекулы другого типа практически сохраняли свою изначальную ориентацию. В обоих случаях кратчайшие расстояния N...I равнялись приблизительно 3.5 Å (для аминного атома азота) и 3.4 Å (для иминного атома азота). Рассчитанная энергия была ниже в случае варианта 1, с изначально более короткими контактами N...I, разница составила 4.1 кДж/моль по сравнению с вариантом 2. Однако эта разница не очень велика, так что вероятно в структуре нет строго одного расположения атомов водорода по варианту 1. Кроме того, аномально короткие расстояния N...I могут являться артефактами, возникшими из неразрешенного усреднения ряда «таутомерных» форм dmp.

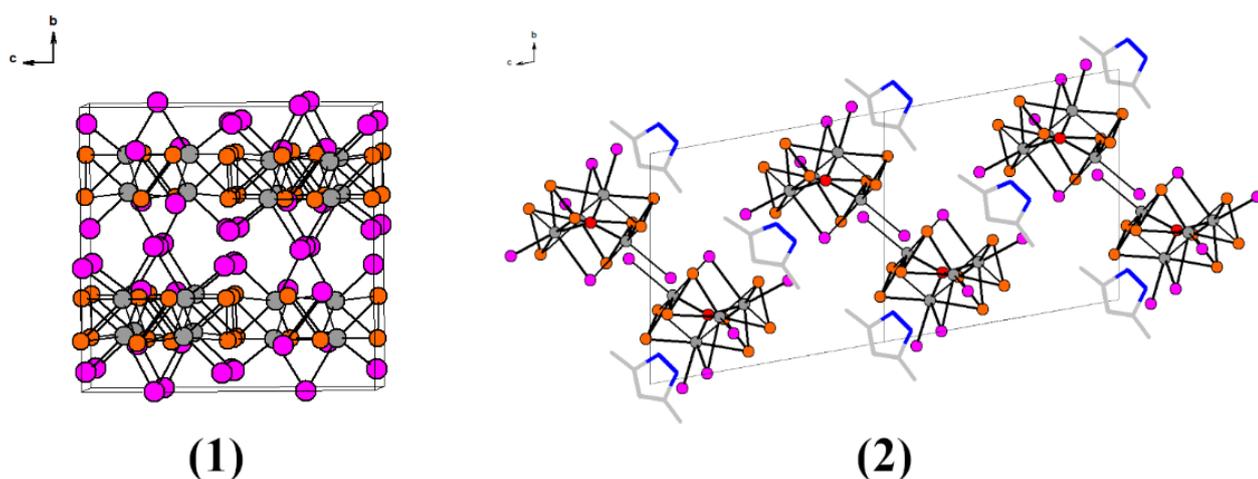


Рисунок 44. (1) – кристаллическая ячейка **2**, (2) – кристаллическая ячейка **3**. Рисунок 44(2) взят из [129]

В Таблице 6 представлено сравнение геометрических параметров для молекулярных селеноидов **1-3** и $[\text{Ti}_4\text{OS}_8\text{Cl}_6]$. Как видно из таблицы, длины связей и расстояния в соединения **1-3** очень близки друг к другу по значениям. Таким образом, можно говорить о том, что комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ в этих соединениях практически не изменяется, хоть эти соединения и были получены в различных условиях, и их кристаллическое строение заметно отличается. Интересно отметить, что расстояния $\text{V}\dots\text{V}$ в селеноидах даже короче, чем расстояния $\text{Ti}\dots\text{Ti}$ в тиохлориде титана.

Таблица 6. Сравнение геометрических параметров для молекулярных тетраядерных халькогалогенидов

Соединение	Расстояния М...М (мин., макс., средн.), Å	Расстояния М...О (мин., макс., средн.), Å	Расстояния М...Q (мин., макс., средн.), Å	Расстояния М...Hal (мин., макс., средн.), Å
$[\text{Ti}_4\text{OS}_8\text{Cl}_6]$	Короткие – 3.127 (2), 3.178(1), 3.147 Длинные – 3.555(1)	2.007, 2.014, 2.010	2.394(2), 2.539(2), 2.465	Терм. – 2.202(2), 2.222(2), 2.211 Мостик. – 2.525(2), 2.538(2), 2.531
$[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]\cdot\text{I}_2$ (1)	Короткие – 2.930(2), 2.961(2), 2.945 Длинные – 3.581(2)	1.942(1)	2.483(1), 2.587(1), 2.542	Терм. – 2.657(1) Мостик. – 2.859(1)
$[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{I}_2$ (2)	Короткие – 2.95(3), 2.96(4), 2.96 Длинные – 3.49(8), 3.61(7), 3.55	-	2.37(3), 2.63(3), 2.53	Терм. – 2.63(3), 2.70(3), 2.85 Мост. – 2.78(4), 2.92(4), 2.85
$[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]\cdot\text{dmp}$ (3)	Короткие – 2.927(1), 2.982(1), 2.947 Длинные – 3.567(1), 3.572(1), 3.569	1.934(2), 1.945(2), 1.940	2.498(1), 2,600(1), 2.545	Терм. – 2.692(1), 2.751(1), 2.722 Мост. – 2.859(1), 2.871(1), 2.865

Соединения **1-3** представляют собой сокристаллы, в которых в кристаллической ячейке помимо комплекса содержится кристаллизационная молекула. Между фрагментами $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ и кристаллизационной молекулой присутствуют короткие контакты, соответствующие нековалентным взаимодействиям между ними. Для анализа нековалентных взаимодействий мы сравнивали расстояние между двумя атомами с суммой их ван-дер-Ваальсовых (вдВ) радиусов, используя [121]. Сеть нековалентных контактов в структуре **1** представлена на Рисунке 45. В

колоннах $[V_4OSe_8I_6]$ присутствуют контакты $Se\dots Se$ ($Se^a\dots Se^b$, 3.78 Å, сумма вДВ 3.80 Å). Есть также и контакты между комплексами из соседних колон. Это контакты терминальных атомов I ($I^a\dots I^b$, 3.88 Å, сумма вДВ 3.96 Å), контакты между терминальными I и мостиковыми Se ($I^a\dots Se^b$, 3.67 Å, сумма вДВ 3.88 Å; $I^a\dots Se^b$, 3.47 Å, сумма вДВ 3.88 Å) и контакты мостиковых I с мостиковыми Se ($I^a\dots Se^b$, 3.61 Å, сумма вДВ 3.96 Å). Кристаллизационные молекулы I_2 образуют контакты с четырьмя соседними комплексами через терминальные I ($I^a\dots I^b$, 3.54 Å, сумма вДВ 3.96 Å).

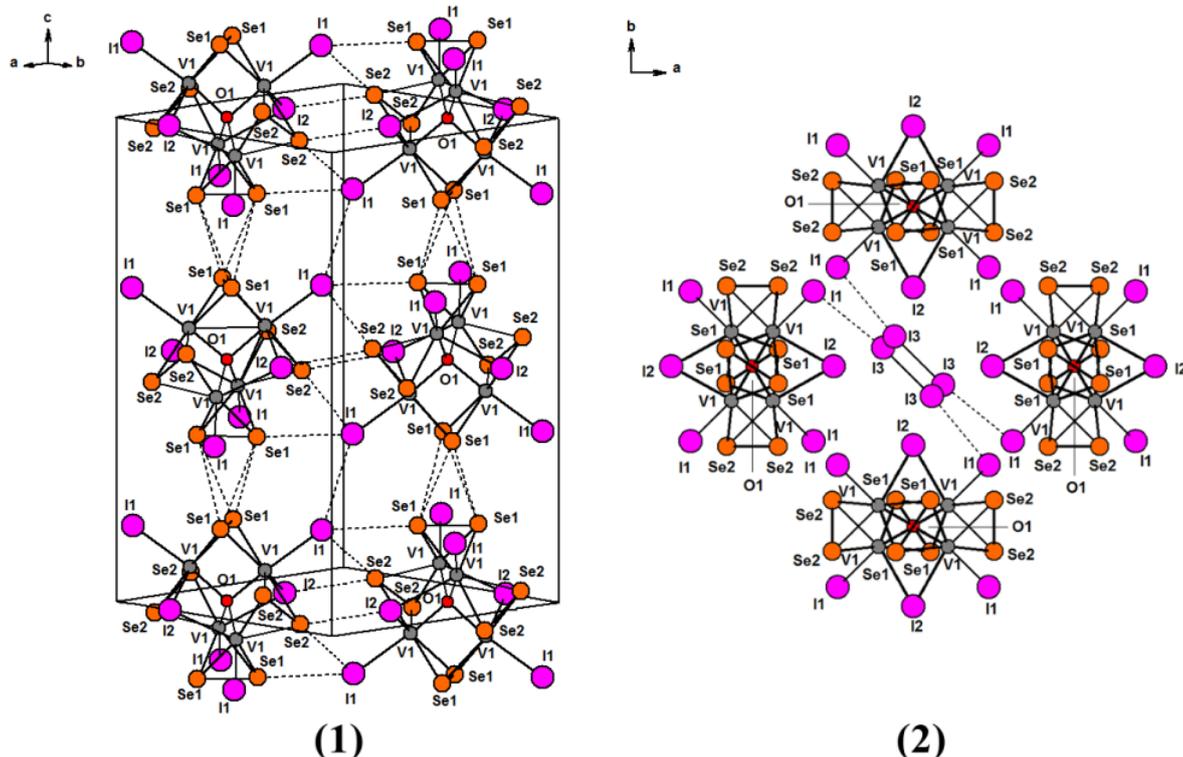


Рисунок 45. Схема вДВ контактов в структуре **1**, (1) – между комплексами $[V_4OSe_8I_6]$, (2) – между кристаллизационной молекулой I_2 и комплексом $[V_4OSe_8I_6]$. Рисунок взят из [125]

Подобную схему межмолекулярных контактов можно построить и для **3** (Рис. 46). В структуре **3** реализуются контакты между соседними комплексами $[V_4OSe_8I_6]$ через терминальные атомы йода с мостиковыми атомами селенами и между мостиковыми Se соседних комплексов: $I^a\dots Se^b$ (3.49 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I^a\dots Se^b$ (3.45 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I^a\dots Se^b$ (3.49 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I^a\dots Se^b$ (3.42 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å) и $Se^a\dots Se^b$ (3.70 Å, сумма вДВ радиусов 3.80 Å). Кристаллизационный dmp образует контакты через атомы водорода и азот с терминальными и мостиковыми I комплекса: $I^a\dots H^b$ (2.90 Å, сумма вДВ радиусов 3.18 Å), $I^a\dots H^b$ (3.00 Å, сумма вДВ радиусов 3.18 Å), $I^a\dots N^b$ (3.33 Å, сумма вДВ радиусов 3.53 Å).

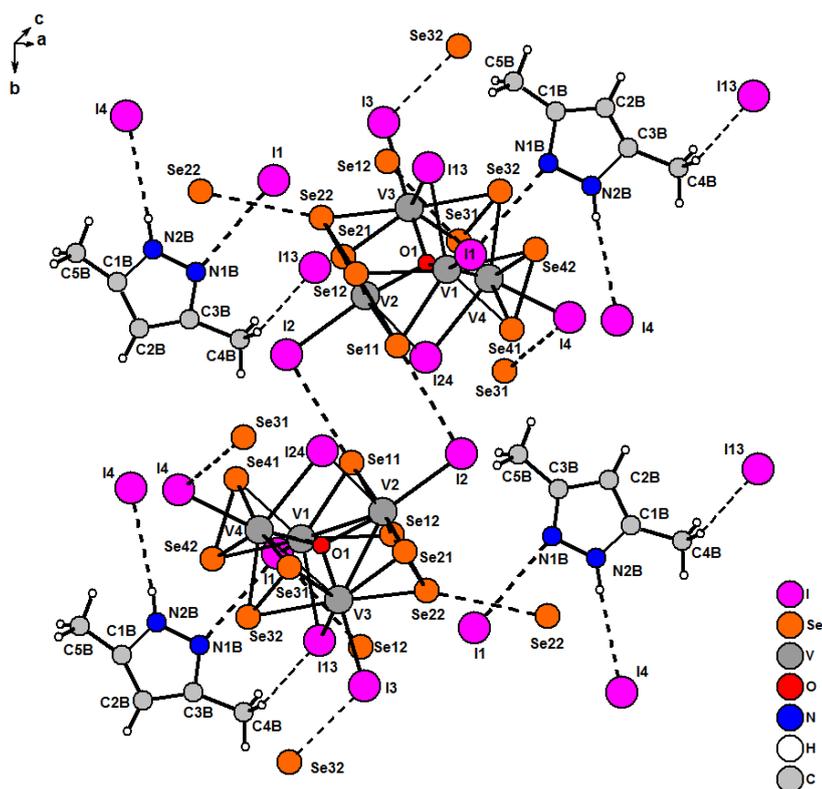


Рисунок 46. Схема межмолекулярных контактов **3**. Рисунок взят из [129]

Для соединения **3** мы провели анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью расчёта поверхностей Хиршфельда (Рисунок П27). Анализ поверхностей Хиршфельда показал, что основными контактами в структуре являются контакты I...N и Se...I, на которые приходится по 32% площади от поверхности.

Анализ межмолекулярных контактов уместно провести и для **2** (Рис. 47). Комплексы в кристаллической ячейке располагаются в шахматном порядке, поэтому каждый комплекс имеет короткие контакты сразу с четырьмя соседними комплексами через контакты терминальных I с Se: $I_{0AA}^a \dots Se^b$ (3.587 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I^a \dots Se_{2A}^b$ (3.593 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I_{0AA}^a \dots Se_{0A}^b$ (3.783 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $Se_{1A}^a \dots I^b$ (3.792 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å). Контакты между комплексами реализуются и через мостиковые I с Se: $I_{003}^a \dots Se_{2A}^a$ (3.751 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å). Кристаллизационные молекулы I_2 образуют контакты как с терминальными I, так и с Se: $I_{002}^{крис\tau} \dots I^b$ (3.412 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å), $I_{005}^{крис\tau} \dots I_{0AA}^b$ (3.427 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å), $I_{002}^{крис\tau} \dots Se_{2A}^b$ (3.697 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å), $I_{005}^{крис\tau} \dots Se^b$ (3.733 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å), $I_{002}^{крис\tau} \dots Se_{0A}^b$ (3.817 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å), $I_{005}^{крис\tau} \dots Se_{1A}^b$ (3.847 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å).

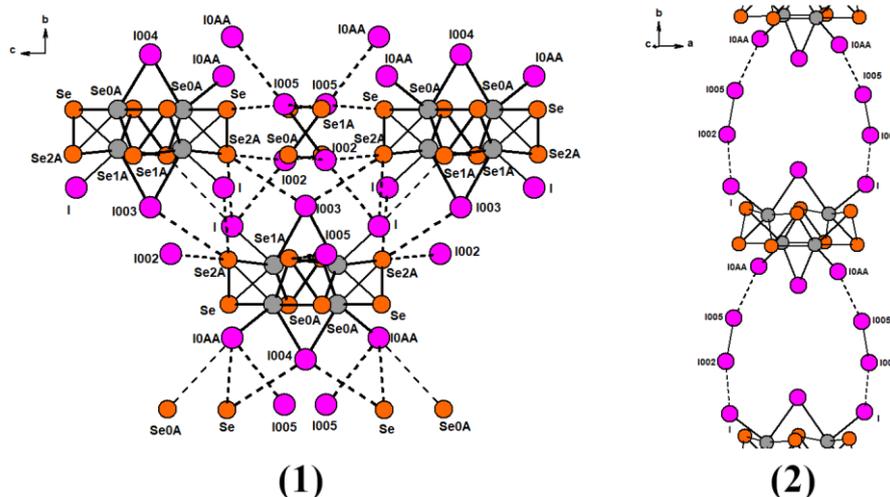


Рисунок 47. Схема межмолекулярных контактов в **2**, (1) – вдоль оси *a*, (2) – вдоль оси *c*, все контакты кроме I...I опущены

Здесь важно отметить, что при решении и уточнении структуры **2** нам не удалось обнаружить кислород в комплексе $[V_4OSe_8I_6]$, что неудивительно, поскольку обнаружить для кристаллов низкого качества лёгкий атом в окружении тяжёлых (Se, I) довольно трудно. Однако мы предполагаем, что кислород в комплексе присутствует, поскольку в **2** тетраядерный комплекс устроен аналогично с **1** и **3**, и имеет близкие длины связей.

3.2.2. Строение цепочечных и гибридных селенойодидов ванадия

Цепочечные селенойодиды представляют не меньший интерес с точки зрения структур, чем молекулярные. В структуре **4** комплексные фрагменты $[V_4OSe_8I_6]$ объединяются в цепь путём обобществления мостикового μ_2 -I, который таким образом становится μ_4 (Рис. 48). Похожие комплексы были получены для Nb и Ta, однако в тех случаях в качестве мостикового атома выступал Te.

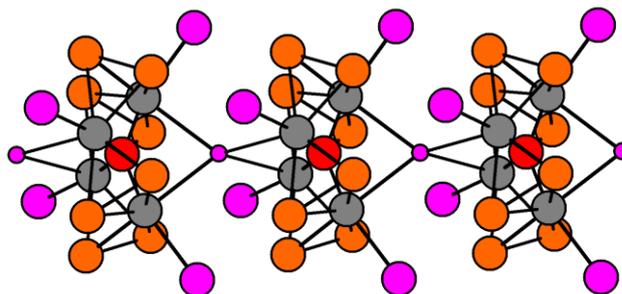


Рисунок 48. Строение $[V_4O(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_{2/2}I_4]$ в структуре $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**). Атомы V обозначены тёмно-серым, кислорода – красным, селена – оранжевым, йода – фиолетовым. Мостиковые атомы μ_4 -I обозначены маленькими шариками.

Кристаллическая структура **4** представлена на Рисунке 49.

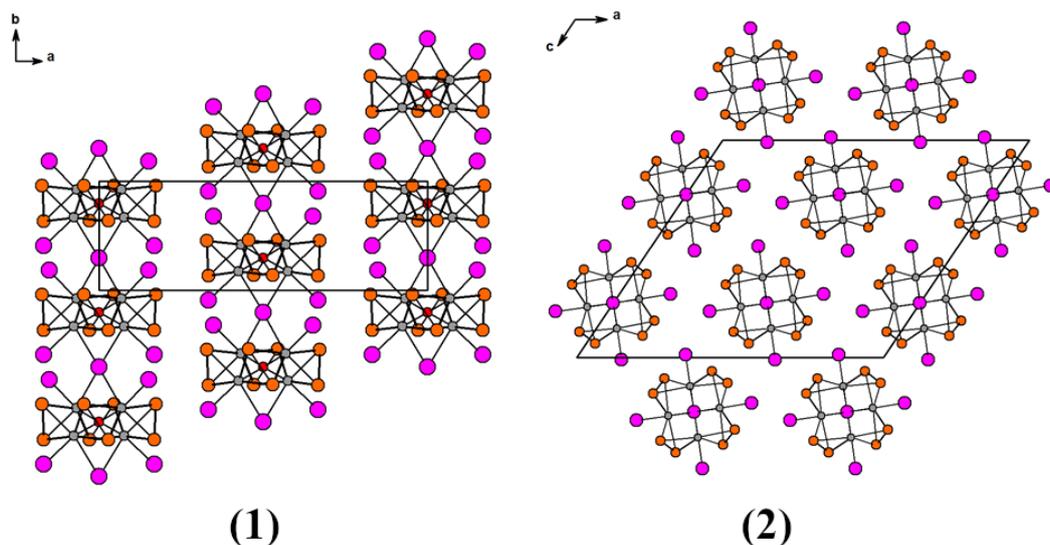


Рисунок 49. Кристаллическая ячейка **4**, (1) – вдоль оси *c*, (2) – вдоль оси *b*

В структуре **4** цепочки $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ располагаются таким образом, что мостиковые I расположены в направлении оси *b*. Расстояния между соседними цепями довольно большие, средние расстояния I...Se 3.79 Å (сумма вДВ радиусов 3.88 Å), Se...Se 3.60 Å (сумма вДВ радиусов 3.80 Å), I...I 4.22 Å (сумма вДВ радиусов 3.96 Å), что скорее говорит нам о слабом межмолекулярном взаимодействии между цепями. При этом при рассмотрении модели структуры **4** мы обнаружили, что позиция мостиковых I заселена не полностью. Если рассматривать этот артефакт как наличие разрыва в цепи, то в среднем мы будем иметь одну вакансию на позиции μ_4 -I на 10 комплексов $[V_4OSe_8I_6]$. Наличие пустоты на позиции йода всё же маловероятно, и, возможно, данная особенность является артефактом PCA.

Соединение **4** является родственным ранее описанным $Nb_4(Te_2)_4Te_4I$ и $M_4OTe_9I_4$ ($M = Ti, Nb, Ta$), которые тоже имеют цепочечное строение. В $M_4OTe_9I_4$ цепях, в качестве μ_4 -мостикового атома, через который отдельные тетрадерные комплексы объединяются в цепи, выступает халькоген Te, а не галоген I, как это реализуется в **4**. В $Nb_4(Te_2)_4Te_4I$ в качестве мостикового атома выступает μ_4 -I, аналогично **4**, но в качестве четырёх терминальных атомов в тетрадерном комплексе выступают Te^{2-} , а не NaI . Таким образом, соединение **4** имеет строение с новым способом координации атомов галогена и халькогена в комплексе. В литературном обзоре мы упомянули, что в $Nb_4(Te_2)_4Te_4I$ отсутствует кислород, но из-за схожести этого соединения с другими халькогалогенидами с ядром M_4O мы предполагаем, что он всё же есть. Таким образом, его формулу можно записать следующим образом: $[Nb_4^{4.75+}O^{2-}(Te_2)_4^{2-}Te_4^{2-}I]$, то есть будет реализовываться смешанновалентное состояние $3Nb^{5+} + 1Nb^{4+}$. В

случае соединения **4** ситуация похожая, только ванадий находится в более восстановленной форме: $[V_4^{3.75+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_5^-]$, $3V^{4+} + 1V^{3+}$. В теллуриоиодидах $[M_4^{4+}O^{2-}(Te_2)_4^{2-}I_4^-]$ атомы металла имеют целочисленную степень окисления $4+$, в отличие от соединения **4** и $Nb_4(Te_2)_4Te_4I$. С точки зрения кристаллической структуры все цепочечные халькогалогениды металлов 4-5 групп довольно похожи друг на друга, с цепями, вытянутыми вдоль оси *b*, и довольно длинными контактами $Q...Hal$, $Q...Q$ и $Hal...Hal$ между соседними цепями в ячейке.

$[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**5**) имеет очень интересную структуру (Рис. 50), поскольку в нём помимо уже привычного комплекса $[V_4OSe_8I_6]$ и кристаллизационного I_2 , находится фрагмент $[V(\mu_2-Se_2)_2]_{1\infty}$, который представляет собой цепочку, построенную аналогично VS_4 .

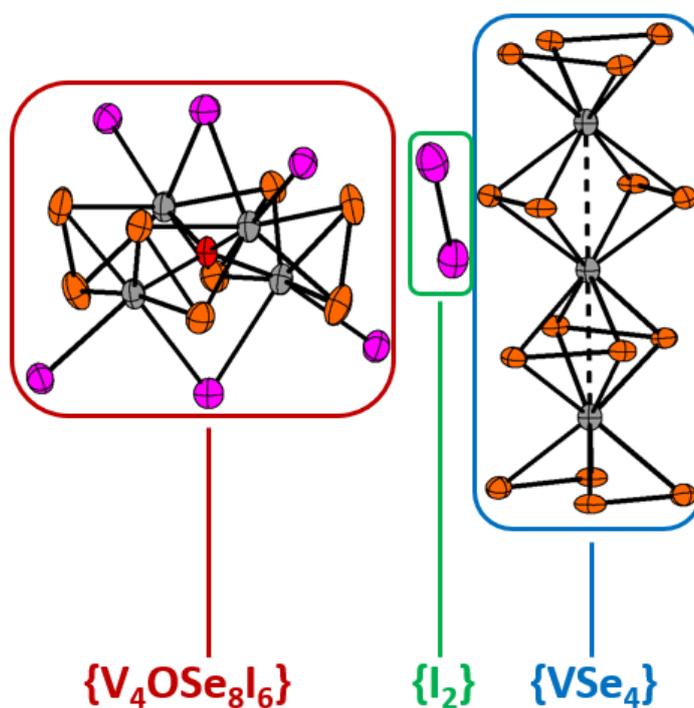


Рисунок 50. Строение фрагментов в структуре **5**

В цепочках $[VSe_4]$ атомы ванадия располагаются в тетрагонально-антипризматическом окружении из μ_2 -(Se_2) групп. В цепочке чередуются расстояния $V...V$ 3.106(2) и 3.117(2) Å. Из-за такого сочетания цепочечных и молекулярных мотивов в структуре мы называем **5** «гибридом». Средние расстояния $V...V$ в цепях равняются 3.111 Å, что находится между значением 3.028 Å для VS_4 , в котором чередуются расстояния 2.842(3) Å и 3.214(3) Å, и 3.245 Å для V_2Se_9 , в котором чередуются расстояния 2.842(2) Å и 3.649(2) Å. В комплексе $[V_4OSe_8I_6]$ длины связей V-O, V-Se и расстояния $V...V$ очень близки по значению к длинам связей в других полученных селеноиодидах, однако связи V-I_{терминальный} немного удлинены, а связи V-I_{мостиковый} немного укорочены. В **1** средняя длина связей V-I равняется 2.657(1) Å (терминальные

атомы) и 2.859(1) Å (мостиковые атомы), в то время как в **5** длины равняются 2.872(1) Å (терминальные атомы) и 2.769(1) Å (мостиковые атомы). Для **5** нами были проведены DFT-расчёты, геометрические параметры полученные при оптимизации геометрии отличаются не более чем на 5% (Таблица П28). Кроме того, согласно расчёту DOS, соединение **5** должно быть металлом.

Структура **5** представлена на Рисунке 51. Кристаллическую структуру **5** можно рассматривать, как упаковку слоёв, содержащих только цепи [VSe₄], и слоёв, содержащих только комплексы [V₄OSe₈I₆], которые попеременно чередуются. Кристаллизационные молекулы I₂ располагаются в пространстве между цепями и тетрадерными комплексами.

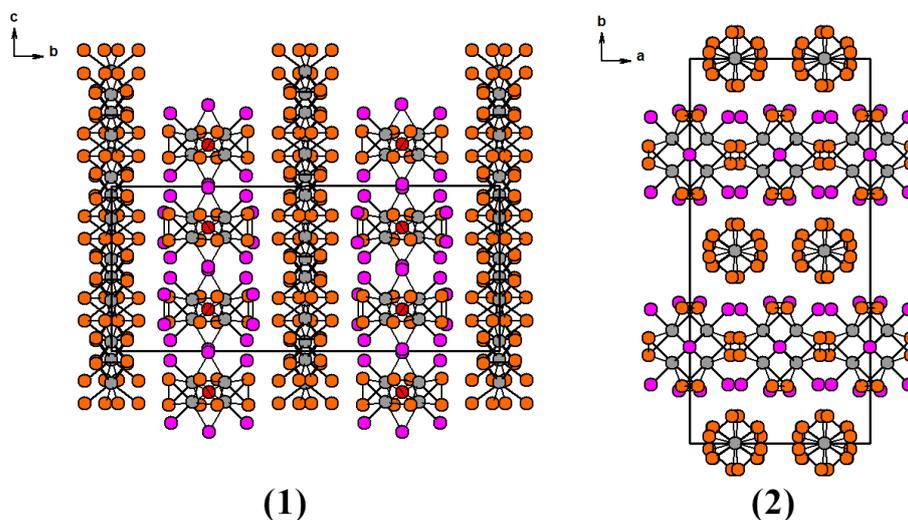


Рисунок 51. Кристаллическая ячейка **5**, (1) – вид со стороны оси *a*, (2) – вид со стороны оси *c*

Комплексы [V₄OSe₈I₆] ориентированы атомами μ₂-I вдоль оси *c*, как и цепочки [VSe₄], которые вытянуты вдоль той же оси. В структуре **5** присутствует сеть коротких межмолекулярных контактов между различными фрагментами (Рис. 52). В первую очередь это, конечно, контакты кристаллизационного I₂ с соседствующими цепями [VSe₄], I^{крист}_{1C}...Se^{цепь}_{1B} (3.408 Å, сумма вДВ радиусов 3.80 Å) и контакты кристаллизационного I с комплексом [V₄OSe₈I₆] через терминальный йод, I^{крист}_{1C}...I^{комплекс}_{2A} (3.491 Å, сумма вДВ радиусов 3.96 Å). Присутствуют также контакты цепь-цепь, Se^{цепь}_{12B}...Se^{цепь}_{22B} (3.376 Å, сумма вДВ радиусов 3.80 Å), контакты цепь-комплекс, Se^{цепь}_{1B}...Se^{комплекс}_{1A} (3.428 Å, сумма вДВ радиусов 3.80 Å) и контакты комплекс-комплекс через терминальный йод и мостиковый селен, Se^{комплекс}_{2A}...I^{комплекс}_{2A} (3.746 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å).

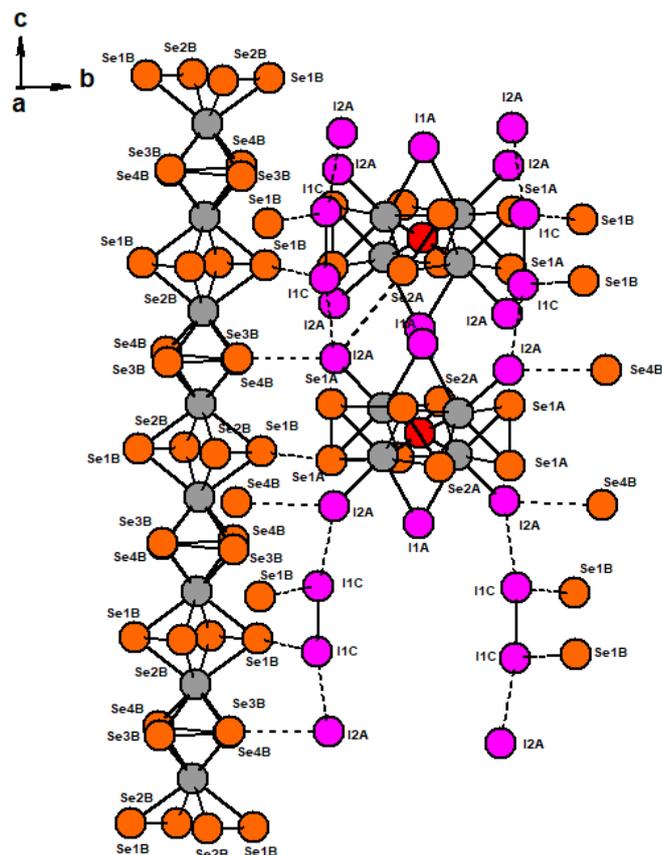


Рисунок 52. Сеть межмолекулярных контактов в структуре **5**. Литерой А обозначаются атомы в составе комплекса $[V_4OSe_8I_6]$, литерой В в составе цепи $[VSe_4]$, литерой С обозначаются атомы кристаллизационного I

Из-за модулированной структуры $[VSe_4]_{3.2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**6**) имеется сложность с решением и уточнением структуры, которые нам не удалось корректно преодолеть. Вместо этого мы рассматривали модуляцию просто как наличие очень крупных тепловых эллипсоидов у некоторых атомов. Поэтому, к сожалению, для **6** у нас нет хорошей модели структуры, и провести детальный структурный анализ для этого соединения нам не удалось, однако оно по всей видимости устроено аналогично **5** и представляет собой упаковку цепей и молекулярных комплексов, но с отличающейся стехиометрией. Для **5** был проведён анализ межмолекулярных взаимодействий путём расчёта поверхности Хиршфельда (Рисунок П29). Основными контактами в структуре являются контакты I...Se, на которые приходится 58% площади поверхности, затем идут контакты I...I, 24% и Se...Se, 18%.

Последним соединением, чью структуру необходимо рассмотреть, является соединение $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (**7**). **7** не содержит кислорода в составе, что необычно, учитывая высокую оксофильность ванадия, приводившую к получению кислород-содержащих комплексов даже в условиях низкого содержания кислорода. По своей структуре (Рис. 53) **7** представляет собой цепочечное соединение. Атомы ванадия соединяются попарно двумя мостиковыми

диселенидными лигандами с короткими расстояниями V...V в 2.973 – 2.978 Å, образуя линейные фрагменты V₃Se₈. К первому атому в фрагменте V₃ координируется терминальный йод. Следующий атом в цепи связан через один мостиковый диселенид и один мостиковый (SeSeI) фрагмент, при этом расстояние V...V существенно возрастает до 3.745 – 3.752 Å. После чего снова идёт линейный фрагмент V₃Se₈ с короткими расстояниями V...V. При этом в кристаллической структуре дополнительно присутствует частица I₃⁻ и разупорядоченный по двум позициям I₂. Соединение **7** похоже на описанный ранее Nb₆Se₂₀Br₆, в котором атомы ниобия также связываются между собой мостиковыми (Se₂)²⁻, образуя волнообразную цепь. Однако у Nb₆Se₂₀Br₆ есть существенные отличия, во-первых, в этом селенобромиде присутствуют μ₂-Hal мостики, вместо которых в **7** выступают мостиковые (SeSeI) фрагменты. Во-вторых, в Nb₆Se₂₀Br₆ отсутствуют какие-либо кристаллизационные молекулы в структуре и, в том числе, анионы, поэтому сама цепь имеет нейтральный заряд, в отличие от **7**. При этом надо отметить, что несмотря на отличия, короткие расстояния Nb...Nb 3.085 Å очень близки к расстояниям 2.975 Å в **7**.

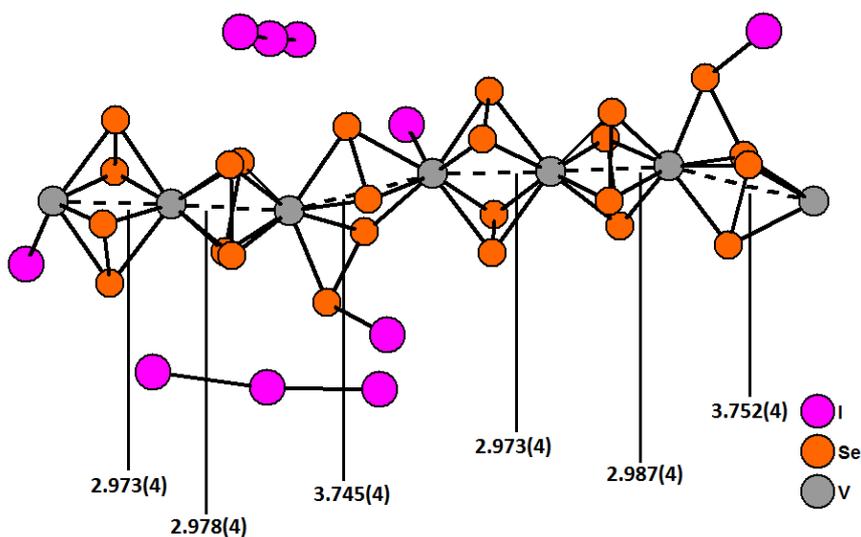


Рисунок 53. Строение [V₃(μ₂-SeSeI)(μ₂-Se₂)₅I]I₃·1/4I₂. Внизу подписаны соответствующие расстояния V...V в Å

Расстояния V...V 2.973 – 2.978 Å являются пограничными, и однозначно сделать вывод о наличии связей V-V на основании них нельзя. Геометрия фрагмента (SeSeI) близка к μ₂-(Se₂)²⁻, поэтому логично предположить, что фрагмент (SeSeI) имеет заряд 2-. Чтобы компенсировать заряд от I₃⁻, вся цепочка должна иметь положительный заряд, таким образом, формула запишется следующим образом: [V₃^{4,67+}(SeSeI)²⁻(Se₂)₅²⁻I]⁺. Два атома ванадия будет иметь степень окисления 5+, и в цепочке останется только 1 d электрон на образование связей V-V.

Кристаллическая ячейка 7 представлена на Рисунке 54. Волнообразные цепи $[V_3Se_{12}I_2]$ здесь ориентированы вдоль оси a , фрагменты I_3^- и I_2 расположены в пространстве между цепями.

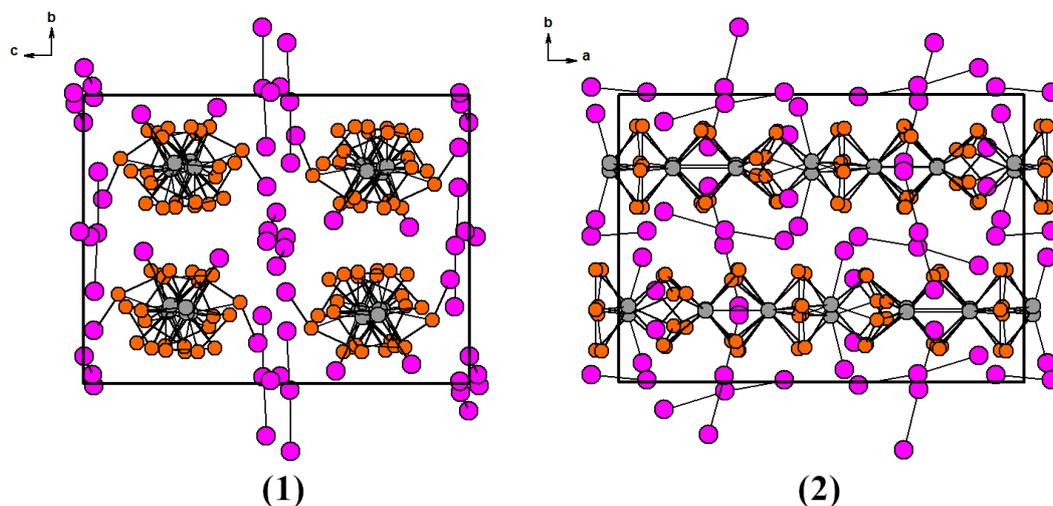


Рисунок 54. Кристаллическая ячейка 7, (1) – вид со стороны оси a , (2) – вид со стороны оси c . Выбрана одна ориентация из возможных I_2

В структуре 7 тоже присутствует значительное число коротких контактов, которые соответствуют межмолекулярным взаимодействиям. Схема контактов в данном случае выглядит чрезвычайно сложно, и это дополнительно усложняется тем, что в структуре имеет место разупорядочение I_2 , поэтому мы обсудим лишь небольшой фрагмент, близкий по виду к симметрично-независимой части 7, в котором хорошо видны межмолекулярные контакты между кристаллизационными I_3^- , I_2 с цепью $[V_3Se_{12}I_2]$ (Рис. 55).

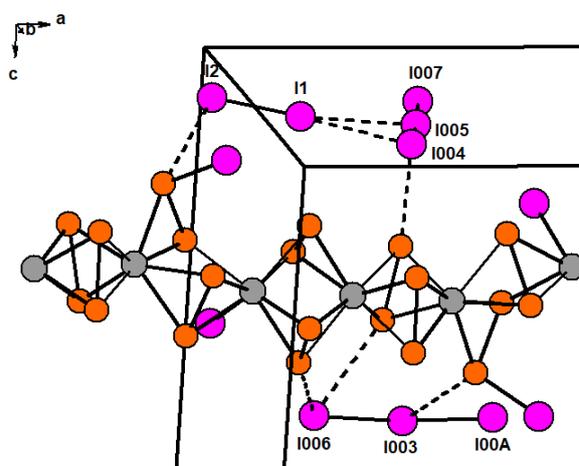


Рисунок 55. Фрагмент схемы межмолекулярных контактов в структуре 7

Кристаллизационные I_3^- и I_2 образуют контакты с мостиковыми диселенидными группами цепи: $I_{004}^{I_3} \dots Se^{\text{цепь}}$ (3.3319 Å, сумма вДВ радиусов 3.88 Å), $I_{006}^{I_3} \dots Se^{\text{цепь}}$ (3.565 Å,

сумма вdB радиусов 3.88 Å), $I_{003}^{I3} \dots Se^{\text{цепь}}$ (3.690 Å, сумма вdB радиусов 3.88 Å) и $I_{002}^{I2} \dots Se^{\text{цепь}}$ (3.696 Å, сумма вdB радиусов 3.88 Å). Также присутствуют контакты между I_3 и I_2 : $I_{004}^{I2} \dots I_{003}^{I3}$ (3.590 Å, сумма вdB радиусов 3.96 Å), $I_{005}^{I2} \dots I_{004}^{I3}$ (3.732 Å, сумма вdB радиусов 3.96 Å). В структуре присутствуют ещё и другие короткие контакты, соответствующие взаимодействию между соседними цепями, это различные контакты $Se^{\text{цепь } 1} \dots Se^{\text{цепь } 2}$ (3.565, 3.588, 3.631, 3.634, 3.741 Å, сумма вdB радиусов 3.80 Å) и контакты $Se^{\text{цепь } 1} \dots I^{\text{цепь } 2}$ (3.775, 3.827 Å, сумма вdB радиусов 3.88 Å), но они на рисунке опущены для ясности.

Для **7** также был проведён DFT-расчёт с оптимизацией геометрии, полученные геометрические параметры отличаются от экспериментальных не более чем на 5% (Таблица П30). С точки зрения электрофизических свойств **7** является полупроводником с щелью 0.7681 эВ.

Данные о длинах связей в соединениях **1-7** мы собрали в сводной таблице (Табл. 7).

Таблица 7. Основные структурные данные и длины связей в полученных соединениях

Соединение	Расстояния V...V (мин., макс., средн.), Å	Расстояния V...O (мин., макс., средн.), Å	Расстояния V...Se (мин., макс., средн.), Å	Расстояния V...I (мин., макс., средн.), Å
$[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (1)	Короткие – 2.930(2), 2.961(2), 2.945 Длинные – 3.581(2)	1.942(1)	2.483(1), 2.587(1), 2.542	Терм. – 2.657(1) Мостик. – 2.859(1)
$[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (2)	Короткие – 2.95(3), 2.96(4), 2.96 Длинные – 3.49(8), 3.61(7), 3.55	-	2.37(3), 2.63(3), 2.53	Терм. – 2.63(3), 2.70(3), 2.85 Мост. – 2.78(4), 2.92(4), 2.85
$[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (3)	Короткие – 2.927(1), 2.982(1), 2.947 Длинные – 3.567(1), 3.572(1), 3.569	1.934(2), 1.945(2), 1.940	2.498(1), 2.600(1), 2.545	Терм. – 2.692(1), 2.751(1), 2.722 Мост. – 2.859(1), 2.871(5), 2.865
$[V_4OSe_8I_5]_{\infty}$ (4)	Короткие – 2.931(1), 2.942(2), 2.936 Длинные – 3.575(1), 3.596(2), 3.586	1.932(2), 1.948(2), 1.940	2.482(1), 2.596(12), 2.543	Терм. – 2.680(1) Мост. – 2.840(1)
$[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (5)	Короткие – 2.882(2), 2.973(2), 2.928 Длинные – 3.569(1) В цепях – 3.106(2), 3.117(2), 3.111	1.933(1)	Комплекс – 2.559(1), 2.570(1), 2.548 Цепи – 2.492(1), 2.626(1), 2.551	Терм. – 2.872(1) Мост. – 2.769(1)
$[VSe_4]_{3.2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (6)	Короткие – 2.914(2), 2.948(2), 2.931 Длинные – 3.566(1) В цепях – 3.09(3), 3.10(3), 3.10	1.933(8)	Комплекс – 2.504(9), 2.567(11), 2.533 Цепи – 2.465(16), 2.592(18), 2.522	Терм. – 2.871 Мост. – 2.745
$[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (7)	Короткие – 2.973(4), 2.987(4), 2.978 Длинные – 3.745(4), 3.752(4), 3.748	-	2.435(3), 2.649(3), 2.567	2.888(3), 2.917(3), 2.903

3.2.3. Нетривиальное ложное решение – $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$

Как упоминалось выше, в эксперименте, в котором мы получили $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**2**), нами была получена смесь кристаллов разной формы. Мы отобрали из этой смеси несколько кристаллов, один из которых соответствовал **2**, другой **4**, а ещё один соответствовал необычному соединению слоистого строения состава $[V_4OSe_6I_3]_{2\infty}$ (соединение **8**). В структуре **8** (Рис. 56) тетрадерные комплексные фрагменты объединяются в слои через обобществление терминальных йодов и половины мостиковых диселенидов между соседними комплексами, давая, таким образом, протяжённые ленты, которые затем объединяются в слои путём обобществления мостиковых йодов комплексов. **8** кристаллизуется в пр. гр. *Pcsm*

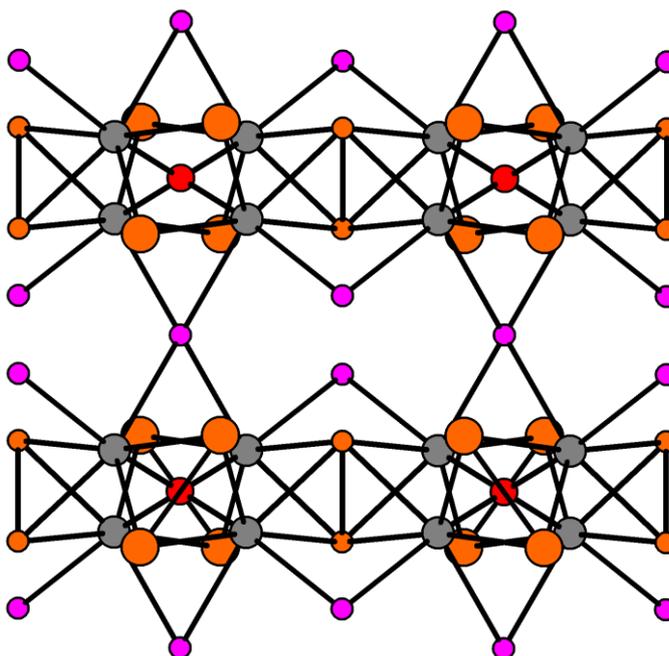


Рисунок 56. Строение $[V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_2(\mu_2-Se_2)_{2/2}(\mu_2-I)_{2/2}I_{4/2}]$, мостиковые I и Se обозначены маленькими шарами соответствующего цвета

Хоть и связность фрагментов в структуре **8** выглядит нетривиально, но всё укладывается в привычное поведение для дихалькогенидных и галогенидных лигандов. Однако мы отметили некоторые странности касательно **8**. В первую очередь это, конечно, подозрительная похожесть порошковых дифрактограмм **2** и **8** (Рис. 57). Те рефлексы, что присутствуют на дифрактограмме **8**, полностью повторяются на дифрактограмме **2**, но при этом на самой дифрактограмме **2** присутствуют дополнительные рефлексы, что может быть связано с более высокой симметрией **8**, по сравнению с **2**. Поэтому у нас возникла мысль о том, что **8** можно рассматривать как чрезмерно симметричный вариант **2**.

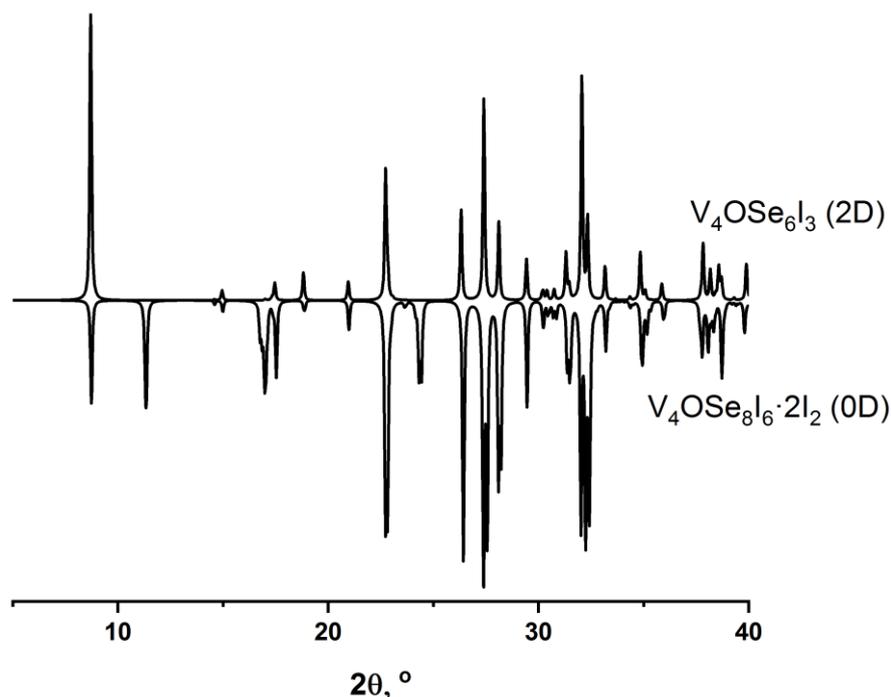


Рисунок 57. Сравнение порошковых дифрактограмм **8** (сверху) и **2** (снизу)

Кроме этого, ПЭЯ одного соединения, могут быть превращены в ПЭЯ другого простым кратным умножением (Схема 8).

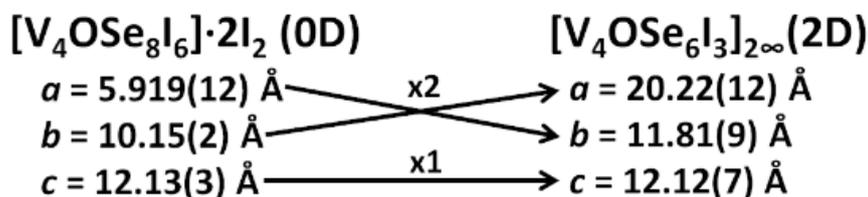


Схема 8. Превращение ПЭЯ **2** в ПЭЯ **8**

Помимо этого, укладка фрагментов $V_4OSe_8I_x$ **2** и **8** чрезвычайно похожа друг на друга (Рисунок П31). У атомов V, O и части атомов Se наблюдаются очень большие атомные смещения. Средние расстояния Se...Se в диселенидных группах равняются 2.59 \AA , что заметно больше типичного среднего расстояния в $2.38(18) \text{ \AA}$, полученного нами при рассмотрении похожих соединений в базе данных CSD [131]. Мы попытались улучшить структурную модель **8**, снизив атомные смещения, путём уточнения заселённостей позиций и путём описания части диселенидных групп как суперпозиции диселенидов и молекулярного йода. Эти манипуляции привели к существенному улучшению значений R_1 с 13.0% до 8.3%. Эти улучшения явно показывают, что полученная структура является наложением чего-то другого, а исходная модель **8** является просто артефактом, связанным с неправильной симметрией.

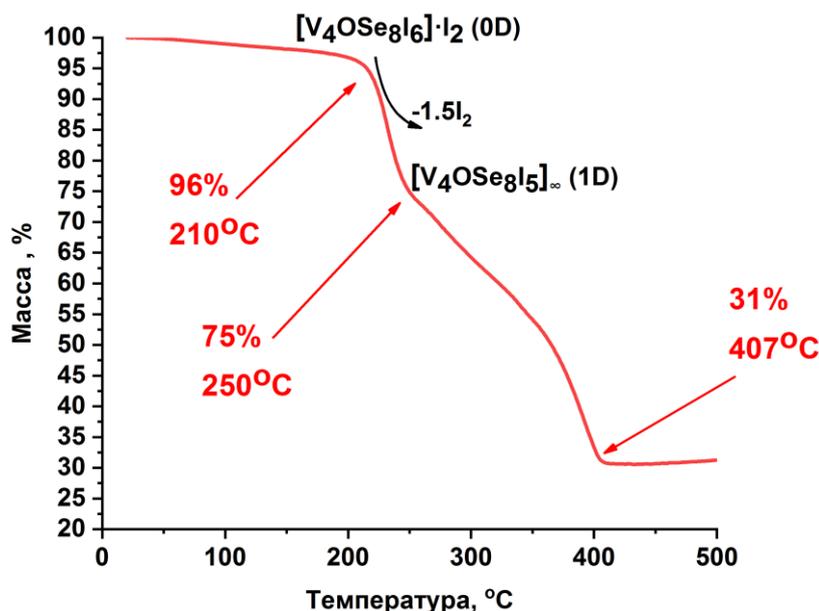
Для дополнительно подкрепления нашей гипотезы мы прибегли к DFT-расчётам. Для этого мы провели оптимизацию геометрии и расчёт энергий **2** и **8**. В случае **2** мы рассматривали каждый комплекс как содержащий 4 неспаренных электрона и дополнительно геометрически добавили атом кислорода в центр структуры. Для **2** расчёт прошёл без проблем, и оптимизированная геометрия была близка к экспериментальной. В случае **8**, исходя из формулы, ванадий должен иметь степень окисления +2.75, что соответствует большому числу возможных спиновых состояний. Мы перебрали все возможные варианты и самым энергетически выгодным оказался вариант с тремя неспаренными электронами на комплекс. Оптимизированная геометрия **8** значительно отличалась от экспериментальных данных. Снизилась длины связей Se-Se до ожидаемых значений у части групп, которые не обобществлены между комплексными фрагментами. Значительно изменилось положение μ_2 -I, а у оставшейся части диселенидных групп расстояния Se-Se увеличились до 2.99 Å, то есть, по сути, они стали моноселенидными группами. Такое сильное расхождение расчётной геометрии с экспериментальной мы связываем с тем, что структура **8** не является истинной, в отличие от **2**. И в качестве последнего аргумента, в статье [127], посвящённой этой ошибке, мы приводим, как с помощью определённых преобразований и добавления элементов симметрии мы можем получить структуру **8** из **2**. Для этого нужно добавить трансляцию $1/2b$ и плоскость ...m и также произвести некоторые манипуляции с ячейкой.

3.3. Характеризация селеноидов ванадия

Соединения **1-7** являются новыми для химии ванадия, поэтому нам было интересно изучить их рядом физико-химических методов. И в случае соединений **1**, **3**, **4** и **5** нам удалось выделить чистые вещества в количествах, достаточных для исследования их свойств рядом физико-химических методов. Термическая устойчивость, подтверждение не кластерной природы комплекса, а также некоторые другие свойства будут обсуждаться в этой главе.

3.3.1. Первичная характеристика методами ТГА и колебательной спектроскопии

Нашу работу по исследованию свойств полученных селеноидов мы начали с изучения термической устойчивости. На Рисунке 58 представлена термограмма для $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**).

Рисунок 58. Термограмма $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (1)

Как можно увидеть по графику, $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ теряет к 210°C примерно 4% от массы, что может быть связано с поверхностными загрязнениями. После этого, с резким изломом кривой мы видим к 250°C значительную потерю массы, давая остаток в 75% от изначальной массы. В синтезе, начиная с $T = 250^\circ C$, наиболее вероятным продуктом является цепочечное соединение **4**, поэтому эту резкую потерю массы можно связать с образованием **4** из **1**, сопряжённого с потерей молекулы кристаллизационного I_2 и одного мостикового йода. Три атома I составляют примерно 20% от молекулярной массы комплекса, поэтому такая схема выглядит оправданной, поскольку на этом изломе происходит потеря примерно 21% массы. И затем, с серией изломов кривой к 407°C мы видим, как кривая выходит на плато с остаточной массой 31%. Финальным продуктом после разложения, по данным РФА, является VSe_2 . Исходя из этой картины мы можем предположить, что в районе 250-407°C происходит образование селенида ванадия V_2Se_9 , который согласно литературным данным образуется при $T \leq 340^\circ C$, а затем его разложение при 350-400°C, где на графике можно увидеть ещё один излом кривой. Такое поведение хорошо согласуется с термической стабильностью V_2Se_9 [13]. При разложении **4** возможно образование различных летучих соединений: V_xO_y , VI_x , VO_yI_x , SeI_x , SeO_yI_x . Таким образом, предлагаемую нами схему можно записать следующим образом: $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2 - [V_4OSe_8I_5]_\infty - V_2Se_9 - VSe_2$. Возможно, настоящая картина выглядит несколько сложнее, и в промежутке 300-400°C происходит образование смеси селенидов ванадия. Стоит отметить, что кристаллизационный йод, видимо, является критически важным в структуре **1**, поскольку разложение комплекса происходит одновременно с потерей кристаллизационного йода. Аналогичную закономерность мы затем установили и для **3**.

Возможный переход **1** в **4** при нагревании до 250°C показался нам чрезвычайно интересным явлением, и поэтому мы провели дополнительные исследования. На Рисунке 59 представлена термограмма соединения **4**.

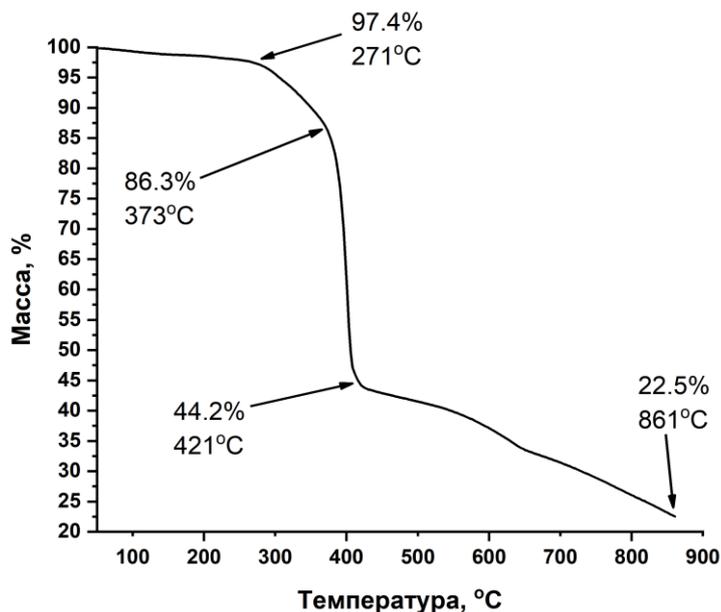


Рисунок 59. Термограмма $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**)

Как видно из графика, $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**) устойчиво примерно до 270°C, после чего схожим образом с **1** разлагается, давая VSe_2 в качестве финального продукта. Аналогичным образом с **4** ведёт себя соединение $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**5**), однако соединение **5** начинает разлагаться чуть раньше, при 213°C, что видимо, как и в случае $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**) связано с потерей кристаллизационного I_2 (Рисунок П32). Таким образом, мы можем предположить, что образование **4** из **1** должно происходить в диапазоне 250-270°C. Для того чтобы оценить возможность такой реакции, мы применили DFT-расчёт с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO. Прежде всего, мы рассчитали энтальпию реакции разложения **1** на те бинарные и простые вещества, что наиболее вероятно могут образовываться при полном его разложении (Схема 9). Как мы видим из схемы, такой процесс идёт с существенной затратой энергии в 284 кДж/моль соединения, что говорит о высокой стабильности комплекса. Эти данные хорошо согласуются с термической стабильностью соединения вплоть до 250°C.

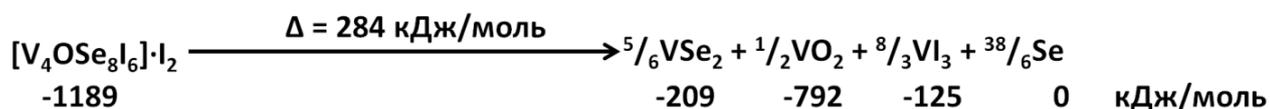


Схема 9. Расчёт реакции разложения **1** на бинарные и простые вещества

После это мы посчитали энтальпию реакции перехода **1** в **4** (Схема 10). Получившееся значение в 40 кДж/моль является существенно меньшей величиной, поэтому разумно предположить, что такой переход действительно может иметь место при нагревании **1** свыше 250°C.

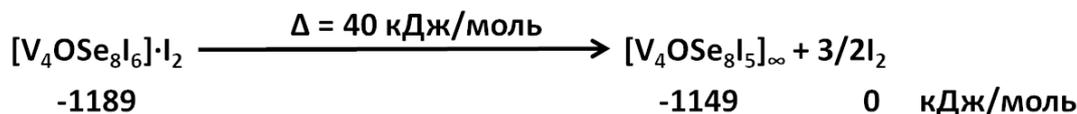


Схема 10. Расчёт реакции превращения **1** в **4**

После изучения данных ТГА и проведённого расчёта мы провели эксперимент, в котором взяли навеску **1** и нагревали в муфельной печи при температуре 270°C в запаянной вакуумированной ампуле. В результате в нижней части ампулы нами был получен серый кристаллический осадок и некоторое количество отлетевшего I_2 в верхней части. На Рисунке 60 представлена порошковая дифрактограмма продукта реакции и её сравнение с расчётной дифрактограммой соединения **4**. Как мы видим, наблюдается хорошее совпадение дифрактограмм, что говорит о том, что переход $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (0D) в $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (1D) действительно происходит. Данный результат является особенно значимым в свете того, что ранее подобный переход 0D в 1D для тетрадерных халькогалогенидов металлов 4-5 групп не демонстрировался. Помимо этого, на экспериментальной дифрактограмме присутствуют рефлексы, соответствующие фазам Se, V_xO_y .



Рисунок 60. Сравнение дифрактограммы продукта разложения $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**) при 270°C с расчётной дифрактограммой $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**). Звёздами обозначены несовпадающие рефлексы, соответствующие фазам Se, V_xO_y

Термическая стабильность $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]\cdot\text{dmp}$ (**3**) также была оценена (Рисунок П33). Соединение **3** показывало схожее поведение с **1**, однако оно теряло часть массы, соответствующую кристаллизационной молекуле 3,5-диметилпиразола уже к 120°C , и поэтому можно сделать вывод о существенно более низкой термической стабильности **3**. По всей видимости, молекула I_2 образует более крепкие межмолекулярные контакты в структуре, чем молекула dmp .

Когда мы проводили DFT-расчёт для фрагмента $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$, мы рассчитали теоретический ИК-спектр этого соединения. На Рисунке 61 представлено сравнение расчётного ИК-спектра **1** с экспериментальным, область до 500 см^{-1} . Как мы видим, наблюдается неплохое совпадение, разве что полосы в спектрах немного сдвинуты друг относительно друга, и на экспериментальном спектре присутствуют минорные полосы X1 и X2, которых нет в расчёте. Согласно расчётам, каждая полоса в ИК-спектре относится к групповому колебанию сразу нескольких частей комплекса, однако при этом возможно выделить, колебания каких групп являются наиболее значимыми, и соотнести их с полосами (Табл. 8).

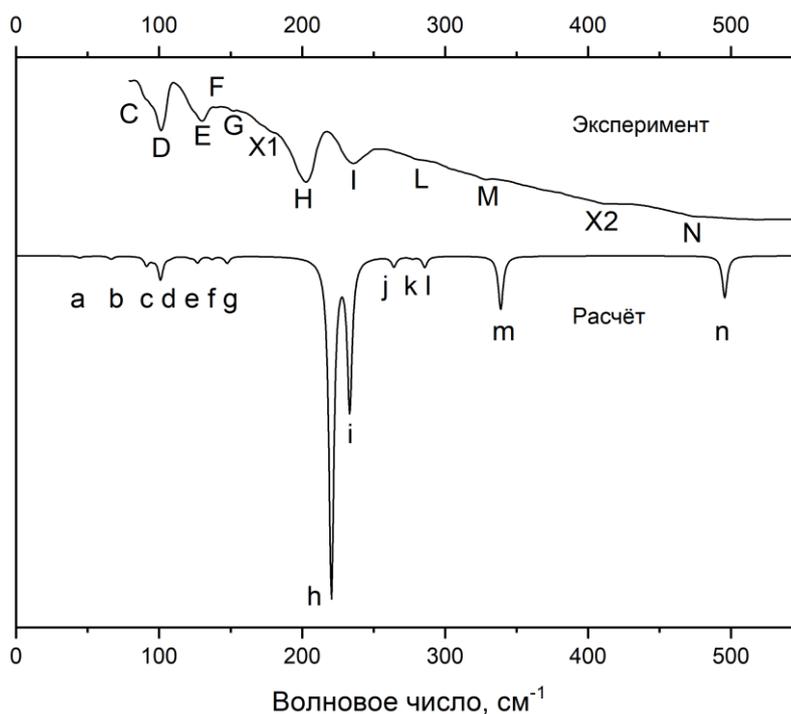


Рисунок 61. Сравнение экспериментального ИК-спектра **1** (сверху) и рассчитанного для комплекса $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ (снизу). Полосы, относящиеся к одним и тем же колебаниям, обозначены сверху и снизу одинаковыми буквами. Рисунок взят из [125]

Таблица 8. Соотнесение полос в рассчитанном ИК-спектре с основным вкладом в соответствующее колебание

Полоса	Основной вклад в колебание
Полоса <i>c</i> (91 см ⁻¹)	ρ_r (V-Se ₂)
Полоса <i>d</i> (101 см ⁻¹)	ν (V-V), две колебательных моды с разной симметрией
Полоса <i>e</i> (127 см ⁻¹)	ν (V-Se ₂), ассиметричное
Полоса <i>f</i> (137 см ⁻¹)	ν (V-Se ₂), симметричное
Полоса <i>g</i> (147 и 148 см ⁻¹)	ν (V-Se), два типа колебаний с разной симметрией
Полоса <i>h</i> (220 и 221 см ⁻¹)	ν (V-V), два типа колебаний с разной симметрией
Полоса <i>i</i> (233 см ⁻¹)	ν (V-I _{терм}), с изменением геометрии фрагмента V ₄
Полоса <i>j</i> (264 см ⁻¹)	ρ_r (V-Se), две колебательных моды с разной симметрией
Полоса <i>l</i> (286 см ⁻¹)	ν (V-I _{мостик})
Полоса <i>m</i> (339 см ⁻¹)	ν (Se-Se) и одновременно ν (V-Se), два типа колебаний при этой частоте, включающих разные пары Se ₂
Полоса <i>n</i> (495 см ⁻¹)	ν (V-O), две колебательных моды с разной симметрией

Соединения **1**, **3**, **4** и **5** все содержат в составе аналогичный комплекс [V₄OSe₈I₆], поэтому имеет смысл сравнить их КР-спектры между собой (Рис. 62). При этом, говоря об **5**, важно отметить, что ранее цепь [VSe₄] получена не была, несмотря на то что VS₄ встречается в природе в виде минерала патронита и то, что была получена схожая цепочка V₂Se₉, что делает **5** чрезвычайно интересным с точки зрения характеристики его свойств. Как мы видим, главным отличием соединений **1** и **5** от **3** и **4**, является наличие интенсивной полосы на 171 или 182 см⁻¹, которая связана с колебаниями I-I в кристаллизационной молекуле I₂. Помимо этого на КР-спектре **3** присутствует полоса на 208 см⁻¹, которая связана с колебаниями внутри молекулы dmp. В остальном же, КР-спектры всех соединений довольно похожи, и полосы в спектрах смещены друг относительно друга не сильно.

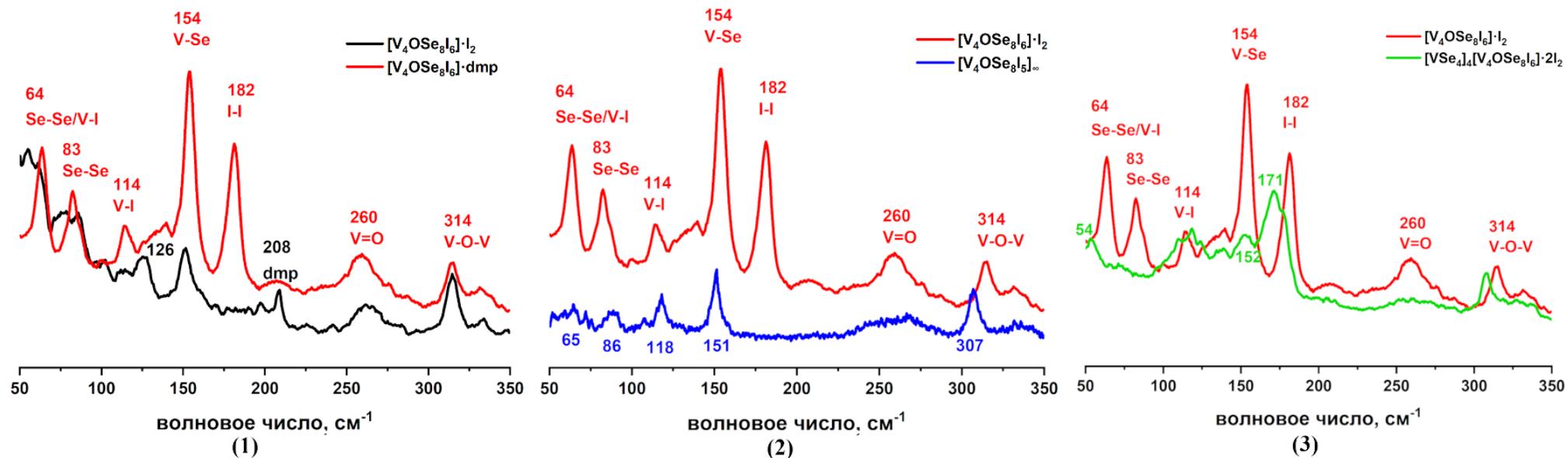


Рисунок 62. Сравнение КР-спектров (1) - 1 (красным) и 3 (чёрным), (2) - 1 (красным) и 4 (синим), (3) - 1 (красным) и 5 (зелёным). Над полосами подписано, какие колебания вносят основной вклад в эту моду.

3.3.2. Зарядовые состояния атомов ванадия

Как говорилось выше, если формально рассчитать степени окисления в тетраэдрном комплексе, то мы получим следующее: $[V_4^{4+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_6^-]$. То есть ванадий должен находиться в состоянии d^1 и иметь один неспаренный электрон. Для того чтобы подтвердить гипотезу, мы провели исследования методом РФЭС- и ЭПР-спектроскопии для полученных соединений.

РФЭС-спектры для **1** и **3** представлены на Рисунке 63.

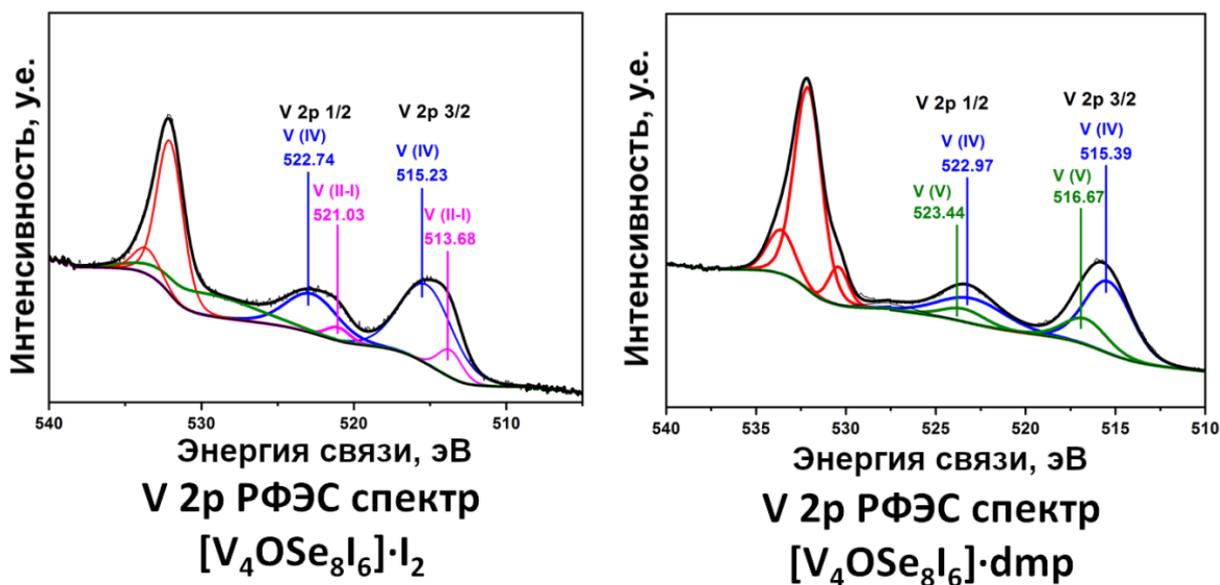


Рисунок 63. V2p РФЭС-спектры для $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**) и $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (**3**)

Характерной для V2p является область энергий 510-540 эВ, расположенная прямо рядом с областью O1s 530-535 эВ. Как мы видим по РФЭС-спектрам **1** и **3**, как раз в области 530-535 эВ присутствует интенсивный пик, соответствующий O1s, а справа располагаются полосы, связанные с ванадием. Спектр V2p представляет собой спин-дублет с расщеплением 7.33 эВ. Рассмотрим часть V2p_{3/2}, для V2p_{1/2} логика аналогичная. Полоса V2p_{3/2} состоит из нескольких компонент, которые были получены при деконволюции. Чем компонента располагается левее на спектре, то есть чем энергия больше, тем более высокой степени окисления она соответствует. Сопоставление компонент мы проводили на основании положения их максимума, руководствуясь литературными данными, полученными для оксидов ванадия [132]. Согласно данным, компонента соответствующая V(0) будет располагаться в районе 512.15 эВ, а компонента V⁵⁺ будет находиться при 517.20 эВ. В нашем случае наблюдается небольшой сдвиг относительно этих референтных значений. Так, в спектре **3** наблюдается минорная компонента, которой соответствует энергия 516.67 эВ, и она является самой высокой по энергии среди обнаруженных нами во всех экспериментальных спектрах, поэтому мы её соотносим с V⁵⁺. Основной компонентой, дающий большой вклад в полосы на спектрах V2p, являются

компоненты на 515.23 эВ для **1** и 515.39 эВ для **3**, которым мы соотносим степень окисления +4 (в литературе 515.95 эВ соответствуют положению V^{4+} в VO_2). Кроме этого, на спектре для **1** наблюдается компонента на 513.68, что является заметно большим значением, чем мы ожидаем для $V(0)$, но меньше чем можно ожидать было для V^{3+} , поскольку соответствующая полоса у V_2O_3 расположена на 515.50 эВ. Таким образом компоненту на 513.68 мы связываем с низковалентным V^{2+} или V^{1+} , для VO приводят значение в 512.70 эВ. В статьях об исследовании оксидов ванадия авторы отмечают, что для низковалентного ванадия трудно разграничить степени окисления +2 и +1, поэтому такую запись мы и оставили. Наличие компонент, соответствующих V^{5+} и V^{2+-1+} , мы связываем с окислением/восстановлением на поверхности образцов. Помимо этого, на Рисунке 64 представлен Se 3d РФЭС-спектр для **3**, на котором присутствует широкая полоса, соответствующая компонентам Se3d_{3/2} (55.65 эВ) и Se3d_{5/2} (54.79 эВ), которая указывает на то, что в образце селен находится в состоянии Se_2^{2-} , поскольку аналогичная полоса присутствует в спектре $(NbSe_4)_3I$ со значениями энергии 55.36 эВ для Se3d_{3/2} и 54.49 эВ для Se3d_{5/2} [42]. На рисунке 63 также представлен I 3d РФЭС-спектр **3**, на котором присутствует две полосы, относящиеся к компонентам I3d_{3/2} (630.90 эВ) и I3d_{5/2} (619.45 эВ), которые соответствуют именно Γ , как описано для KI в [133].

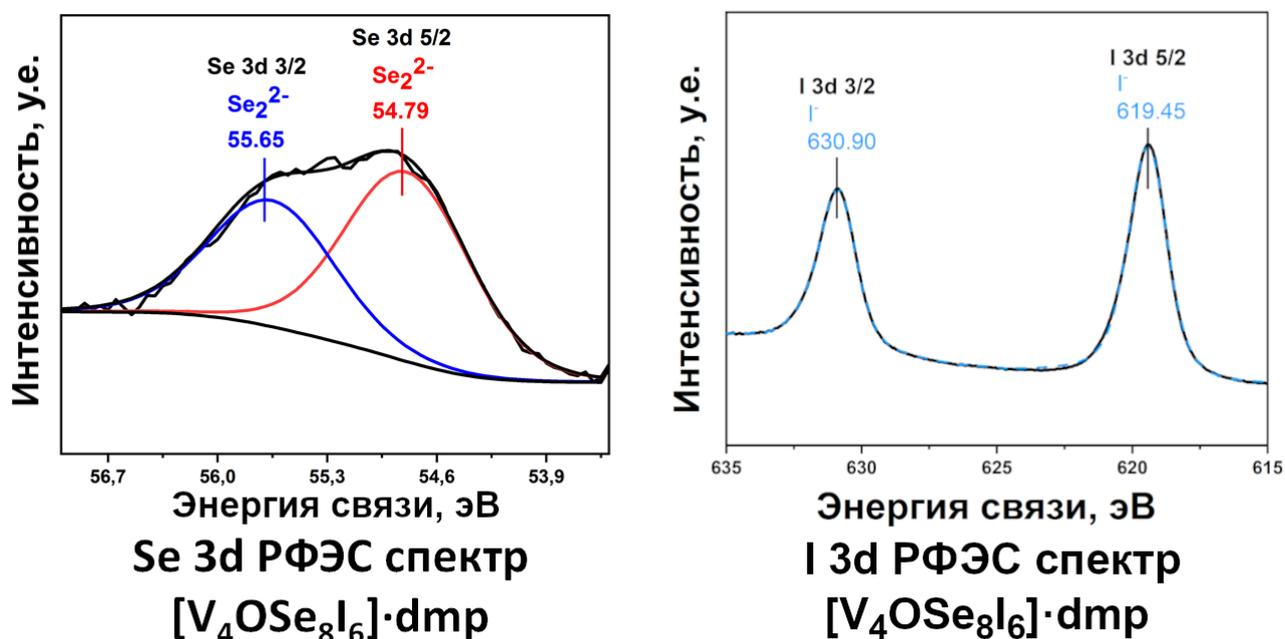


Рисунок 64. Se 3d и I 3d РФЭС-спектры для **3**

Таким образом, на основании данных РФЭС мы подтвердили запись $[V_4^{4+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_6^-]$.

Кроме РФЭС-исследований, для соединения **1** нами были проведены ЭПР-исследования (Рис. 65).

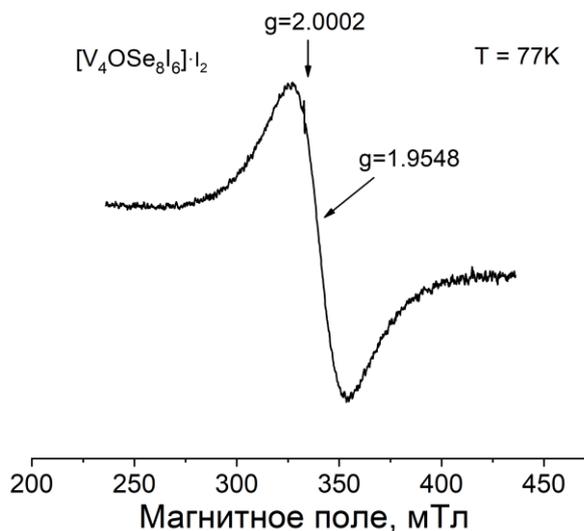


Рисунок 65. ЭПР-спектр соединения **1**, исследования проводились при $T = 77$ К с использованием порошка **1**. Рисунок взят из [125]

Спектр ЭПР **1** представляет собой центр с $S = 1/2$ в виде одиночной широкой линии с $g = 1.9548$ и шириной 27.6 мТ. Данный g -фактор является типичным для состояния $V(IV)$. Ширина линии спектра ЭПР обусловлена обменным взаимодействием, характерным для магнито-концентрированных соединений.

Таким образом, на основании РФЭС- и ЭПР-исследований мы однозначно подтверждаем состояние d^1 для атома V в комплексе $[V_4OSe_8I_6]$ для молекулярных селеноидов. Однако в случае немолекулярных селеноидов **4-6** картина может быть отличной. Так для **4** ионная формула запишется как $[V_4^{3.75+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_5^-]$. Наиболее простой вариант, при котором возможна степень окисления ванадия $+3.75$, это когда в комплексе присутствует $3V^{4+}$ (d^1) и $1V^{3+}$ (d^2), то есть 5 электронов на тетраядерный комплексный фрагмент. В случае **5** мы имеем три фрагмента в структуре, $[VSe_4]$, $[V_4OSe_8I_6]$ и I_2 . Наиболее простым был бы вариант, при котором кристаллизационный йод имеет нейтральный заряд, а ванадий в комплексе и в цепочке находится в состоянии V^{4+} . Однако известны халькогалогениды схожего строения, например $[TaTe_4]_6I_4[TaI_6]$, которые имеют ионное строение, и в них цепочка $[MQ_4]$ имеет положительный заряд, в то время как комплекс $[M^+Hal_6]$ заряжен отрицательно. И если йод в наших структурах, по данным РСА, присутствует в виде нейтрального молекулярного йода, то в случае комплекса и цепочки мы не можем уверенно сказать, являются ли они нейтральными.

3.3.3. Магнитометрия и электрофизические свойства

V в состоянии d^1 имеет один неспаренный электрон. Согласно расчётам для комплекса $[V_4OSe_8I_6]$, этот неспаренный электрон должен быть локализован на атомах ванадия, давая 4

неспаренных электрона на комплекс. Таким образом, мы ожидаем, что наши соединения будут проявлять парамагнитные свойства, что подтверждалось ЭПР-исследованиями. Это побудило нас к проведению магнитометрических исследований для полученных соединений.

Первым соединением, чьи магнитные свойства мы изучили, стало соединение **1** (Рис. 66). В данном случае исследовались вручную отобранные кристаллы соединения.

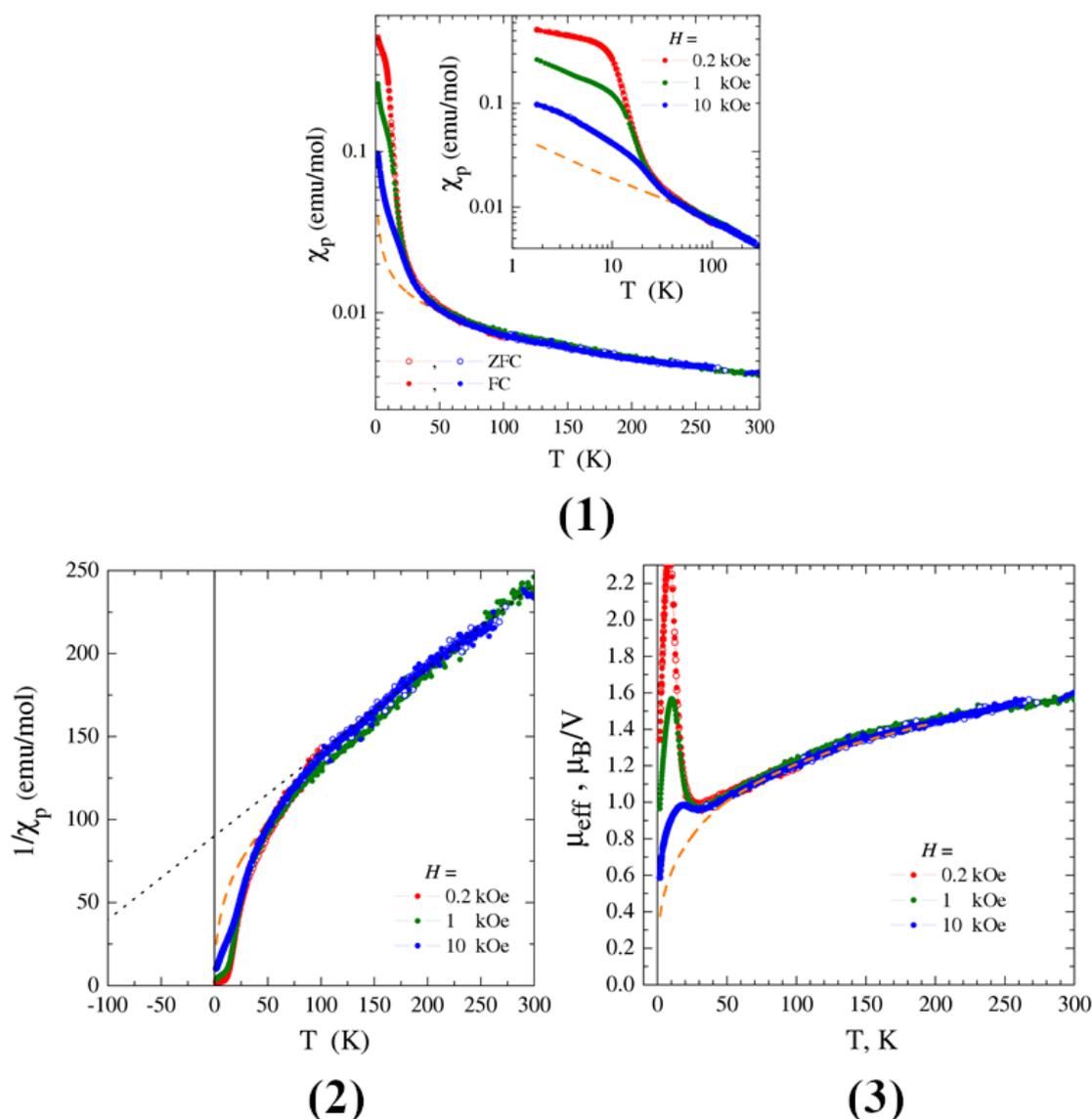


Рисунок 66. (1) – Температурная зависимость магнитной восприимчивости $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$, с поправкой на диамагнитный вклад и построенная в полулогарифмической (основная картинка) и логарифмической (вставка) шкале. Данные получены при магнитных полях $H = 0.2, 1, 10$ кЭ как при нагревании образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC), так и при охлаждении образца в фиксированном магнитном поле с последующим нагревом (FC). Штрихованная линия показывает регулярное поведение восприимчивости, определенное вычитанием низкотемпературного зависящего от поля вклада. (2) – температурная зависимость $1/\chi_p$ для $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ измеренная при магнитных полях $H = 0.2, 1$ и 10 кЭ. (3) – температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного для случая невзаимодействующих магнитных моментов ($\theta = 0$). Штрихованной линией показано расчётное поведение $\mu_{\text{эфф}}$ после вычета низкотемпературного зависящего от поля вклада. Рисунок взят из [125]

Полученные данные магнитных измерений указывают, что до температуры 40-50 К соединение **1** демонстрируют парамагнитные свойства. Магнитная восприимчивость при этом не зависит от магнитного поля и плавно возрастает с ростом T (Рис. 66(1)). Однако при охлаждении ниже 40-50 К возникает дополнительный магнитный вклад, который возрастает гораздо быстрее, чем $1/T$ пока не достигает плато при температуре 8-20 К. Этот вклад зависит от магнитного поля (вставка в Рис. 66(1)). Резкая зависимость от температуры вкупе с нелинейными изотермическими магнитными кривыми, наблюдаемыми при низких температурах (Рисунок П34), напоминает поведение ферромагнетика (ФМ), но всё же отличается от него в двух моментах. Во-первых, ФМ намагниченность в насыщении едва ли превышает $2 \cdot 10^{-2} \mu_B$ на ион V, что подразумевает, что только несколько процентов ванадия может участвовать в ферромагнитном упорядочении, что показывает на минорные количества ФМ фазы. Альтернативное объяснение с использованием ферримагнитного или слабого ФМ (скошенного антиферромагнитного) упорядочения здесь неприменимы, поскольку большинство магнитных моментов остаются парамагнитными до самых низких температур, и мы не видим свидетельств ферри- или антиферромагнитного упорядочения. Во-вторых, исследуемый образец не демонстрирует какой-либо зависимости от магнитотермической истории, и данные намагничивания, измеренные в ZFC и FC режимах, идеально совпадают. Никакой остаточной намагниченности не было обнаружено даже после охлаждения образца в магнитном поле 1 Тл до $T = 1.77$ К и выключения поля. Такое поведение скорее указывает на суперпарамагнитное (СПМ) поведение минорной фазы, нежели на ФМ.

Подсказку о происхождении дополнительного СПМ вклада мы получили из данных по намагниченности порошка **1**, смешанного с кристаллами. Полученные данные указали на присутствие малого количества (<1%) ФМ фазы с температурой Кюри равной примерно 55 К (Рисунок П35-36). Такое малое количество ФМ фазы не даёт нам напрямую обнаружить её на порошковых дифрактограммах, однако данная температура Кюри довольно близка к таковой для ферромагнитного VI_3 [130,134]. На основании температуры Кюри мы предполагаем наличие небольшой примеси VI_3 , которая объяснила бы ФМ вклад в магнитное поведение нашего образца. На момент этого исследования нами ещё не была разработана методика очистки наших селеноидов, поэтому попадание VI_3 выглядит возможным. По всей видимости именно морфология примесной ФМ фазы так влияет на магнитное поведение кристаллов, которое сильно отличается от порошка. Наблюдаемый СПМ вклад может быть вызван только наночастицами VI_3 на поверхности кристаллов **1**. Используя функцию Ланжевена для оценки СПМ вклада в $M(H)$ мы оценили, что число ионов ванадия в одиночной ФМ частице достигает всего 50-100 штук. Маленький размер ФМ частиц естественным образом объясняет их суперпарамагнитное поведение при температурах вплоть до $T = 1.77$ К.

После определения природы низкотемпературного суперпарамагнитного вклада мы можем вычесть его, чтобы определить магнитные свойства **1**. Полученная кривая приведена в виде штрихованной линии на Рисунке 66(3). Для характеристики парамагнитного соединения **1** мы построили график зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры (Рис. 65(2)). В температурном диапазоне 100-300 данные по обратной магнитной восприимчивости могут быть формально аппроксимированы зависимостью Кюри-Вейсса с большой отрицательной $\theta \sim -180$ К. Однако, учитывая, что в кристаллической структуре тетраядерные фрагменты хорошо изолированы друг от друга, то ни большое значение θ , ни формальная аппроксимация законом Кюри-Вейсса сами по себе не отражают истинное магнитное поведение. Наблюдаемая зависимость обратной восприимчивости скорее показывает температурную зависимость эффективного момента тетраядерных комплексов, который можно рассчитать, предположив пренебрежимо малое взаимодействие между фрагментами $[V_4O_{se}I_6]$. Данное утверждение действительно подтверждается отсутствием дальнего магнитного упорядочения в **1** вплоть до $T = 1.77$ К. Рассчитанное значение эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$ представлено на Рисунке 66(3). Он уменьшается с понижением температуры с примерно $1.6 \mu_B$ при $T = 300$ К до примерно $0.4 \mu_B$ при $T = 1.77$ К. Как можно увидеть, вклад ФМ наночастиц даёт зависящий от поля пик на кривой $\mu_{эфф}(T)$, но после его вычитания получаемая зависимость (штрихованная линия) становится гладкой.

При комнатной температуре полученное значение $\mu_{эфф} \approx 1.6 \mu_B$ на ион ванадия находится в хорошем соответствии с магнитным состоянием $S = \frac{1}{2}$ иона V^{4+} (d^1). Наблюдаемое четырёхкратное падение $\mu_{эфф}$ с охлаждением может быть связано с (1) – спин-орбитальным взаимодействием, довольно типичным для ионов с конфигурацией d^1 , (2) – сильным антиферромагнитным (АФ) взаимодействием внутри тетраядерных ванадиевых фрагментов, (3) – плавным переходом тетраядерных фрагментов из высокоспинового состояния в диамагнитное низкоспиновое. Возможное объяснение (1) противоречит данным ЭПР-исследований, которые показывают одну широкую полосу центра с $S = \frac{1}{2}$ и значением $g = 1.9548$, которое предполагает преимущественно спиновое происхождение магнитного момента ванадия. АФ взаимодействие в тетраэдре из атомов ванадия геометрически затруднено (подобно многочисленным примерам из химии полиоксометаллатов [135]), что должно препятствовать образованию дальнего АФ порядка. Данное затруднение, однако, не препятствует упорядочиванию четырёх спинов внутри тетраядерного комплекса в две АФ-связанных пары, что приводит к снижению их эффективных моментов, что наблюдается на кривых. В случае (3) перераспределение электронов по молекулярным орбиталям также может объяснить температурную зависимость $\mu_{эфф}$, если основное состояние молекул является диамагнитным, и высокоспиновое состояние находится близко по энергии. В любом случае, данные магнитных измерений показывают, что в составе

тетраядерных фрагментов находятся парамагнитные ионы V^{4+} (d^1) с $S = 1/2$ при комнатной температуре, которые постепенно переходят в слабое магнитное (диамагнитное или с АФ упорядочением внутри тетраядерных фрагментов) состояние при низких температурах.

Нами были проведены магнитометрические исследования для цепочечного соединения **4** (Рис. 67).

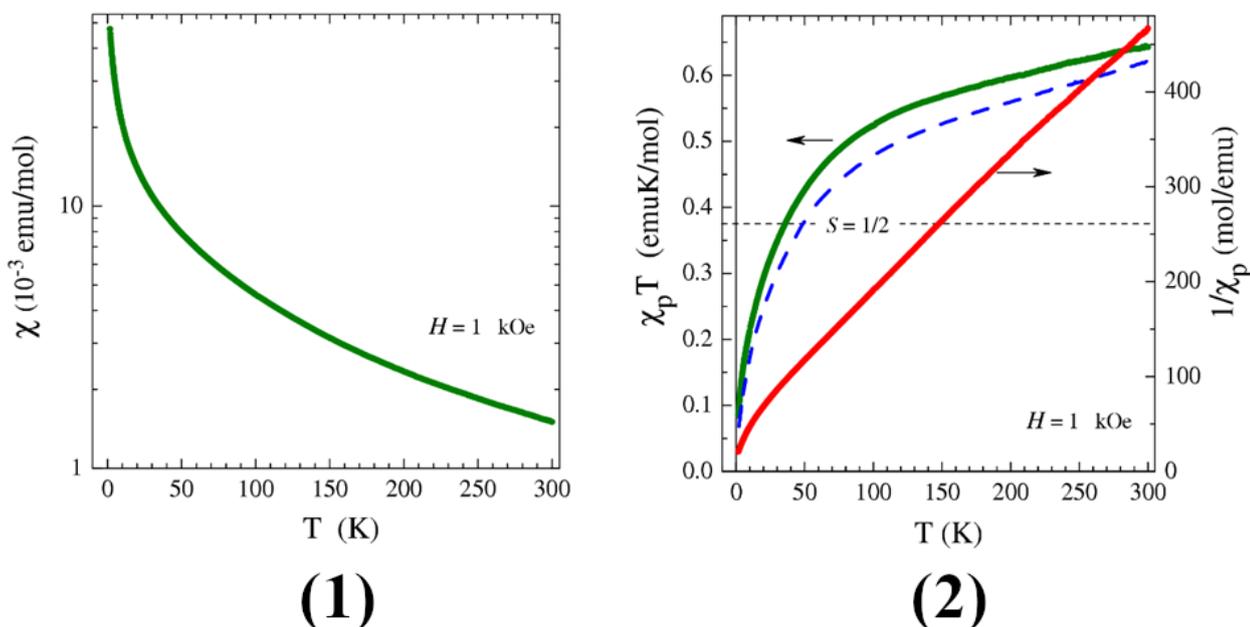


Рисунок 67. (1) – Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ измеренной для **4** при магнитном поле $H = 1$ кЭ. (2) – Температурная зависимость $\chi_p T$ (зелёным) и $1/\chi_p$ (красным). Штрихованная линия показывает данные $\chi_p T$ для того же самого образца измеренные после выдерживания его в течение 5 месяцев при комнатной температуре

Соединение **4** демонстрирует парамагнитное поведение во всём исследуемом диапазоне температур $T = 1.77$ -300К. Значительных аномалий зависимости $\chi(T)$ или терромагнитной необратимости обнаружено не было. Это подразумевает, что несмотря на то, что фрагменты V_4O соединяются в цепи, магнитное взаимодействие между ионами ванадия, принадлежащих к разным комплексам, является достаточно слабым, чтобы давать дальнейшее магнитное упорядочение даже при $T = 1.77$ К. Для подобного парамагнитного соединения можно ожидать, что парамагнитная компонента магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ будет следовать обычной зависимости Кюри-Вейсса $\chi_p(T) = C/(T-\theta)$ с маленькой или почти нулевой θ . Однако, как можно увидеть на Рисунке 67(2), кривая $1/\chi_p(T)$ далека от линейного вида даже в высокотемпературной области. Тот факт, что данные не удается описать законом Кюри-Вейсса, указывает на то, что магнитные единицы, тетраядерные комплексы V_4O , изменяют свои магнитные моменты с температурой. Чтобы прояснить магнитное состояние фрагментов V_4O , можно посмотреть на температурную зависимость $\chi_p T$. Как видно на графике, $\chi_p T$ плавно возрастает с $\chi_p T \approx 0.085$ см³К/моль (на графиках встречается запись emuK/моль, где emu – electromagnetic unit, единица

измерения в системе СГС) при $T = 1.77$ К до $\chi_p T \approx 0.645$ см³К/моль при $T = 300$. Значение $\chi_p T = 0.375$ см³К/моль соответствует парамагнетику с одним неспаренным электроном ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2$) на ячейку, а значение $\chi_p T = 0.75$ см³К/моль соответствует двум электронам. На основании полученных данных зависимости $\chi_p T$ можно сделать вывод, что каждый фрагмент V₄O меняет своё состояние из практически немагнитного в пределе нулевых температур в парамагнитное с двумя неспаренными электронами при высоких температурах. Оба граничных условия согласуются с чётным числом электроном на фрагмент V₄O: при низких температурах все электроны занимают свои орбитали по парам, давая синглетное ($S = 0$) состояние, тогда как при высоких температурах два самых высоких по энергии электрона переходят в возбуждённое состояние и занимают отдельные ($S = \frac{1}{2}$) уровни. Стоит также отметить, что существует альтернативная модель, основанная на сильном антиферромагнитном взаимодействии внутри тетраэдерных комплексов, и хоть она и даёт качественно тот же самый результат, она не преуспевает в предсказывании формы кривой температурной зависимости χ_p . Необходимость в чётном числе электронов плохо согласуется с предложенным ранее распределением $3V^{4+}$ и $1V^{3+}$ в комплексе, поскольку такое сочетание даёт 5 электронов.

Несмотря на то, что образец подвергался воздействию воздуха в течение короткого периода времени (~ 15 минут), на время переноса вещества из запаянной ампулы в магнитометр, мы допускали, что образец мог частично разложиться. И как итог продукты разложения с неизвестными магнитными свойствами могут оказывать значительное влияние на данные магнитной восприимчивости. Для того, чтобы оценить влияние этого разложения, мы провели повторные магнитные измерения для того же самого образца после его выдержки при комнатной температуре в течение 5 месяцев. Данные $\chi_p T$ полученные для выдержанного образца (штрихованная синяя линия) показывают, что хоть **4** и разлагается со временем, но это разложение протекает медленно, и получающиеся продукты, вероятно, диамагнитны. Поэтому мы можем сделать вывод, что кратковременное воздействие воздуха не оказало какого-либо значимого эффекта на данные восприимчивости, представленные на Рисунке 67.

Имея на руках данные о магнитных свойствах **1** и **4**, полезно их сравнить между собой (Рис. 68). Видно, что при высокой температуре кривые стремятся к разным значениям насыщения, и это значение больше для **1**, что говорит о том, что в комплексе **1** больше неспаренных электронов при высокой температуре.

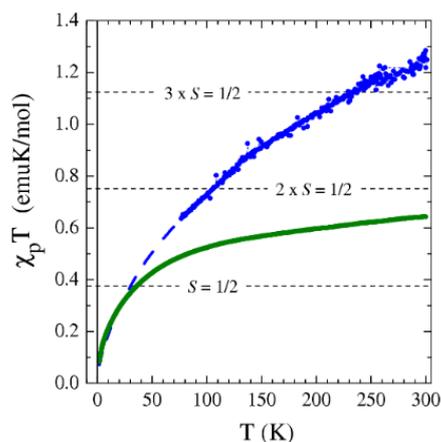


Рисунок 68. Сравнение температурных зависимостей эффективного магнитного момента, $\mu_{\text{эфф}}$, для **4** (зелёным) и **1** (синим).

Кроме того, в случае соединения **4** нам удалось оценить его электрофизические свойства, путём измерения проводимости с таблетки. Кристаллический порошок соединения **4** нам не удалось спрессовать в таблетку в сухом виде. Спрессовать таблетку нам удалось только с добавлением нескольких капель EtOH. Перед измерением образец выдерживали на воздухе в течение нескольких суток, чтобы удалить весь EtOH. Результаты измерения электрического сопротивления представлены на Рисунке 69. Как видно из рисунка, электрическое сопротивление **4** возрастает экспоненциально с уменьшением температуры. Это указывает на то, что электропроводность протекает по термоактивационному механизму с относительно низкой энергией активации $\Delta_{\text{эфф}}$. Значения $\Delta_{\text{эфф}}$ были оценены как наклон кривой сопротивление-температура в координатах Аррениуса $\Delta_{\text{эфф}} = d \ln \rho / d(1/T)$. Температурная зависимость $\Delta_{\text{эфф}}$ представлена также на Рисунке 69. Оцененное значение $\Delta_{\text{эфф}}$ изменяется от 80 до 125 мэВ в температурном диапазоне, поэтому **4** можно рассматривать как узкозонный полупроводник.

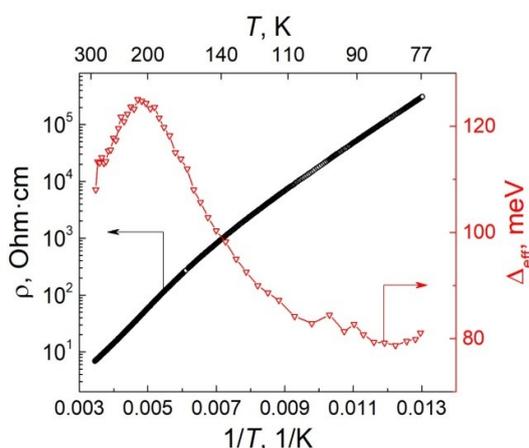


Рисунок 69. Температурная зависимость электрического сопротивления ρ (чёрным) и эффективной энергии активации $\Delta_{\text{эфф}} = d \ln \rho / d(1/T)$ для спрессованного образца $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**)

Данный результат хорошо согласуется с результатами расчетов DOS. В данном расчёте мы рассматривали два возможных магнитных состояния в **4**: диамагнитное, в котором все электроны спарены (полный спин $S = 0$) и АФ, в котором два ближайших фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$ в цепи имели противоположные спиновые состояния (полный спин $S = 0$). Расчёт показал, что АФ состояние на 0.004 эВ энергетически более выгодное, чем диамагнитное, и АФ состояние характеризуется маленькой энергетической щелью $E = 0.019$ эВ, что тоже соответствует узкозонному полупроводнику. В случае диамагнитного состояния вещество по расчётам должно быть проводником.

3.3.4. Реакционная способность соединений с комплексом $[V_4OSe_8I_6]$

На протяжении нашей работы химическая стабильность полученных соединений вызывала некоторые вопросы. При хранении веществ в баночках мы отмечали образование коричневых разводов на стенках баночки, что может быть связано с гидролизом продукта. Однако отмывка в EtOH практически избавляла нас от этого процесса, поэтому мы связывали образование коричневых разводов с наличием в продуктах неустойчивых на воздухе примесей. Так, для **4** мы показали, что при повторной записи порошковой дифрактограммы очищенного вещества с промежутком в 1.5 месяца картина качественно не меняется (Рис. 70)

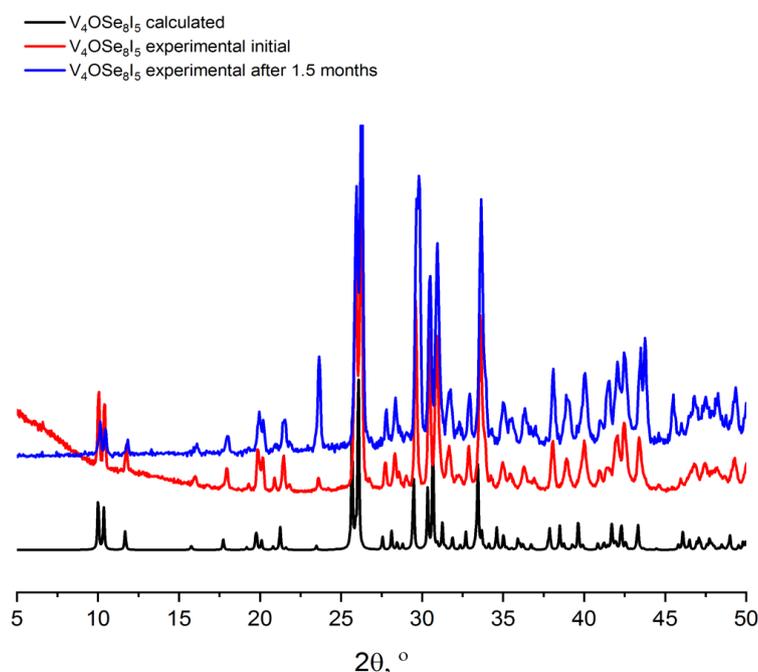


Рисунок 70. Сравнение порошковых дифрактограмм $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**): расчетной (чёрным), экспериментальной (красным) и экспериментальной выдержанной 1.5 месяца (синим). Завышение фона красной кривой связано с использованием пластиковой подложки, в то время как в случае синей кривой был использован низкофоновая подложка из Si

Схожая ситуация наблюдается и для других селеноидов ванадия: очистка вещества существенно повышает стабильность продукта при стоянии на воздухе.

Молекулярные соединения **1-3** содержат комплекс $[V_4OSe_8I_6]$, в котором имеется 4 терминальных атома I. Терминальные йодо-лиганды являются довольно лабильными и могут быть замещены, как это было, например, показано для октаэдрических кластерных комплексов рения типа $[Re_6Q_8I_6]$ [136,137]. С целью химической модификации полученных селеноидов мы провели серию экспериментов в растворах и расплавах лигандов (Таблица П37). В качестве реагентов использовались самые различные вещества: NaSCN, Na_2Ox , NaOH, NaN_3 , $AgNO_3$, KOAc, en, PPh_3 и некоторые другие. Варьировались температуры, время реакции, растворители и количества реагентов, однако несмотря на это, во всех случаях мы не наблюдали образование новых ванадий-содержащих комплексов.

Заключение

Получена серия из семи новых селеноидов ванадия, шесть из которых, соединения **1-6**, содержат в своём составе тетраядерный комплекс $[V_4OSe_8I_6]$ нового структурного типа. Среди полученных соединений есть соединения молекулярного, цепочечного и «гибридного» строения, то есть сочетающие как молекулярные, так и цепочечные мотивы в структуре. Соединения **1-3**, **5**, **6** получены в виде сокристаллов как с неорганическими кристаллизационными молекулами I_2 , так и с органическим dmp. Используя полученные данные о термической стабильности соединений **1** и **4**, мы показали возможность перехода $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ в $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ при нагревании, то есть переход 0D – 1D, что ранее не демонстрировалось для тетраядерных халькогалогенидов других металлов 4-5 групп. В составе соединений **5**, **6** обнаружена цепь $[VSe_4]_\infty$, которая ранее ни в виде индивидуального соединения, ни в составе сложного соединения описана не была. Магнитные свойства соединений **1** и **4** были изучены, показана парамагнитная природа этих соединений. С помощью измерений электрического сопротивления установлено, что соединение **4** является узкозонным полупроводником, что согласуется с результатами DFT расчётов. Расчёты DOS предсказывают, что соединение **5** будет металлом, а **7** – полупроводником. Структурное разнообразие, химическая стабильность полученных соединений, вкуче с тем, что для других тетраядерных халькогалогенидов металлов 5 группы, соединений $Ta_4OTe_9I_4$ (1D) и $V_4S_9Br_4$ (2D), показаны интересные магнитные и электрофизические свойства [26,79,83], подталкивает к дальнейшему изучению селеноидов ванадия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведён поиск условий образования новых селеноиодидов ванадия. Установлено, что в системе V-Se-I при температурах $T = 220-300^\circ\text{C}$ наблюдается образование новых соединений.

2. Проведена серия синтезов ампульным методом из простых веществ и/или бинарных соединений. Впервые получена серия селеноиодидов ванадия: $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**2**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{dmp}$ (**3**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**), $[\text{VSe}_4]_4[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**5**), $[\text{VSe}_4]_{3,2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**6**), $[\text{V}_3\text{Se}_{12}\text{I}_2]\text{I}_3 \cdot 1/4\text{I}_2$ (**7**). Структуры соединений **1-6** содержат O-центрированный тетраядерный комплекс $[\text{V}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_2)_4(\mu_2\text{-I})_2\text{I}_4]$, который является новым в координационной химии ванадия.

3. Показано влияние температуры синтеза (при повышенном давлении газовой фазы) на тип строения соединения, содержащего O-центрированный комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$. При более низкой температуре 220°C получены молекулярные соединения **1**, **3**, при промежуточных температурах $T = 230-250^\circ\text{C}$ – молекулярное соединение **2**, а также «гибридные» соединения **5** и **6**, имеющие в структуре комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ и цепи $[\text{VSe}_4]_\infty$; при более высоких температурах $T = 260-290^\circ\text{C}$ – получено соединение **4**, в котором комплексы $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ образуют цепи.

4. Кристаллохимический анализ структур соединений, содержащих молекулярный комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$, показал присутствие межмолекулярных контактов комплекса с молекулами I_2 , dmp или с цепями $[\text{VSe}_4]_\infty$. В соединении $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**) O-центрированные комплексы образуют протяжённые цепи через обобществление мостикового I. Цепочный фрагмент $[\text{VSe}_4]_\infty$, впервые обнаруженный в структурах соединений **5** и **6**, построен аналогично цепям в структуре VS_4 . Соединение **7** имеет строение типа волнообразной цепи, в которой к атомам ванадия координируются группы $\mu_2\text{-(Se}_2)$, I, $\mu_2\text{-(SeSeI)}$.

5. Изучены физико-химические свойства соединений **1**, **3**, **4**, **5**. Показана высокая термическая устойчивость соединения **1**, что подтверждено расчётом энтальпии реакции разложения этого соединения. Предложена схема разложения соединений **1**, **3**, **4** при нагревании. Впервые для халькогалогенидов металлов 4-5 групп показана возможность перехода молекулярного соединения в цепочечное при нагревании.

6. С помощью ЭПР- и РФЭС-исследований подтверждено d^1 состояние атомов ванадия в молекулярных соединениях. В экспериментах по измерению электрического сопротивления определено, что **4** является узкозонным полупроводником, что согласуется с DFT-расчётом. По результатам расчётов DOS показано, что соединение **5** является металлом, а соединение **7** – полупроводником.

7. Установлено, что соединения $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**) и $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**) являются парамагнетиками. Для соединения **1** показано, что при комнатной температуре атомы ванадия

находятся в состоянии $V^{4+} (d^1)$ с $S = 1/2$, и при понижении температуры комплекс переходит в слабое магнитное состояние (диамагнитное или с антиферромагнитным упорядочением внутри тетраядерных фрагментов). Показано, что соединение **4** переходит из парамагнитного состояния с двумя неспаренными электронами при комнатной температуре в немагнитное при $T = 1.77$ К. Такое поведение может быть объяснено спариванием всех электронов при понижении температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность тем, благодаря кому эта работа стала возможной. Прежде всего, научному руководителю, к.х.н. Артемкиной С.Б., которая активно участвовала в постановке целей и задач, в обсуждении результатов экспериментов и курировала работы при написании совместных статей. Помимо этого, автор выражает благодарность всем соавторам, которые участвовали в работе над статьями по селеноиодидам ванадия: к.х.н. Комарову В.Ю. за активное участие в обсуждении результатов и проведение монокристалльных экспериментов, решении и уточнении структур, к.ф.-м.н. Лаврову А.Н. за проведение магнитометрических исследований и описание магнитных свойств для наших непростых образцов, к.т.н. Кузнецову В.А. за проведение экспериментов по измерению электрического сопротивления наших веществ и описание результатов, к.х.н. Хисамову Р.М., к.х.н. Гайфулину Я.М. и д.ф.-м.н. Козловой С.Г. за проведение квантово-химических расчётов и описание полученных результатов, Полтарак П.А. за активное участие в обсуждении экспериментальных результатов и помощь в разработке синтетических методик. Автор благодарит коллег из лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов за создание комфортной атмосферы на рабочем месте и всестороннюю поддержку.

Помимо этого, автор выражает особую благодарность коллегам д.ф.-м.н. Надолинному В. А. за проведение ЭПР-исследований и описание результатов, к.х.н. Цыганковой А.Р. за проведение исследований методом АЭС, к.х.н. Плюснину П.Е. за проведение исследований методом ТГА, д.х.н. Колесову Б.А. за проведение исследований методом КР-спектроскопии, к.ф.-м.н. Асанову И.П. за проведение исследований методом РФЭС, сотрудникам лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений за исследования методом ИК-спектроскопии, коллегам из ЦКП ИНХ СО РАН за проведение EDX-анализа, возможность проведения квантово-химических расчётов с использованием вычислительного кластера института и коллегам из лаборатории кристаллохимии за проведение монокристалльных и порошковых экспериментов с нашими образцами. Кроме того, автор выражает благодарность д.х.н., проф. Федорову В.Е. за его ценные советы и опыт.

Автор благодарит Российский Научный Фонд за поддержку данной работы (проект 21-13-00274, рук. к.х.н. Артемкина С.Б.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздов А. А., Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спиридонов М. Ф. Неорганическая химия: в 3 томах. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. заведений. Изд. 1-е/ Третьяков Ю.Д. Москва: Издательский центр 'Академия', 2007. 352 с.
2. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements Second Edition. 2nd ed. 2012. 1341 p.
3. Haber J. Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts // Catal. Today. 2009. Vol. 142, № 3–4. P. 100–113.
4. Wachs I. E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts // Dalt. Trans. 2013. Vol. 42, № 33. P. 11762–11769.
5. Hu P., Hu P., Vu T. D., Li M., Wang S., Ke Y., Zeng X., Mai L., Long Y. Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications // Chem. Rev. 2023. Vol. 123, № 8. P. 4353–4415.
6. Hagrman P. J., Finn R. C., Zubieta J. Molecular manipulation of solid state structure: influences of organic components on vanadium oxide architectures // Solid state Sci. 2001. Vol. 3, № 7. P. 745–774.
7. Long D.- L., Burkholder E., Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36, № 1. P. 105–121.
8. Warzok U., Mahnke L. K., Bensch W. Soluble hetero-polyoxovanadates and their solution chemistry analyzed by electrospray ionization mass spectrometry // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, № 6. P. 1405–1419.
9. Long D., Tsunashima R., Cronin L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. Vol. 49, № 10. P. 1736–1758.
10. Simonnet-Jégat C., Sécheresse F. Binary vanadium chalcogenide complexes // Chem. Rev. 2001. Vol. 101, № 9. P. 2601–2612.
11. Yang W., Chen D., She Y., Zeng M., Lin X., Ang E. H., Yan C., Qin Y., Rui X. Rational design of vanadium chalcogenides for sodium-ion batteries // J. Power Sources. 2020. Vol. 478. P. 228769.
12. Liu Y.- Y., Xu L., Guo X.- T., Lv T.- T., Pang H. Vanadium sulfide based materials: synthesis, energy storage and conversion // J. Mater. Chem. A. 2020. Vol. 8, № 40. P. 20781–20802.
13. Oh S., Chae S., Kim B. J., Choi K. H., Jang W.- S., Jang J., Hussain Y., Lee D. K. Synthesis of a one-dimensional atomic crystal of vanadium selenide (V₂Se₉) // RSC Adv. 2018. Vol. 8, №

59. P. 33980–33984.
14. Behera B., Sutar B. C., Pradhan N. R. Recent progress on 2D ferroelectric and multiferroic materials, challenges, and opportunity // *Emergent Mater.* 2021. Vol. 4, № 4. P. 847–863.
 15. Fedorov V. E., Mishchenko A. V., Fedin V.P. Cluster Transition Metal Chalcogenide Halides // *Russ. Chem. Rev.* 1985. Vol. 54, № 4. P. 408–423.
 16. Gabriel J.- C. P., Boubekeur K., Uriel S., Batail P. Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, № 7. P. 2037–2066.
 17. Li J., Han S., Guo S. Chalcogenides: A Rising Type of Second-Order Nonlinear Optical Materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 2022, № 33. P. e202200419.
 18. Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K., Hidai M. A novel catalyst with a cuboidal PdMo₃S₄ core for the cyclization of alkynoic acids to enol lactones // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1996. Vol. 35, № 18. P. 2123–2124.
 19. Rice D. A. The sulphido-, seleno- and telluro-halides of the transition elements // *Coord. Chem. Rev.* 1978. Vol. 25, № 3. P. 199–227.
 20. Fenner J., Rabenau A., Trageser G. Solid-state chemistry of thio-, seleno-, and tellurohalides of representative and transition elements // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.* 1980. Vol. 23. P. 329–425.
 21. Atherton M. J., Holloway J. H. Thio-, seleno-, and tellurohalides of the transition metals // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979. Vol. 22. P. 171–198.
 22. Xiao J. R., Yang S. H., Feng F., Xue H. G., Guo S. P. A review of the structural chemistry and physical properties of metal chalcogenide halides // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 347. P. 23–47.
 23. Greenacre V. K., Levason W., Reid G., Smith D. E. Coordination complexes and applications of transition metal sulfide and selenide halides // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 424. P. 1–16.
 24. Гуцин А. Л., Ларичева Ю. А., Соколов М. Н. Трех и четырехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: на пути к новым материалам и катализаторам // *Успехи химии.* 2018. Т. 87, № 7. С. 670–706.
 25. Baghlaif A. O. Some Transition Metal Halides, Oxohalides, Thiohalides and Their Complexes. The University of Manchester (United Kingdom), 1975.
 26. Mironov Y. V., Yarovoi S. S., Naumov D. Y., Kozlova S. G., Ikorsky V. N., Kremer R. K., Simon A., Fedorov V. E. V₄S₉Br₄: A novel high-spin vanadium cluster thiobromide with square-planar metal core // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 50. P. 23804–23807.
 27. Rijnsdorp J., Jellinek F. Preparation, crystal structure, and properties of the mixed-valence compound Nb₃Se₅Cl₇ // *J. Solid State Chem.* 1979. Vol. 28, № 2. P. 149–156.
 28. Meerschaut A., Grenouilleau P., Brec R., Evain M., Rouxel J. Low dimensional V, Nb and Ta

- chalcogenides from finite and infinite condensation of $[M_2X_4]$ units ($X = S, Se$) // *J. Less Common Met.* 1986. Vol. 116, № 1. P. 229–250.
29. Meerschaut A., Grenouilleau P., Rouxel J. $Nb_6Se_{20}Br_6$, a pseudo one-dimensional compound with a waved chain structure // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 61, № 1. P. 90–97.
 30. Meerschaut A., Grenouilleau P., Guemas L., Rouxel J. Characterization of a mixed-chains one-dimensional compound // *J. Solid State Chem.*, 1987. Vol. 70, № 1. P. 36–47.
 31. Meerschaut A. Niobium selenide trichloride, $NbSeCl_3$ // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2006. Vol. 62, № 6. P. i131–i132.
 32. Tremel W. Niobium telluride iodide, Nb_2Te_6I , a pseudo-two-dimensional compound with a new mode of transition-metal bonding for a dichalcogen group // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31, № 5. P. 755–760.
 33. Kwak J.- E., Hahn S.- I., Yun H. A new pseudo-two-dimensional niobium chloride selenide, $Nb_3Se_{10}Cl_3$ // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2007. Vol. 63, № 2. P. i27–i29.
 34. Franzen H. F., Hönle W., v. Schnering H. $Nb_2Y_2X_6$, a Novel Type of NbIV Compounds with Cross- linked Nb_2 and Y_2 Dumbbells ($Y = Se, Te; X = Br, I$) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1983. Vol. 497, № 2. P. 13–20.
 35. Leist A., Tremel W. $[(I_6Te_2)Nb(Te_2)_2]Nb(Te_2I_6)$, a Metal Complex with Halochalcogenate Ligands // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1993. Vol. 32, № 12. P. 1751–1752.
 36. Meerschaut A., Grenouilleau P., Guemas L. Preparation and structure determination of $NbSeBr_3$ // *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* 1994. Vol. 31, № 11. P. 1029–1036.
 37. Grenouilleau P., Guemas L., Meerschaut A. A new case of polymorphisme in a low-dimensionality compound: $Nb_3Se_{10}Br_3$ // *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* 1988. Vol. 25, № 3. P. 341–350.
 38. Tremel W. $Nb_4Te_{17}I_4$, a New Pseudo One-Dimensional Solid-State Polytelluride // *Chem. Ber.* 1994. Vol. 127, № 1. P. 11–14.
 39. Grenouilleau P., Meerschaut A., Guemas L., Rouxel J. $M_4Se_{16}Br_2$ ($M = Nb, Ta$), a new chain-like structure from progressive condensation of (M_2Se_4) groups // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 66, № 2. P. 293–303.
 40. Meerschaut A., Palvadeau P., Rouxel J. Preparation et structure cristalline de $I_{0.33}NbSe_4$ ($I_4Nb_{12}Se_{48}$) // *J. Solid State Chem.* 1977. Vol. 20, № 1. P. 21–27.
 41. Gressier P., Guemas L., Meerschaut A. Preparation and structure of ditantalum iodide octaselenide, Ta_2ISe_8 // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1982. Vol. 38, № 11. P. 2877–2879.
 42. Gressier P., Meerschaut A., Guemas L., Rouxel J., Monceau P. Characterization of the new series of quasi one-dimensional compounds $(MX_4)_nY$ ($M = Nb, Ta; X = S, Se; Y = Br, I$) // *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 51, № 2. P. 141–151.

43. Gressier P., Guemas L., Meerschaut A. $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ low temperature structure // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, № 5. P. 539–548.
44. Huang J. L., Huang D. P., Liu S. X., Huang C. C., Xu H. D. A new one-dimensional compound: $(\text{TaTe}_4)_6\text{I}_4(\text{TaI}_6)$ // Acta Crystallogr. Sect. C. 1998. Vol. 54, № 7. P. 895–897.
45. Liu S. X., Huang D. P., Huang C. C., Huang J. L. The structure of a new one-dimensional compound: $(\text{TaTe}_4)_4\text{I}_2(\text{TaI}_6)$ // Polyhedron. 1996. Vol. 15, № 13. P. 2295–2297.
46. Meerschaut A. Gressier P., Guemas L., Rouxel J. Preparation and structure of $(\text{NbSe}_4)_{3.33}\text{I}$. $[\text{I}_3\text{Nb}_{10}\text{Se}_{40}]$ // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 51, № 3. P. 307–314.
47. Sokolov M., Imoto H., Saito T., Fedorov V. E. Preparation and crystal structure of new one-dimensional Ta selenide: $[\text{Ta}(\text{Se}_2)_2]_2\text{TaBr}_6$ // Polyhedron. 1998. Vol. 17, № 21. P. 3735–3738.
48. Tremel W. NbTe_4I und TaTe_4I , zwei neue Tellurid-Iodide mit Kettenstruktur // Chem. Ber. 1992. Vol. 125, № 10. P. 2165–2170.
49. Zubko M., Kusz J., Prodan A., Sturm S., van Midden H. J. P., Bennett J. C., Dubin G., Zupanic E., Bohm H. Structural phase transition and related electronic properties in quasi-one-dimensional $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ // Acta Crystallogr. Sect. B. 2013. Vol. 69, № 3. P. 229–237.
50. Tremel W., Stork K.- L. $[\text{TaTe}_4]_4[\text{PtI}_6]\text{I}_2$, ein neues quaternäres Tellurid-Iodid mit Kettenstruktur/ $[\text{TaTe}_4]_4[\text{PtI}_6]\text{I}_2$, A New Quaternary Telluride-Iodide with Chain Structure // Zeitschrift für Naturforsch. B. 1993. Vol. 48, № 9. P. 1155–1160.
51. Федоров В. Е., Мищенко А. В., Федин В. П. Халькогениды переходных тугоплавких металлов // Н. Наука, 1988. 222 с.
52. Grüner G. The dynamics of charge-density waves // Rev. Mod. Phys. 1988. Vol. 60, № 4. P. 1129.
53. Boswell F. W., Prodan A., Brandon J. K. Charge-density waves in the quasi-one-dimensional compounds NbTe_4 and TaTe_4 // J. Phys. C Solid State Phys. 1983. Vol. 16, № 6. P. 1067.
54. Monceau P., Richard J., Renard M. Charge-density-wave motion in NbSe_3 . I. Studies of the differential resistance dV/dI // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 25, № 2. P. 931.
55. Johnston D. C., Maki M., Grüner G. Influence of charge density wave fluctuations on the magnetic susceptibility of the quasi one-dimensional conductor $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ // Solid State Commun. 1985. Vol. 53, № 1. P. 5–8.
56. Sato M., Nishihara H. Magnetic susceptibility of the quasi-one-dimensional conductors $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$ // J. Phys. C Solid State Phys. 1985. Vol. 18, № 10. P. 2145.
57. Schäfer H., Beckmann W. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LIV. Sulfid- und Selenidhalogenide des Niobs // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1966. Vol. 347, № 5-6. P. 225–230.
58. Rijnsdorp J., De Lange G. J., Wiegers G. A. Preparation, structures, and properties of niobium

- chalcogenide halides, NbX_2Y_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // *J. Solid State Chem.* 1979. Vol. 30, № 3. P. 365–373.
59. Chang Y.- P., Hector A. L., Levason W., Reid G. Chalcogenoether complexes of Nb (V) thio- and seleno-halides as single source precursors for low pressure chemical vapour deposition of NbS_2 and NbSe_2 thin films // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 30. P. 9824–9832.
60. Schmidt P. J., Thiele G. A new structural variation of Nb_3YX_7 compounds: Monoclinic Nb_3SI_7 // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1997. Vol. 53, № 12. P. 1743–1745.
61. Khvorykh G. V., Shevelkov A. V., Dolgikh V. A., Popovkin B. A. Niobium thiobromide, Nb_3SBr_7 , with triangle Nb_3 cluster: structure and bonding // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120, № 2. P. 311–315.
62. Smith M. D., Miller G. J. Polytypism in the Nb_3TeI_7 system // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 281, № 2. P. 202–205.
63. Miller G. J., Lin J. Small molecules stabilized in inorganic frameworks: NbI_5 monomers in the novel layered compound $\text{Nb}_7\text{S}_2\text{I}_{19}$ // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1994. Vol. 33, № 3. P. 334–336.
64. Smith M. D., Miller G. J. Synthesis and structure of $\text{Ta}_4\text{SI}_{11}$: Disorder and mixed valency in the first tantalum sulfide iodide // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 13. P. 4165–4170.
65. Smith M. D., Miller G. J. Novel tantalum chalcogenide halides: the first Ta_3 clusters in the solid state // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 48. P. 12238–12239.
66. Smith M., Miller G. J. Ta_3SBr_7 — A New Structure Type in the M_3QX_7 Family ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 140, № 2. P. 226–232.
67. Smith M. D., Miller G. J. Tantalum-Niobium Mixing in $\text{Ta}_{3-x}\text{Nb}_x\text{TeI}_7$ ($0 \leq x \leq 3$) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2000. Vol. 626, № 1. P. 94–102.
68. Meyer H. $\text{CsNb}_3\text{Br}_7\text{S}$: Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1994. Vol. 620, № 5. P. 863–866.
69. Wells D. M., Chan G. H., Ellis D. E., Ibers J. A. $\text{UTa}_2\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$: A ribbon structure containing a heterobimetallic 5d–5f M_3 cluster // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183, № 2. P. 285–290.
70. Koellner V. K. G., Müller U. Reaktionen von Titantetrachlorid mit Bistrimethylsilylsulfid. Die Kristallstrukturen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ // *Zeitschrift für Naturforsch.* 1988. Vol. 43b. P. 1501–1509.
71. Cotton F. A., Feng X., Kibala P. A., Sandor R. B. W. An Oxygen-Centered Tetranuclear Titanium Compound $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111, № 6. P. 2148–2151.
72. Cotton, F. A., Kibala P. A., Sandor R. B. W. Synthesis and crystal structures of $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Br}_6$ // *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* 1988. Vol. 25, № 5–6. P. 631–636.

73. Liu S. X., Huang D. P., Huang C. C., Xu H. D., Huang J. L. A new extended tetranuclear titanium cluster: $\text{Ti}_4\text{O}(\text{Te}_2)_4\text{TeI}_4$ // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 123, № 2. P. 273–276.
74. Poltarak P. A., Komarov V. Yu., Kozlova S. G., Sukhikh A. S., Artemkina S. B., Fedorov V. E. First titanium square fragment $\{\text{Ti}_4(\mu_4\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_4\}$ in its seleniodide: Synthesis and structure of $\text{Ti}_4\text{Se}_9\text{I}_6$ // *Inorganica Chim. Acta.* 2019. Vol. 488. P. 285–291.
75. Poltarak P. A., Komarov V. Yu., Kozlova S. G., Sukhikh A. S., Artemkina S. B., Fedorov V. E. New O-centered titanium chalcocalide: synthesis and structure of $\text{Ti}_4\text{O}(\text{Se}_2)_4\text{Br}_6$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2021. Vol. 647, № 18. P. 1729–1734.
76. Tremel W. $\text{Nb}_4\text{OTe}_9\text{I}_4$: A one-dimensional chain compound containing tetranuclear oxygen-centred niobium clusters // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 9. P. 709–710.
77. Deng S., Zhuang H., Lu C., Huang J. A new type of one-dimensional compound: structure of $\text{Nb}_4(\text{Te}_2)_4\text{TeI}$ // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1993. Vol. 49, № 6. P. 1135–1137.
78. Huang D. P., Huang C. C., Liu S. X., Xu H. D., Huang J. L. An oxygen-centred tetranuclear tantalum cluster: $\text{Ta}_4\text{O}(\text{Te}_2)_4\text{TeI}_4$ // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1998. Vol. 54, № 7. P. 893–895.
79. Kozlova S. G., Gabuda S. P., Berezovskii G. A., Pischur D. P., Mironov Y. V., Simon A., Fedorov V. E. Quantum chemical study and low-temperature calorimetry of phase transition in $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181, № 10. P. 2877–2881.
80. Gushchin A. L., Sokolov M. N., Abramov P. A., Zakharchuk N. F., Fedin V. P. A novel tantalum cluster chalcocalide $\text{Ta}_4\text{S}_{1.5}\text{Se}_{7.5}\text{I}_8$ // *J. Clust. Sci.* 2009. Vol. 20. P. 241–248.
81. Sokolov M. N., Gushchin A. L., Abramov P. A., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Kozlova S. G., Kolesov B. A., Vicent C., Fedin V. P. Synthesis and structure of $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$. An emergent family of early transition metal chalcogenide clusters // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 24. P. 8756–8761.
82. Sokolov M. N., Gushchin A. L., Virovets A. V., Peresyphkina E. V., Kozlova S. G., Fedin V. P. Synthesis and characterization of a novel tantalum chalcogen-rich molecular cluster with square planar metal core // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 25. P. 7966–7968.
83. Zhang F., Kang L., Liu C., Wang B., Yin H. The polarization-modulated electronic structure and giant tunneling-electroresistance effect of a one-dimensional ferroelectric $\text{Ta}_4\text{OTe}_9\text{I}_4$ nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 2023. Vol. 123, № 20.
84. Kornienko A., Melman J. H., Hall G., Emge T. J., Brennan J. G. Chalcogen rich lanthanide clusters from halide starting materials (II): Selenido compounds // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 1. P. 121–126.
85. Kornienko A. Y., Emge T. J., Brennan J. G. Chalcogen-rich lanthanide clusters: Cluster reactivity and the influence of ancillary ligands on structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 48. P. 11933–11939.

86. Tremel W. The preparation and structure of $[\text{Te}_4\text{Nb}_3\text{O}(\text{Te}_2)_2\text{I}_6]\text{I}$ containing a Te_4^{2+} polycation coordinated to a transition metal cluster // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 2. P. 126–128.
87. Womelsdorf H., Meyer H. Trigonal- prismatische Nb_6 -Einheiten in Verbindungen des Typs $\text{A}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}](\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Cs})$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1996. Vol. 622, № 12. P. 2083–2088.
88. Womelsdorf H., Meyer H. $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$, die erste Verbindung mit einem isolierten trigonal- prismatischen Niobcluster // *Angew. Chemie.* 1994. Vol. 106, № 19. P. 2022–2023.
89. Meyer H. J., Corbett J. D. Synthesis and structure of the novel chain compound niobium iodide sulfide ($\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}$) and its hydride // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30, № 5. P. 963–967.
90. Fonseca Guerra C., Snijders J. G., te Velde G., Baerends E. J. Towards an order-N DFT method // *Theor. Chem. Acc.* 1998. Vol. 99, № 6. P. 391–403.
91. te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A., Snijders J. G., Ziegler T. Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22, № 9. P. 931–967.
92. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58, № 8. P. 1200–1211.
93. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45, № 23. P. 13244–13249.
94. Swart M. A new family of hybrid density functionals // *Chem. Phys. Lett.* 2013. Vol. 580. P. 166–171.
95. Van Lenthe E., Baerends E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24, № 9. P. 1142–1156.
96. Van Lenthe E. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, № 18. P. 8943–8953.
97. Bader R. *Atoms in molecules. A quantum theory.* 1st ed. Clarendon Press, 1994. 438 p.
98. Becke A. D., Edgecombe K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92, № 9. P. 5397–5403.
99. Silvi B., Savin A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions // *Nature.* 1994. Vol. 371, № 6499. P. 683–686.
100. Kohout M. DGrid, version 4.6, Radebeul // DGrid Softw. to download from [http://www. cphys.mpg. de/kohout/dgrid. html](http://www.cphys.mpg.de/kohout/dgrid.html). 2011.
101. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software

- project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. matter.* 2009. Vol. 21, № 39. P. 395502.
102. Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu // *Comput. Mater. Sci.* 2014. Vol. 95. P. 337–350.
 103. Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V. V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R. Z., Schütt O., Schiffmann F. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152, № 19. P. 194103.
 104. Lippert G., Parrinello M., Jurg H. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme // *Mol. Phys.* 1997. Vol. 92, № 3. P. 477–488.
 105. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865.
 106. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
 107. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
 108. VandeVondele J., Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127, № 11. P. 114105.
 109. Goedecker S., Teter M., Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 3. P. 1703.
 110. Hartwigsen C., Gødecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58, № 7. P. 3641.
 111. Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2005. Vol. 114, № 1. P. 145–152.
 112. Kadantsev E. S., Klooster R., De Boeij P. L., Ziegler T. The formulation and implementation of analytic energy gradients for periodic density functional calculations with STO/NAO Bloch basis set // *Mol. Phys.* 2007. Vol. 105, № 19–22. P. 2583–2596.
 113. Terentjev A. V., Constantin L. A., Pitarke J. M. Dispersion-corrected PBEsol exchange-correlation functional // *Phys. Rev. B.* 2018. Vol. 98, № 21. P. 214108.
 114. Philipsen P. H. T., Baerends E. J. Relativistic calculations to assess the ability of the generalized gradient approximation to reproduce trends in cohesive properties of solids // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 3. P. 1773–1778.
 115. Bickelhaupt F. M., Baerends E. J. Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry // *Rev. Comput. Chem.* 2000. Vol. 15. P. 1–86.

116. Bruker APEX3 software suite (APEX3 v.2019.1-0, SADABS v.2016/2, SAINT v.8.40a). Madison, WI, USA: Bruker Nonius, 2003-2004, Bruker AXS, 2005-2018, Bruker Nano, 2019.
117. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
118. Sheldrick G. M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
119. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
120. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
121. Macrae C. F., Sovago I., Cottrell S. J., Galek P. T. A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G. P., Stevens J. S., Towler M. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction // *J. Appl. Crystallogr.* 2020. Vol. 53, № 1. P. 226–235.
122. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. Vol. 54, № 3. P. 1006–1011.
123. Toby B. H., Von Dreele R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. Vol. 46, № 2. P. 544–549.
124. Новоженев В. А., Стручева Н. Е. Термический анализ. Изд. 2-е. Москва: Юрайт, 2023. 441 с.
125. Artemkina S., Galiev R., Poltarak P., Komarov V., Gayfulin Y., Lavrov A., Fedorov V. Vanadium O-Centered Seleniodide Complex: Synthesis and Structure of $V_4O(Se_2)_4I_6 \cdot I_2$ // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 23. P. 17627–17634.
126. Klapoetke T., Passmore J. Sulfur and selenium iodine compounds: from non-existence to significance // *Acc. Chem. Res.* 1989. Vol. 22, № 7. P. 234–240.
127. Komarov V., Galiev R., Artemkina S. 2d, or Not 2d: An Almost Perfect Mock of Symmetry // *Symmetry.* 2023. Vol. 15, № 2. P. 508.
128. Aitipamula S., Banerjee R., Bansal A. K., Biradha K., Cheney M. L., Choudhury A. R., Desiraju G. R., Dikundwar A. G., Dubey R., Duggirala N. Polymorphs, salts, and cocrystals: what's in a name? // *Cryst. Growth Des.* 2012. Vol. 12, № 5. P. 2147–2152.
129. Galiev R. R., Komarov V. Y., Khisamov R. M., Ledneva A. Yu., Artemkina S. B., Fedorov V. E., Characterization of the O-centered vanadium seleniodides $V_4OSe_8I_6 \cdot X$ ($X = I_2, 3,5-$

- dimethylpyrazole) // *Inorganica Chim. Acta*. 2023. Vol. 548. P. 121366.
130. Kong T., Stolze K., Timmons E. I., Tao J., Ni D., Guo S., Yang Z., Prozorov R., Cava R. J. VI₃—a new layered ferromagnetic semiconductor // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 17. P. 1808074.
 131. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. The Cambridge structural database // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2016. Vol. 72, № 2. P. 171–179.
 132. Hryha E., Rutqvist E., Nyborg L. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS // *Surf. interface Anal.* 2012. Vol. 44, № 8. P. 1022–1025.
 133. Bastl Z., Gehlmann H. X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) studies of iodine oxocompounds // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1988. Vol. 53, № 3. P. 425–432.
 134. Tian S., Zhang J.- F., Li C., Ying T., Li S., Zhang X., Liu K., Lei H. Ferromagnetic van der Waals crystal VI₃ // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 13. P. 5326–5333.
 135. Koegerler P., Tsukerblat B., Mueller A. Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates: aesthetics and properties in harmony // *Dalt. Trans.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 21–36.
 136. Zheng Z., Gray T. G., Holm R. H. Synthesis and structures of solvated monoclusters and bridged di-and triclusters based on the cubic building block [Re₆(μ₃-Se)₈]²⁺ // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 21. P. 4888–4895.
 137. Zheng Z., Long J. R., Holm R. H. A basis set of Re₆Se₈ cluster building blocks and demonstration of their linking capability: directed synthesis of an Re₁₂Se₁₆ dicluster // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 9. P. 2163–2171.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Геометрические параметры кратчайших контактов N...I для двух вариантов положения водорода после оптимизации геометрии в DFT-расчёте. Таблица взята из [129]

1			2		
	N...I, Å	N-H...I, °		N...I, Å	N-H...I, °
N1A-H	3.52	152.4	N1A	3.38	
N2A	3.41		N2A-H	3.54	149.4
N1B-H	3.56	151.3	N1B	3.36	
N2B	3.63		N2B-H	3.75	170.5

Таблица П2. Структурные данные для 1

Формула	$I_8OSe_8V_4$
Молекулярная масса, г/моль	1866.64
Температура, К	298(2)
Сингония	Тетрагональная
Пр. гр.	$P4_2/nbc$
a , Å	11.8384(7)
c , Å	18.689(1)
Объём, Å ³	2619.2(3)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	4.734
μ , мм ⁻¹	21.923
$F(000)$	3184.0
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.25 × 0.03
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2Θ для сбора данных, °	От 4.358 до 52.774
Диапазоны индексов	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$
Рефлексов собрано / независимых	17998 / 1352
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0579 / 0.0244
Данные/ограничения/параметры	1352/0/54
Согласование по F^2	1.110
Финальный $R1 / wR2$ для $I \geq 2\sigma(I)$	0.0269 / 0.0487
Финальный $R1 / wR2$ для всех данных	0.0419 / 0.0528
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1.07 / -0.73

Таблица ПЗ. Структурные данные для 2

Шифр образца	spplate_rt_s3
Формула	$I_{10}O_0Se_8V_4$
Молекулярная масса, г/моль	2104.44
Температура, К	298(3)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
a , Å	20.22(12)
b , Å	11.81(9)
c , Å	12.12(7)
α , °	90
β , °	90.5(3)
γ , °	90
Объём, Å ³	2892(32)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	4.833
μ , мм ⁻¹	21.986
$F(000)$	3576.0
Размер кристалла, мм	0.54 × 0.52 × 0.28
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2θ для сбора данных, °	От 5.21 до 46.52
Диапазоны индексов	$-15 \leq h \leq 20, -7 \leq k \leq 7, -13 \leq l \leq 8$
Рефлексов собрано	1410
Независимых рефлексов	928 [Rint = 0.1464, Rsigma = 0.2516]
Данные/ограничения/параметры	928/36/71
Согласование по F^2	1.148
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1567, wR2 = 0.3614
Финальный R индекс [все данные]	R1 = 0.2530, wR2 = 0.4530
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	4.22/-4.59

Таблица П4. Структурные данные для 3

Цвет кристалла и форма	Чёрные пластинки
Формула	$C_5H_8I_6N_2OSe_8V_4$
Молекулярная масса, г/моль	1708.97
Температура, К	150(2)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11.4037(8)
<i>b</i> , Å	11.7897(8)
<i>c</i> , Å	12.5107(8)
α , °	90.293(2)
β , °	114.820(2)
γ , °	110.379(2)
Объём, Å ³	1408.29(17)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	4.030
μ , мм ⁻¹	18.206
F(000)	1484.0
Размер кристалла, мм	0.11 × 0.08 × 0.015
Излучение	MoK α (λ = 0.71073)
Диапазон 2 Θ для сбора данных, °	От 3.744 до 63.07
Диапазоны индексов	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Рефлексов собрано	29611
Независимых рефлексов	9392 [R_{int} = 0.0352, R_{sigma} = 0.0361]
Данные/ограничения/параметры	9392/146/298
Согласование по F^2	1.087
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0221$, $wR_2 = 0.0467$
Финальный R индекс [все данные]	$R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0481$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1.10/-1.17

Таблица П5. Структурные данные для 4

Шифр образца	sp54need_s3_rt
Формула	$I_5OSe_8V_4$
Молекулярная масса, г/моль	1485.94
Температура, К	298(3)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
a , Å	21.19(3)
b , Å	5.941(10)
c , Å	18.17(4)
α , °	90
β , °	123.55(3)
γ , °	90
Объём, Å ³	1906(6)
Z	4
$\rho_{расч}$, г/см ³	5.177
μ , мм ⁻¹	25.255
$F(000)$	2548.0
Размер кристалла, мм	0.29 × 0.16 × 0.14
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2Θ для сбора данных, °	От 4.614 до 46.76
Диапазоны индексов	$-23 \leq h \leq 17, -3 \leq k \leq 5, -12 \leq l \leq 20$
Рефлексов собрано	1271
Независимых рефлексов	936 [$R_{int} = 0.0918, R_{sigma} = 0.3141$]
Данные/ограничения/параметры	936/12/80
Согласование по F^2	0.915
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0837, wR_2 = 0.1351$
Финальный R индекс [все данные]	$R_1 = 0.2383, wR_2 = 0.1933$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1.83/-1.68

Таблица П6. Структурные данные для 5

Шифр образца	20220117_sp315_s1_150K_FIN
Формула	$I_{10}OSe_{24}V_8$
Молекулярная масса, г/моль	3587.56
Температура, К	150(2)

Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Cc</i>
$a, \text{Å}$	13.4864(9)
$b, \text{Å}$	28.9677(19)
$c, \text{Å}$	12.4451(8)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	90
$\gamma, ^\circ$	90
Объём, Å^3	4861.9(6)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	4.901
$\mu, \text{мм}^{-1}$	25.798
$F(000)$	6152.0
Размер кристалла, мм	0.045 × 0.015 × 0.005
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2θ для сбора данных, $^\circ$	От 4.67 до 63.036
Диапазоны индексов	$-16 \leq h \leq 19, -32 \leq k \leq 42, -18 \leq l \leq 18$
Рефлексов собрано	30286
Независимых рефлексов	4061 [$R_{\text{int}} = 0.0487, R_{\text{sigma}} = 0.0314$]
Данные/ограничения/параметры	4061/0/100
Согласование по F^2	1.039
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0287, wR_2 = 0.0608$
Финальный R индекс [все данные]	$R_1 = 0.0418, wR_2 = 0.0654$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, $e/\text{Å}^3$	2.52/-1.10

Таблица П7. Структурные данные для 6

Шифр образца	20220618_sp347_s1_150K_average_model_of_ims
Формула	$I_{10}OSe_{20.79}V_{7.2}$
Молекулярная масса, г/моль	3293.42
Температура, К	150.0
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Cc</i>
a , Å	12.400(3)
b , Å	29.913(7)
c , Å	12.372(3)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
Объём, Å ³	4589.0(17)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	4.767
μ , мм ⁻¹	24.632
$F(000)$	5642.0
Размер кристалла, мм	? × ? × ?
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2θ для сбора данных, °	От 4.846 до 41.63
Диапазоны индексов	$-12 \leq h \leq 12, -29 \leq k \leq 25, -11 \leq l \leq 12$
Рефлексов собрано	6450
Независимых рефлексов	1210 [$R_{\text{int}} = 0.1115, R_{\text{sigma}} = 0.0790$]
Данные/ограничения/параметры	1210/0/101
Согласование по F^2	1.260
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0960, wR_2 = 0.3041$
Финальный R индекс [все данные]	$R_1 = 0.1358, wR_2 = 0.3501$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	3.21/-2.36

Таблица П8. Структурные данные для 7

Шифр образца	sp239_s3_150K
Формула	$I_{5.5}Se_{12}V_3$
Молекулярная масса, г/моль	1798.29
Температура, К	150.0

Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	19.1162(7)
$b, \text{Å}$	13.6844(5)
$c, \text{Å}$	18.1423(6)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	90.663(2)
$\gamma, ^\circ$	90
Объём, Å^3	4745.6(3)
Z	8
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	5.034
$\mu, \text{мм}^{-1}$	26.709
$F(000)$	6148.0
Размер кристалла, мм	? \times ? \times ?
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон 2θ для сбора данных, $^\circ$	От 3.66 до 63.084
Диапазоны индексов	$-28 \leq h \leq 27, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$
Рефлексов собрано	126305
Независимых рефлексов	15826 [$R_{\text{int}} = 0.0622, R_{\text{sigma}} = 0.0381$]
Данные/ограничения/параметры	15826/0/369
Согласование по F^2	1.195
Финальный R индекс [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0752, wR_2 = 0.1914$
Финальный R индекс [все данные]	$R_1 = 0.0837, wR_2 = 0.1946$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, $e/\text{Å}^3$	4.44/-3.77

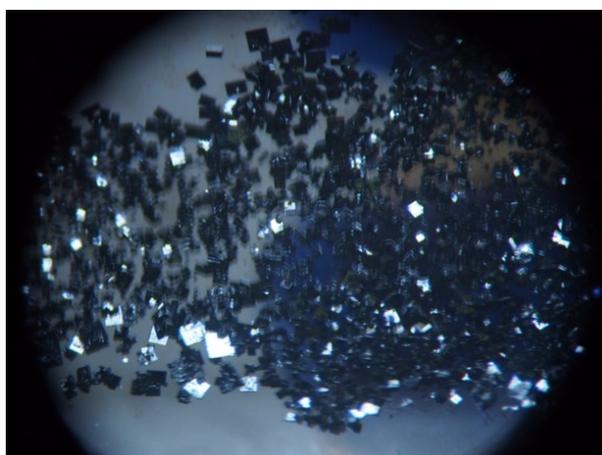


Рисунок П9. Кристаллы 1. Рисунок взят из [125]

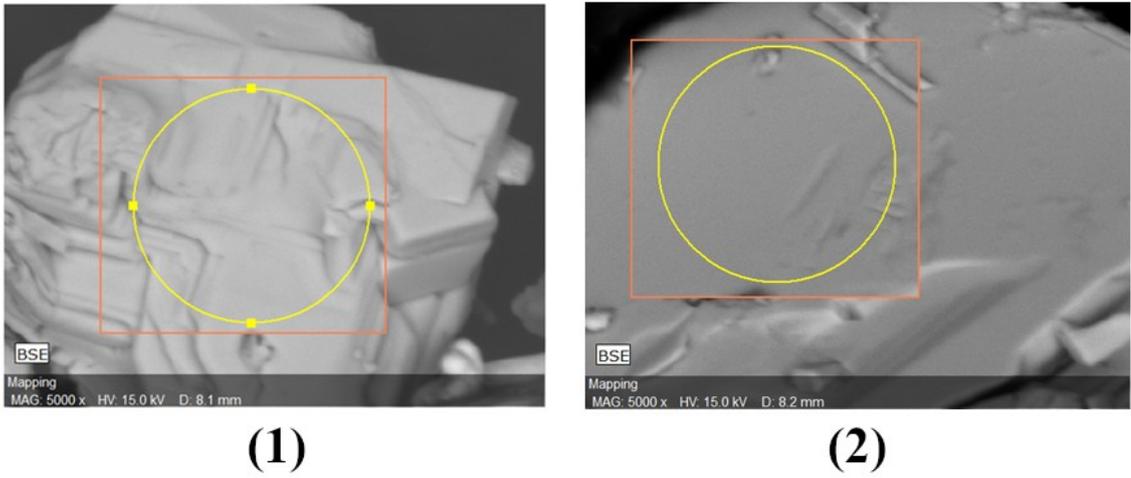


Рисунок П10. Снимки СЭМ двух образцов из синтеза 2. (1) – соответствует кристаллу в форме палочки, (2) – соответствует кристаллу в форме пластинки. Рисунок взят из [127]



Рисунок П11. Снимок СЭМ кристаллов 4

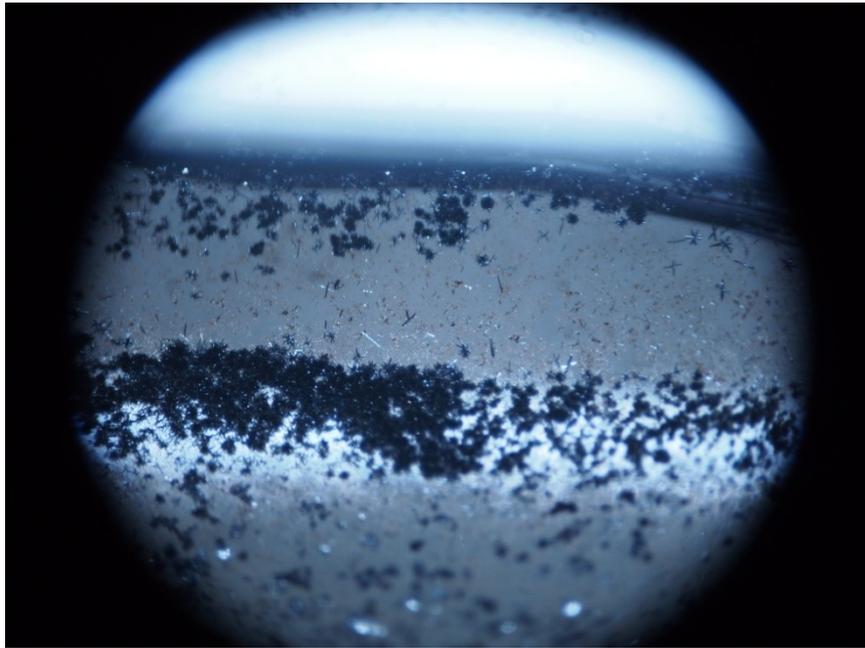


Рисунок П12. Снимок СЭМ кристаллов 5

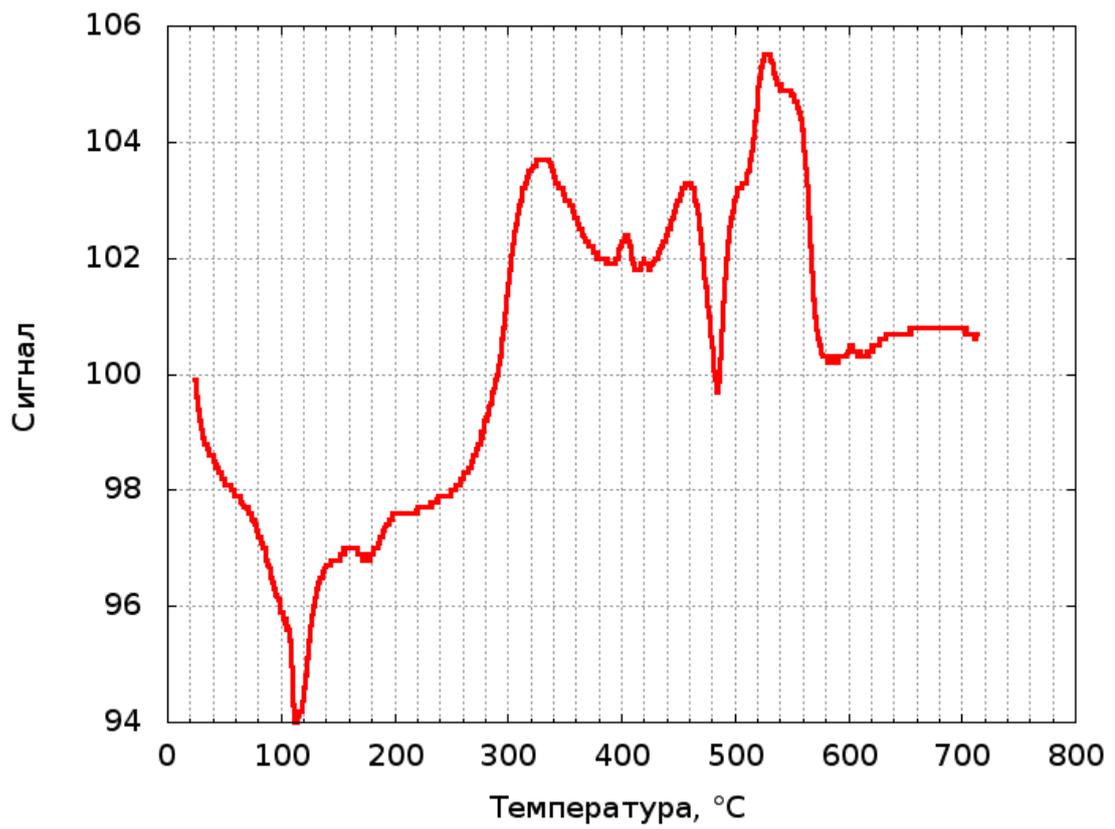


Рисунок П13. График ДТА системы V-S-Cl

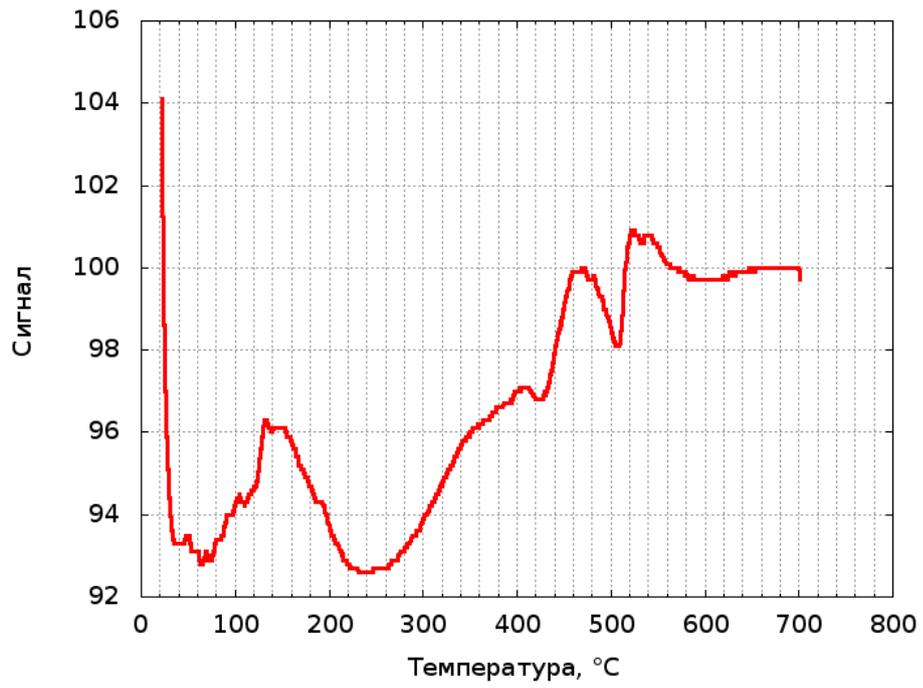


Рисунок П14. График ДТА системы V-S-Vr

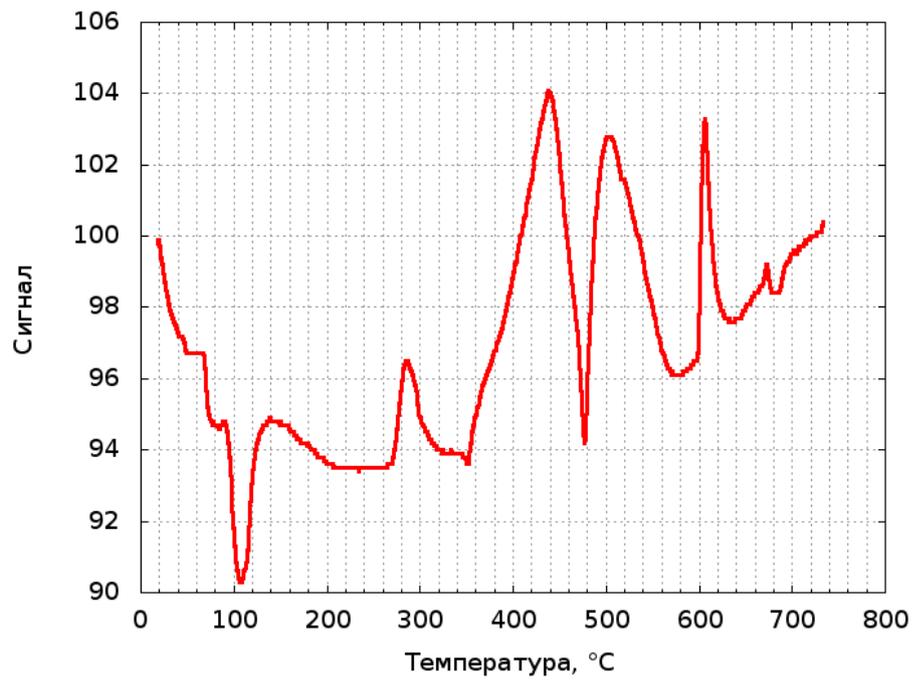


Рисунок П15. График ДТА системы V-S-I

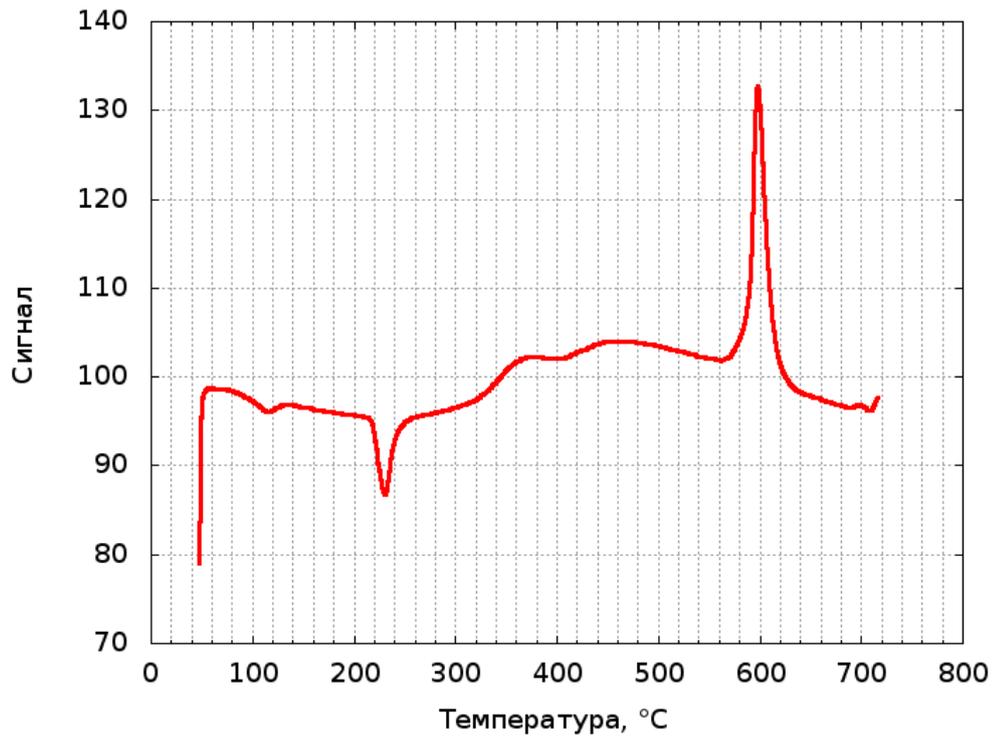


Рисунок П16. График ДТА системы V-Se-Cl

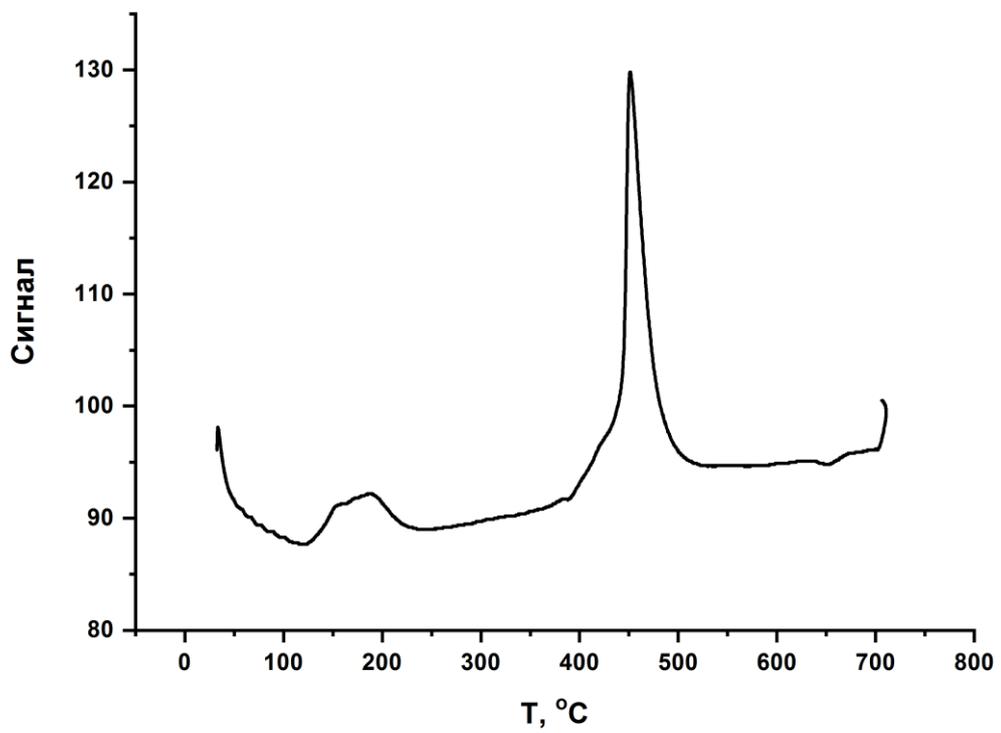


Рисунок П17. График ДТА системы V-Se-Br

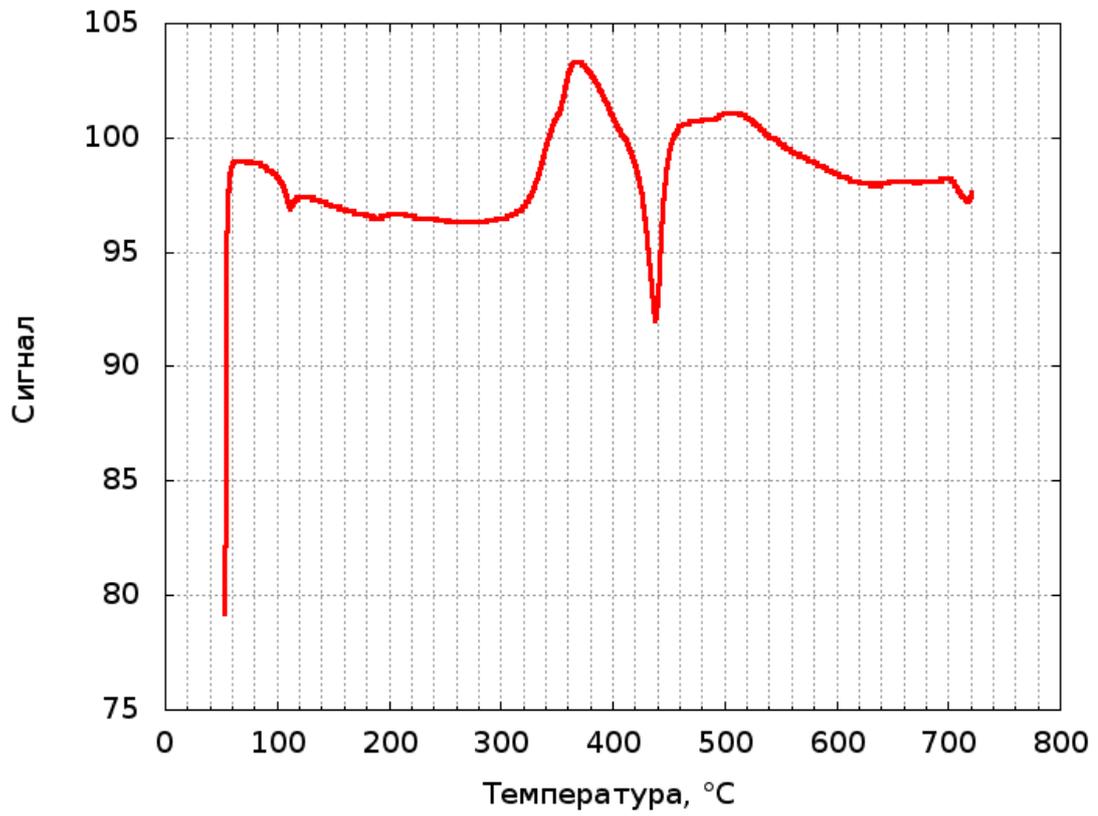


Рисунок П18. График ДТА системы V-Te-Cl

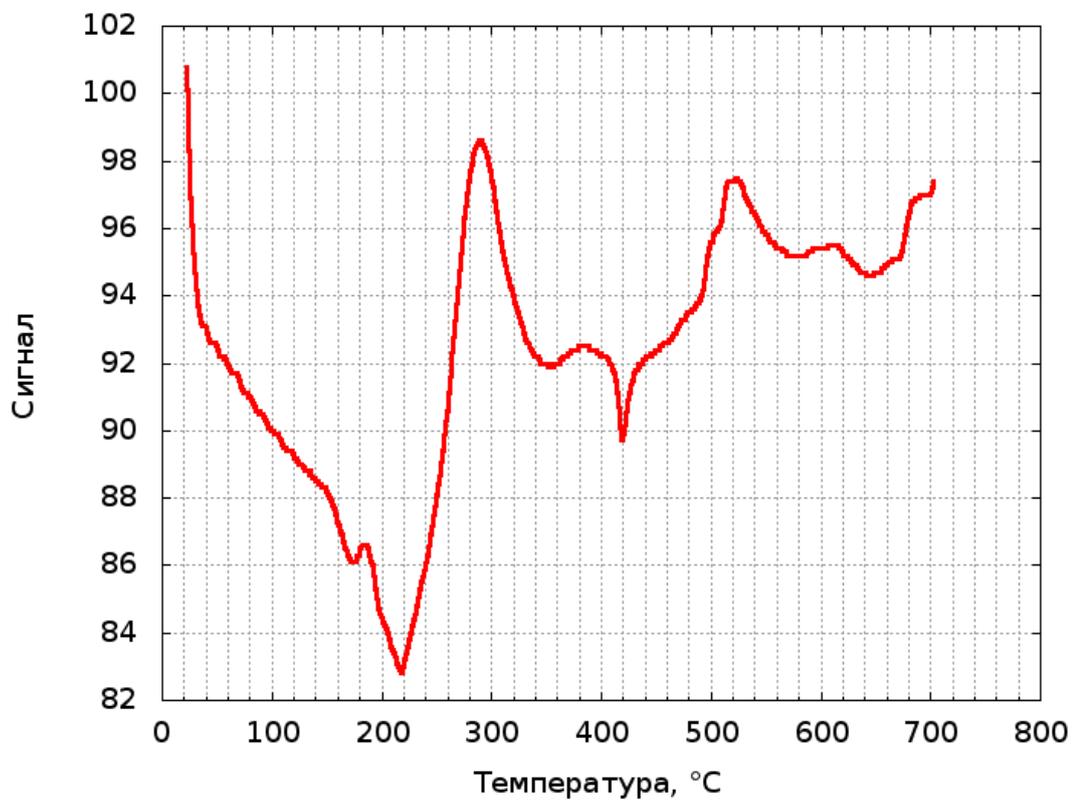


Рисунок П19. График ДТА системы V-Te-Br

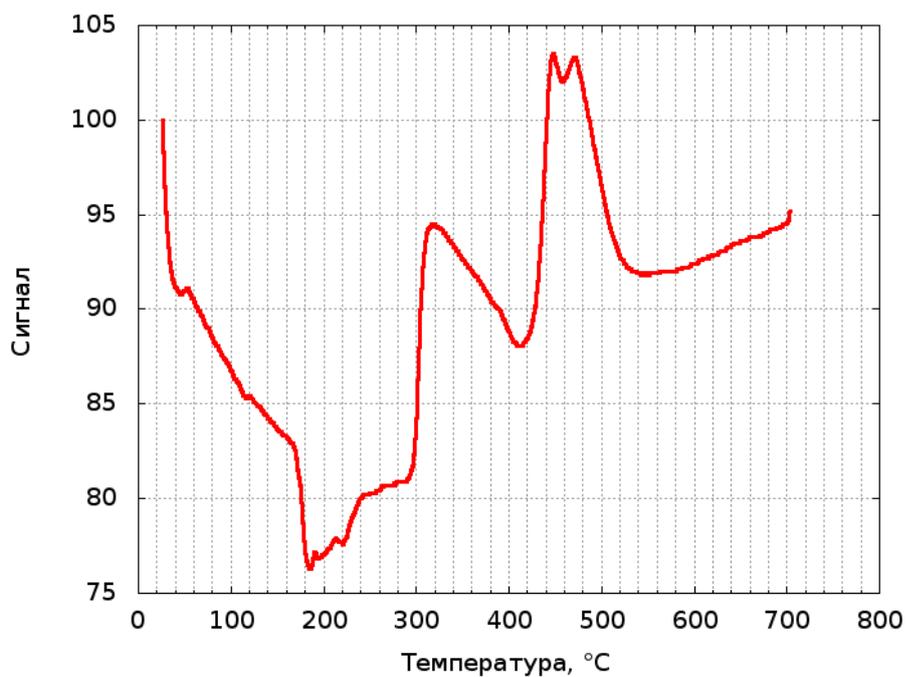
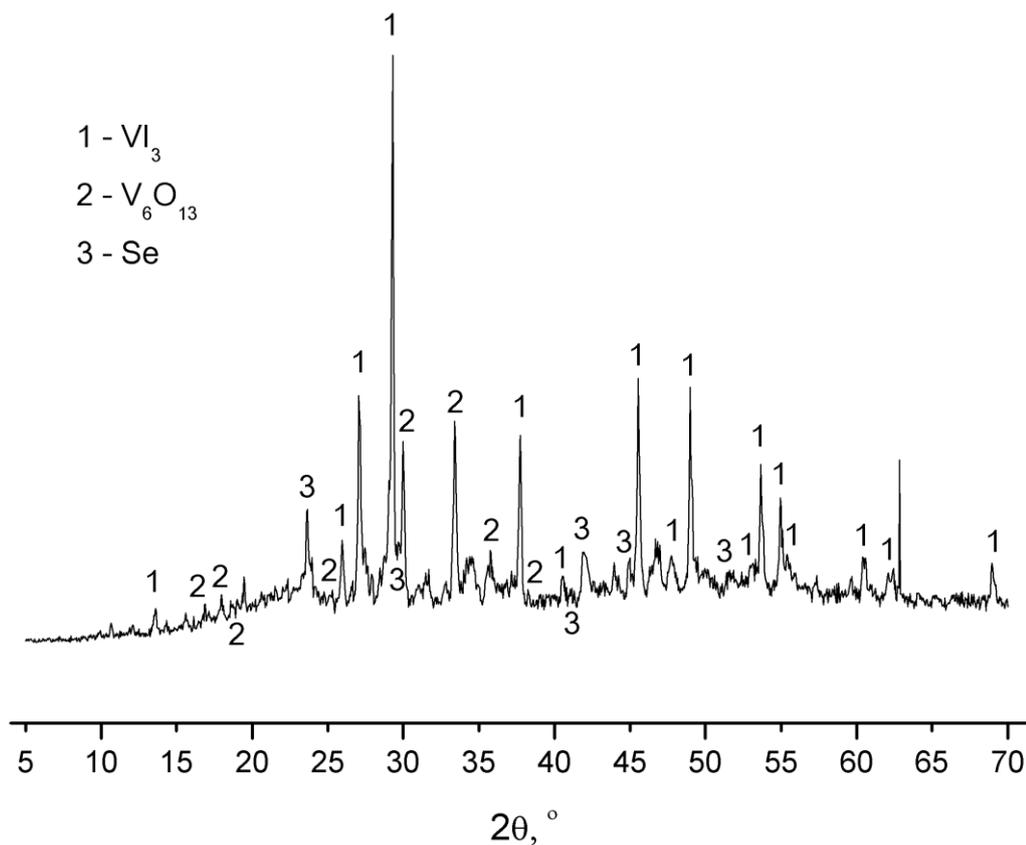


Рисунок П20. График ДТА системы V-Te-I

Рисунок П21. Порошковая дифрактограмма одного из синтезов **1**, на которой видны рефлексы от побочных продуктов – VI_3 , V_6O_{13} , Se

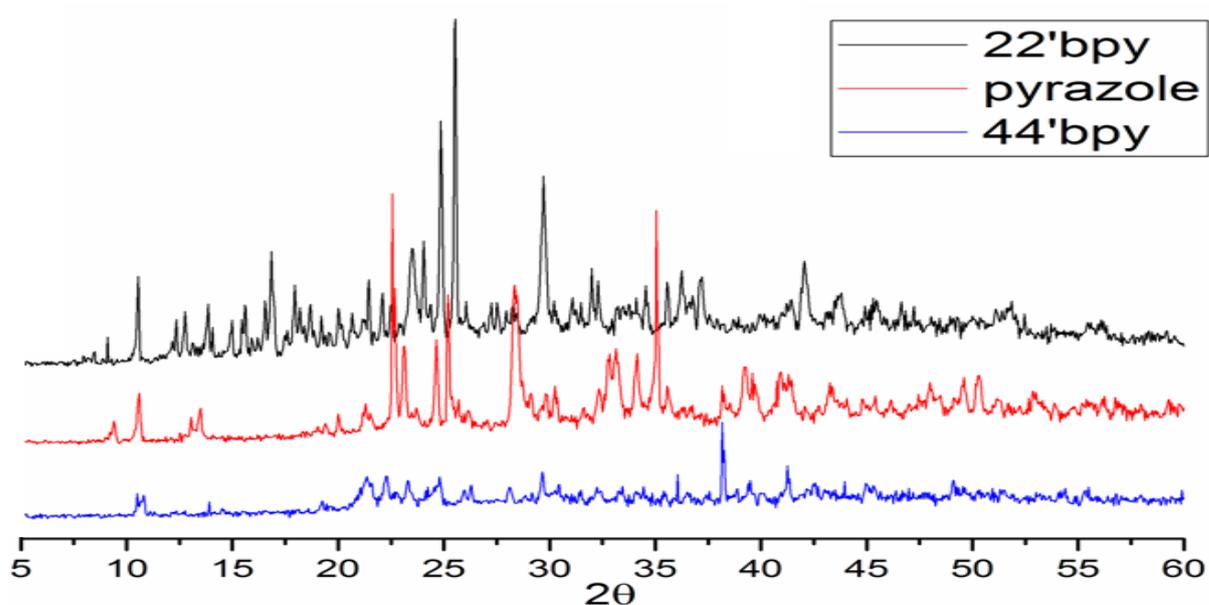


Рисунок П22. Порошковые дифрактограммы продуктов синтеза с 2,2'-бipy (чёрным), пиразолом (красным) и 4,4'-бipy (синим). Рисунок взят из [129]

Таблица П23. Сравнение геометрических параметров, полученных при DFT-расчёте фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$ с экспериментальными. Таблица взята из [125]

	Экспериментальные данные	DFT-расчёт
Угол наклона в $\{V_4(\mu_4-O)\}$, °	61	64
V...V (короткие), Å	2.930(2) – 2.961(2)	3.048 – 3.050
V...V (длинные), Å	3.581(2)	3.648
V–O, Å	1.942(1)	1.997
V–Se, Å	2.483(1) – 2.587(1)	2.554 – 2.581
V–(μ_2 -I), Å	2.859(1)	2.936
V–I, Å	2.657(1)	2.671

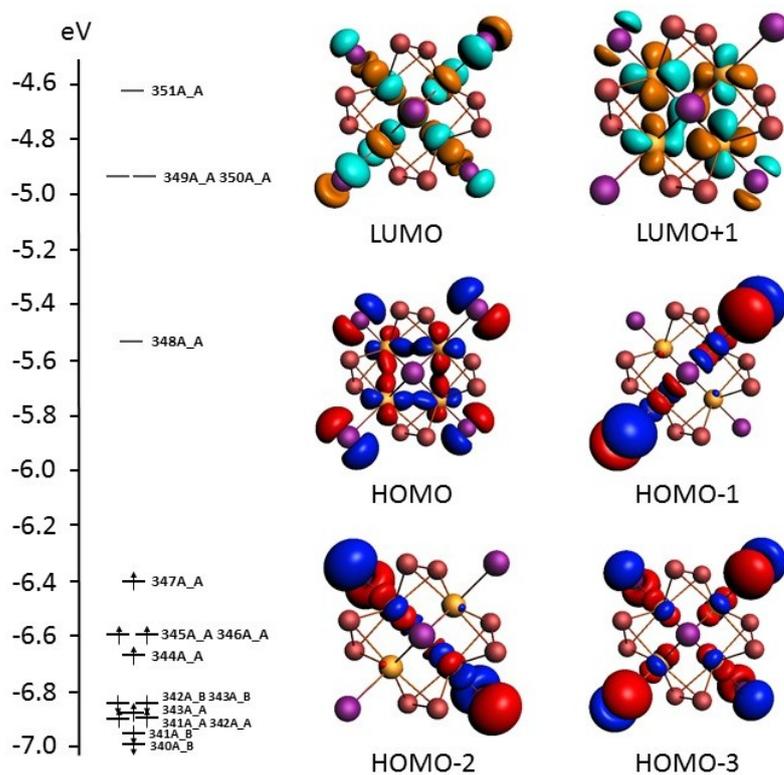


Рисунок П24. Рассчитанный вид электронной структуры и некоторых молекулярных орбиталей фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$. Рисунок взят из [125]

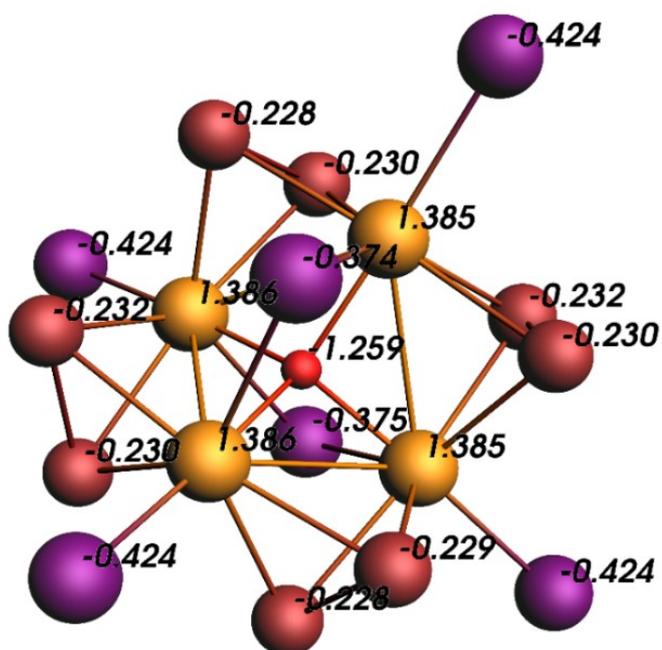


Рисунок П25. Заряды на атомах, рассчитанные методом Бейдера в фрагменте $[V_4OSe_8I_6]$.

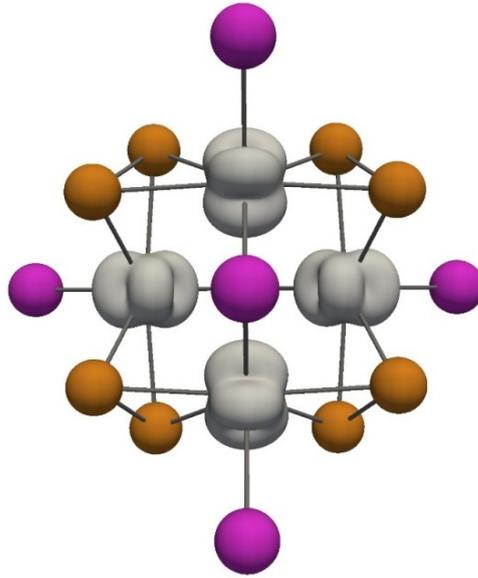


Рисунок П26. Локализация спиновой плотности на атомах ванадия. Рисунок взят из [125]

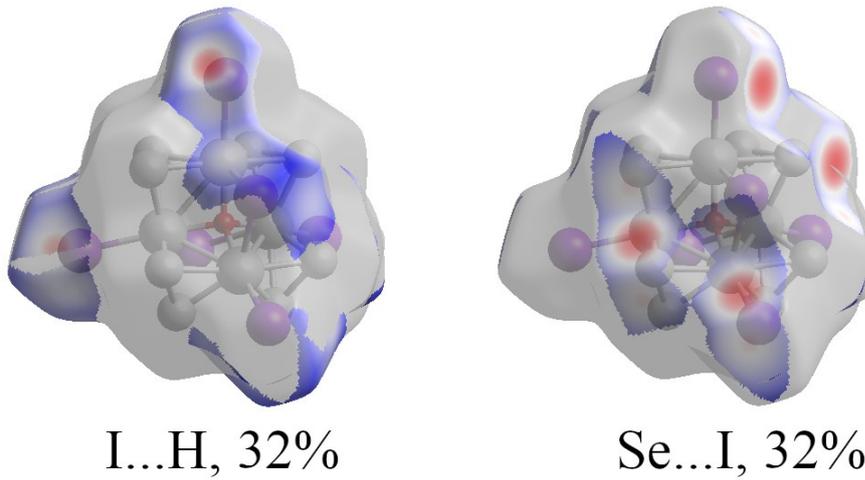
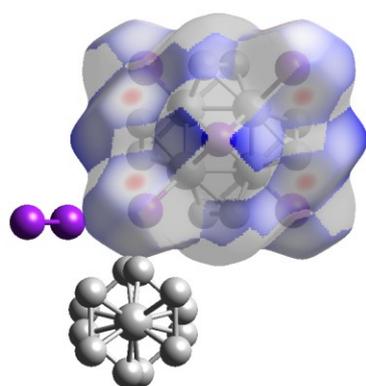


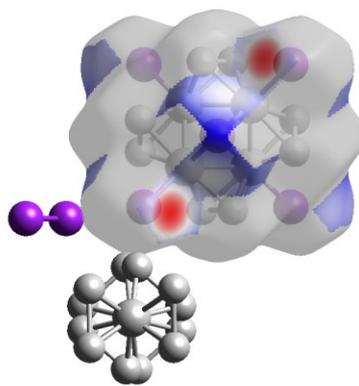
Рисунок П27. Доли поверхностей Хиршфельда, соответствующие контактам I...H и Se...I
в 3

Таблица П28. Экспериментальные геометрические параметры **5** и полученные при оптимизации геометрии в DFT-расчёте

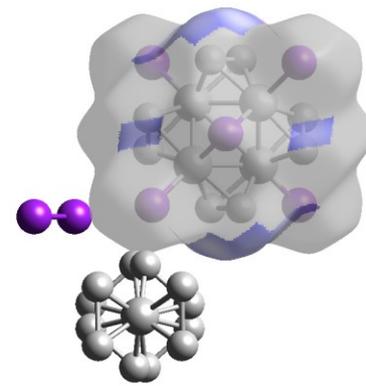
	Эксперимент	Расчёт
$a; b; c$ (Å)	13.5007; 28.9760; 12.4455	13.2670; 28.4875; 12.2231
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	90.0; 90.0; 90.0	90.0; 90.0; 90.0
V...V, длинные (Å)	3.107; 3.116	3.019; 3.093
V...V, короткие (Å)	2.980	2.706
Se-Se (Å)	2.306; 2.333	2.342; 2.366
V-Se (Å)	2.491; 2.627; 2.491; 2.627 2.555; 2.532; 2.555; 2.532 2.568; 2.508; 2.525; 2.567	2.535; 2.516; 2.535; 2.516 2.638; 2.476; 2.638; 2.476 2.497; 2.584; 2.548; 2.481
V-O(Å)	1.935	1.897
V-I (Å)	2.770; 2.875	2.759; 2.896
I-I (Å)	2.760	2.845



I...Se, 58%



I...I, 24%



Se...Se, 18%

Рисунок П29. Доли поверхностей Хиршфельда, соответствующие контактам I...Se, I...I и Se...Se в **5**

Таблица П30. Экспериментальные геометрические параметры **7** и полученные при оптимизации геометрии в DFT-расчёте

	Эксперимент	Расчёт
a, b, c (Å)	19.1162; 13.6844; 18.1423	18.8923; 13.5667; 17.9210
α, β, γ (°)	90.0; 90.663; 90.0	90.0; 90.880; 90.0
V...V (Å)	2.973; 3.745;	2.924; 3.765
V-Se (Å)	2.445; 2.520; 2.535; 2.559 2.595; 2.615; 2.558; 2.546	2.549; 2.565; 2.569; 2.531 2.646; 2.511; 2.611; 2.515
V-I (Å)	2.917	2.923
I-I (Å)	2.858	2.873

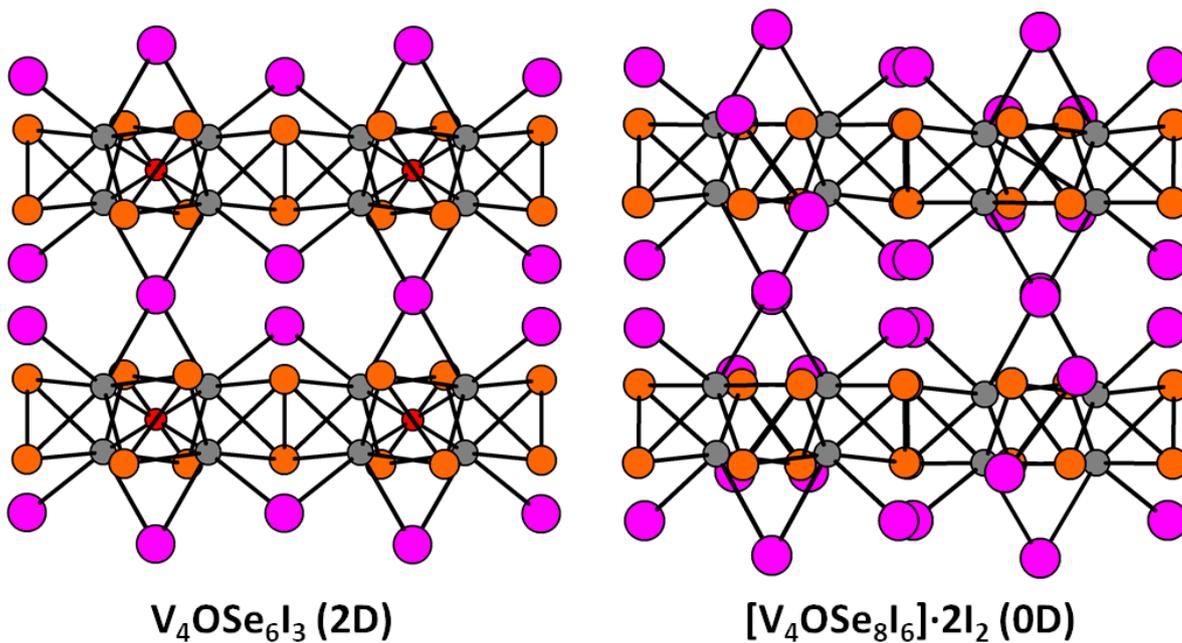


Рисунок П31. Кристаллическая структура **8** (слева) и **2** (справа)

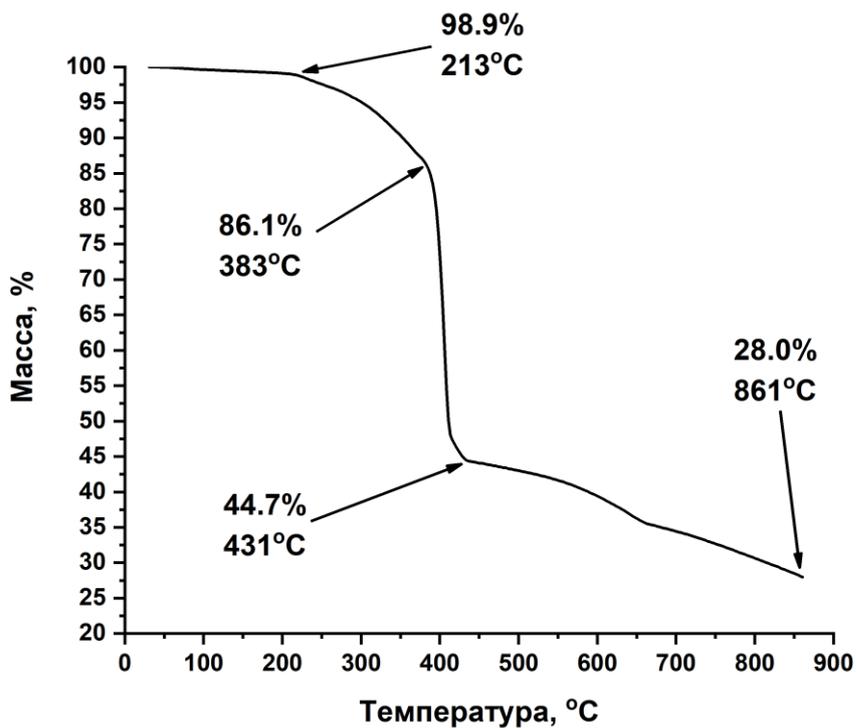


Рисунок П32. Термограмма соединения 5

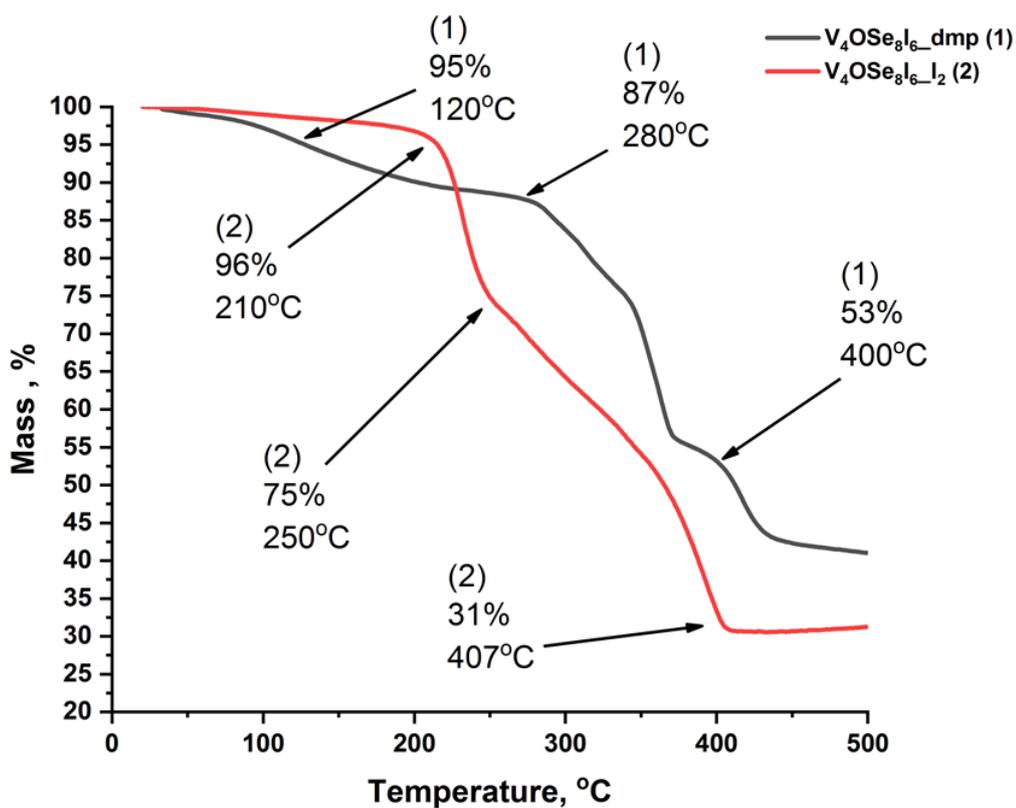


Рисунок П33. Термограмма соединения 3 (чёрным) и термограмма соединения 1 (красным)

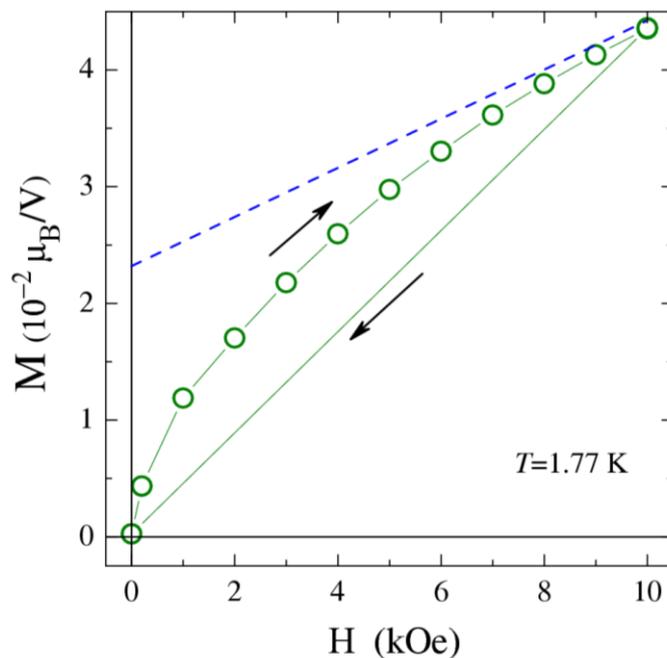


Рисунок П34. Кривая зависимости намагниченности **1** (кристаллы) от поля, измеренная при $T = 1.77$ K; стрелками указано направление развёртки поля. Штрихованной линией показана линейная экстраполяция поведения при высоких значениях магнитного поля. Рисунок взят из [125]

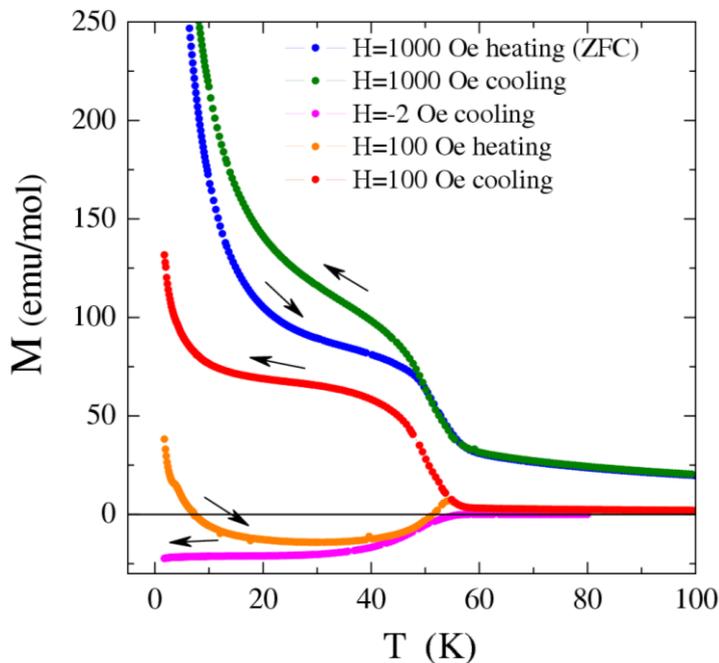


Рисунок П35. Намагниченность **1** (порошок), измеренная последовательно при различных условиях как указано в легенде: при нагревании образца при $H = 1000$ Э после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC); при охлаждении при слабом магнитном поле 2 Э; при нагревании и охлаждении образца при $H = 100$ Э. Рисунок взят из [125]

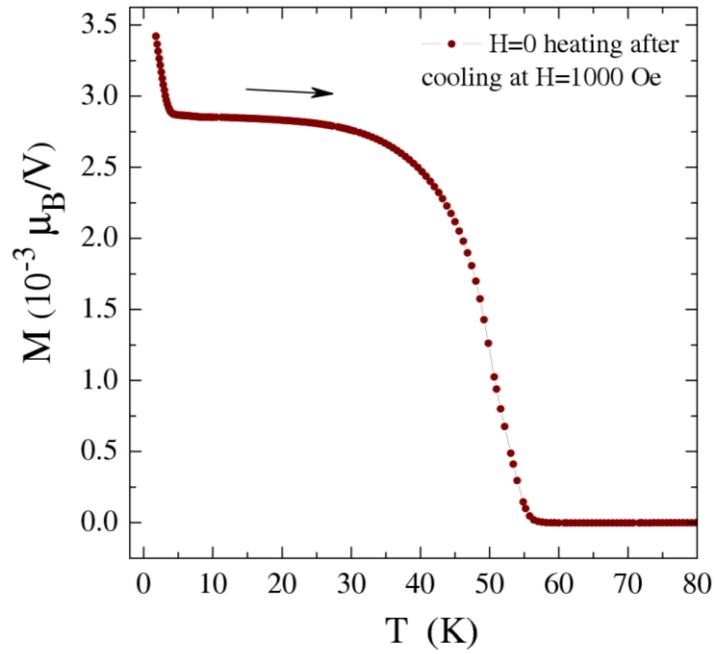


Рисунок П36. Остаточная намагниченность **1** (порошок), измеренная при нагревании образца в нулевом магнитном поле, после того как он был охлаждён при $H = 1000$ Э. Рисунок взят из [125]

Таблица ПЗ7. Проведённые эксперименты по химической модификации молекулярных селеноиодидов ванадия

	1	3
Раствор	<p>1 + 10NaSCN, T = 75°C, t₂ = 5 ч, MeCN</p> <p>1 + H₂O, T = 25°C, t₂ = 5 ч</p> <p>1 + 10NaN₃, T = 75°C, t₂ = 5 ч, EtOH</p> <p>1 + NaOH, T = 25°C, t₂ = неделя, H₂O</p> <p>1 + NaOH, T = 25°C, t₂ = неделя, MeOH</p> <p>1 + Na₂Ox, T = 25°C, t₂ = неделя, H₂O</p> <p>1 + Na₂Ox, T = 25°C, t₂ = неделя, MeOH</p> <p>1 + AgNO₃, T = 25°C, t₂ = неделя, MeCN</p> <p>1 + AgNO₃, T = 95°C, t₂ = 24 ч, H₂O</p> <p>1 + CH₃COOH, T = 100°C, t₂ = 24 ч</p> <p>1 + KOAc, T = 25°C, t₂ = неделя, H₂O</p> <p>1 + en, T = 25°C, t₂ = неделя</p> <p>1 + en, T = 100°C, t₂ = 24 ч, MeCN</p> <p>1 + PPh₃, T = 50°C, t₂ = 24 ч, MeCN</p>	<p>3 + 6dmp, T = 110°C, t₂ = 23 ч, py</p> <p>3 + 6dmp, T = 100°C, t₂ = 23 ч, py/MeCN</p> <p>3 + 6NMP, T = 90°C, t₂ = 18 ч</p> <p>3 + 6DMF, T = 90°C, t₂ = 18 ч</p> <p>3 + DMF + CsBr, T = 150°C, t₂ = 23 ч</p> <p>3 + HCl, T = 90°C, t₂ = 18 ч, py</p>
Расплав	1 + 10dmp, T = 120°C, t ₂ = 12 ч	<p>3 + 4PPh₄Br, T = 250°C, t₂ = 22 ч</p> <p>3 + 4thiram, T = 140°C, t₂ = 23 ч</p>