

На правах рукописи



КОРОБЕЙНИКОВ Никита Алексеевич

**ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
14, 15, 16 ГРУПП: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск, 2024

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

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Усольцев Андрей Николаевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
Постников Павел Сергеевич
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», профессор исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий

кандидат химических наук
Семенов Николай Андреевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией гетероциклических соединений

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «11» декабря 2024 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «22» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последнее время галогенидные комплексы ряда *p*-элементов привлекают особенное внимание. Интерес обусловлен как высоким разнообразием структурных типов анионов, в особенности для соединений Bi(III), так и рядом физических свойств, интересных с точки зрения потенциального применения, в числе которых люминесцентные и фотокаталитические. Особенно интенсивно исследуются фотовольтаические свойства соединений Pb(II) так называемого перовскитного типа. КПД исследуемых элементов на основе галогенидов Pb(II) всего за десятилетие вырос с 3.8% до 25.7%, и текущее значение превосходит показатели устройств на основе кремния. Однако низкая стабильность по отношению к факторам окружающей среды и высокая токсичность свинца пока что ограничивают возможности создания серийных изделий [21]. Как альтернатива уже известным соединениям Pb(II) в качестве компонентов для фотовольтаических применений изучен ряд соединений олова(IV), сурьмы и висмута(III).

Другим возможным направлением изменения состава и свойств получаемых соединений может выступать получение полигалогенметаллатов. Характерной особенностью данных соединений является наличие в кристаллической структуре полигалогенидных фрагментов, координированных к атому металла, или нековалентными контактами (галогенной связью) связанных с галогенидными лигандами комплексных анионов $[M_aX_b]^{n-}$. Галогенная связь (ГС) сама по себе представляет достаточно интересный феномен супрамолекулярной химии. Согласно определению, данному Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) ГС возникает между электрофильной областью на атоме галогена и нуклеофильной областью в другом или том же самом молекулярном фрагменте. Природа нековалентных взаимодействий в полигалогенметаллатах может описываться в парадигме ГС, и полигалогенметаллаты являются важным объектом исследования для супрамолекулярной химии.

Систематическое описание структурных особенностей полигалогенметаллатов приведено в обзоре. Первые представители данного класса соединений были получены сравнительно недавно, в 70-е годы прошлого столетия. С точки зрения функциональных применений данные соединения могут рассматриваться на роль компонентов солнечных батарей, для соединений теллура(IV) и сурьмы такие исследования уже проведены. Как правило, появление в структуре полииодидного фрагмента приводит к значительному понижению значений ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), а также к увеличению

размерности аниона, что положительно сказывается на мобильности носителей заряда. Более подробное описание структурных особенностей и физико-химических свойств соединений данного класса рассмотрено в литературном обзоре данной работы.

Таким образом, исследование полигалогенметаллатов лежит на стыке неорганической, супрамолекулярной химии и материаловедения. Несмотря на значительный прогресс в изучении ряда полигалогенметаллатов висмута, сурьмы и теллура, остаётся ряд неисследованных направлений. Именно поэтому исследование химии полигалогенметаллатов представляет существенный интерес.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что первые полигалогенметаллаты были получены более чем полвека назад, данная область химии галогенидных соединений исследована крайне неравномерно. Представлен ряд систематических работ, описывающих получение серии полигалогенидных соединений висмута(III), соединений сурьмы(III) и теллура(IV). При этом стоит отметить, что большинство из них помимо структурных данных предоставляет и иную информацию, например, оценку термической стабильности или данные определения ШЗЗ. В обзоре 2018 года дано описание полигалогенидных соединений, полученных до начала данной работы. Все вышеприведенные факты подчёркивают особенный интерес к данной теме. Тем не менее, остаётся ряд неизученных областей: анализ Кембриджской структурной базы данных (КСБД) показал, что методом рентгеноструктурного анализа (РСА) было изучено только два полибромидных соединения олова(IV). До начала данной работы не было структурно охарактеризовано ни одного полийодидного соединения сурьмы(III). Ряд полийодо-хлорометаллатов, получение которых потенциально возможно, представлен лишь одним соединением сурьмы(III). Помимо прочего, мы обратились к полигалогенидным соединениям металлов, содержащим в структуре молекулы хлора. Как оказалось, химия полихлорометаллатов представлена только одним структурно охарактеризованным полихлоридом палладия.

С учётом вышеприведённых фактов, в качестве объектов исследования были выбраны полигалогенметаллаты *p*-элементов. Их химия изучена достаточно хорошо, чтобы предоставить богатый материал для сравнения, и есть ряд направлений, для которых возможно дальнейшее развитие. Получение новых полигалогенметаллатов и исследование их физико-химических свойств актуально и представляет существенный интерес как с точки зрения фундаментальной химии, так и для ряда потенциальных применений, о чём свидетельствуют современные работы 2023 года.

Целью настоящей работы является получение новых полигалогенидных комплексов элементов 14, 15 и 16 групп (Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te) для изучения особенностей структурной организации, нековалентных взаимодействий, а также исследования их физико-химических свойств.

Для достижения данной цели были сформулированы **следующие задачи**:

1. разработка и оптимизация методик синтеза полигалогенидных соединений данных элементов;
2. определение структуры полученных соединений методом РСА и анализ структурных особенностей и нековалентных взаимодействий;
3. изучение термической стабильности и оптических свойств полученных полигалогенметаллатов.

Научная новизна работы

В рамках данной работы получено 31 новый полигалоген-галогенметаллат: 9 полииодо-иодометаллатов висмута(III) и сурьмы(III), 3 полииодо-бромостанната(IV), 5 полибромобромостаннат(IV), 1 полибром-хлоровисмутат(III), 5 полииодо-хлоротеллуридов(IV) и 8 полихлоро-хлорометаллатов различных элементов.

Проведена систематическая работа, направленная на изучение закономерностей формирования полииодо-иодометаллатов висмута(III) и сурьмы(III). Представлено пять новых структурных типов, ранее не встречавшихся в химии полигалогенметаллатов. Изучены оптические свойства и термическая стабильность новых соединений.

Систематически изучены закономерности формирования полииодо-бромостаннат(IV) и полибромобромостаннат(IV). Полигалогенидные соединения с алкиламмонийными катионами продемонстрировали гораздо большую стабильность по сравнению с соединениями с пиридиниевыми катионами. При замене полигалогенидного фрагмента с Br_2 на I_2 отмечено уменьшение ШЗЗ.

Впервые структурно охарактеризованы полихлорид-хлорометаллатные соединения олова(IV), свинца(IV), висмута(III) и селена(IV). Обнаружена выдающаяся термическая стабильность соединений с тетраметиламмонийным катионом вне зависимости от структурного типа.

Получена серия полииодо-хлоротеллуридов $(\text{Cat})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$. Помимо структурной характеристики, была оценена термическая стабильность и оптические свойства. Значения ШЗЗ для полученных соединений несколько меньше, чем для полученных ранее полииодо-бромотеллуридов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эта работа лежит на стыке нескольких различных направлений химической науки: неорганической, координационной, супрамолекулярной химии и материаловедения. Получены данные о способах получения новых полигалогенметаллатов, их структурных особенностях и физико-химических свойствах. Они представляют существенный интерес с точки зрения фундаментальной науки. Данные о термической стабильности и оптических свойствах могут быть использованы для выбора соединений, пригодных для создания экспериментальных фотовольтаических устройств. Структурные данные добавлены в КСБД и доступны широкой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа выполнена в области синтетической химии соединений элементов 14, 15 и 16 групп, поэтому основная её часть посвящена разработке и оптимизации методик синтеза полигалогенметаллатов и получению их в индивидуальном виде. Для этого систематически изучалось влияние параметров, влияющих на формирование полигалогенидной фазы: изменение строения структурно схожих катионов – производных пиридина или аммония, варьирование концентрации реагентов и условий кристаллизации. Для достоверной характеристики полученных полигалогенметаллатов использовался ряд физико-химических методов анализа. Строение соединений и особенности нековалентных контактов в них изучались методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Подтверждение чистоты проводилось рентгенофазовым (РФА) и элементным анализами. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) служила важным методом первичной характеристики полигалогенидных фаз. Для определения значений ШЗЗ ряда полученных соединений были получены спектры диффузного отражения. Термическая стабильность была изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Энергии нековалентных контактов были рассчитаны в рамках теории функционала плотности на основе полученных данных РСА.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза полииодидных соединений висмута(III) и сурьмы(III), полииодо-бромостаннатов(IV), полибромидов олова(IV), полибromo-хлоровисмутата(III), полихлорометаллатов и полииодо-хлоротеллуридов(IV);
2. Данные о строении полученных соединений;
3. Данные о термической стабильности полученных полигалогенметаллатов;
4. Информация об оптических свойствах (спектры КР и спектры диффузного отражения с оценкой ШЗЗ) полученных соединений.

Личный вклад автора

Совместно с научным руководителем к.х.н. А.Н. Усольцевым проводилась постановка цели и задач, обсуждение результатов и формулировка выводов. Автором выполнена вся экспериментальная часть работы (разработка методик синтеза, выращивание кристаллов, пригодных для PCA). Решение и уточнение данных PCA для серии полииодо-хлоротеллуридов(IV) (**G1-G5**), а также депонирование рентгеноструктурных данных в КСБД проводились автором. Анализ литературных данных по теме диссертации проводился автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка рукописей публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация результатов работы

Полученные в ходе работы результаты были представлены на 12 конференциях всероссийского и международного уровня, в том числе на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2021 г.), XXVIII международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Туапсе, 2021 г.), XIX международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2022 г.), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (г. Москва, 2022 г.) и на международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2022, 2023 (доклад отмечен дипломом II степени), 2024 г.).

Публикации

Результаты работы были опубликованы в виде 12 статей в международных рецензируемых журналах. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 12 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Результаты исследования были получены с помощью современных физико-химических методов анализа, они согласуются между собой и воспроизводимы. Практически все результаты работы были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня, а также опубликованы в рецензируемых журналах, что указывает на признание их достоверности научным обществом.

Соответствие специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки):

п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений»; п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Объем и структура работы

Работа представлена на 150 страницах, содержит 106 рисунков, 8 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка использованной литературы (259 публикаций) и приложения.

Работа проводилась по плану научно-исследовательской работы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в рамках грантов РНФ №18-73-10040 и №23-73-10054. Работа была отмечена премией мэрии города Новосибирска в сфере науки и инноваций в 2023 году.

Основное содержание диссертации

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, представлена методология и методы диссертационного исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, а также практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, состоящий из двух частей. Первая часть посвящена описанию галогенной связи (ГС). Кратко описана история её изучения, особенности данного взаимодействия, используемые в работе методы физико-химического анализа, а также ряд областей применения ГС. Во второй части литературного обзора представлено описание полученных на момент начала работы полигалогенметаллатов висмута, сурьмы, селена, олова и теллура, особенности их структур и физико-химические свойства. Эта часть литературного обзора позволяет оценить состояние данного направления химии и выявить возможные направления дальнейшего развития.

Во **второй главе** диссертации приведен перечень реактивов, использованных в работе, описание физико-химических методов анализа – рентгеноструктурный (РСА), рентгенофазовый (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), КР-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения для расчета ширины запрещенной зоны (ШЗЗ).

Описаны методики синтеза полигалогенметаллатов висмута, сурьмы, олова, свинца, селена и теллура.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из шести разделов. В каждом из разделов рассматриваются соответствующие полигалогенметаллаты, особенности их синтеза, строения, а также ряд физико-химических свойств.

Результаты и их обсуждение

В результате работы был получен 31 полигалоген-галогенметаллат висмута, сурьмы, олова, свинца и селена. Все синтезы проводились на воздухе без использования инертных сред. В качестве реакционной среды использовались концентрированные галогеноводородные кислоты (HI, HBr и HCl), однако в ряде экспериментов потребовалось добавление ацетонитрила. В качестве прекурсоров – солей органических катионов нами были выбраны производные пиридинов, а также алкиламмонийные производные. Выбор был обусловлен следующими факторами: замещенные пиридины и катионы алкиламмония сравнительно дешевы, а многочисленные (2-MePy, 3-MePy, 4-MePy, 3-ClPy) пиридины могут быть легко подвергнуты функционализации реакцией N-алкилирования.

Предварительно о наличии, либо отсутствии нековалентных взаимодействий можно судить исходя из сравнения расстояний между атомами галогенов в структуре с ван-дер-Ваальсовыми радиусами соответствующих атомов (1.75 Å для Cl, 1.83 Å для Br и 1.98 Å для I, использованы радиусы, предложенные A. Bondi).

Полиiodидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III)

Было получено и структурно охарактеризовано 6 новых полиiodидов висмута **A1-A6**. Стоит особенно отметить, что в рамках данной работы впервые структурно охарактеризованы полиiodо-iodометаллаты сурьмы(III) (**B1-B3**). В зависимости от строения анионной части, полученные соединения можно разделить на ряд структурных типов.

В соединении с 1-метил-3-хлорпиридином представлены дискретные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{I}_3)]^{3-}$, содержащие координированный к атому висмута несимметричный (расстояния I-I равны 2.779 и 3.076 Å) триiodидный лиганд. Стоит отметить также наличие удалённых контактов $\text{I} \cdots \text{I}$ между разными анионами (2.854-3.899 Å, удвоенный ван-дер-Ваальсов радиус атома I – 3.96 Å), их можно отнести к эффектам кристаллической упаковки.

Второй структурный тип реализуется в соединениях **A2** $(1\text{-EtPy}^+)_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_{0.75}\}$, **A5** $(1\text{-MePy}^+)_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)\}$ и **B1** $(1\text{-MePy}^+)_3\{[\text{Sb}_2\text{I}_9](\text{I}_2)\}$. Биядерные анионы связываются с молекулами

иода в одномерные зигзагообразные цепи (Рис. 1. *а*). Длина контактов $I_{I_2} \cdots I_{\text{терм}}$ составляет 3.323, 3.410 и 3.415 Å для **A2**, **A5** и **B3** соответственно. Заселённость позиций молекул иода в соединении **A2** согласно данным РСА меньше единицы, в отличие от соединений **A5** и **B1**. Из анализа кристаллохимических данных можно прийти к выводу, что соединения **A2**, **A5** и **B1** являются изоструктурными – они кристаллизуются в одной ПГС и имеют схожие параметры элементарной ячейки.

Особенностью двух соединений висмута **A3** ($1,4\text{-diMePy}^+$)₃{[BiI₉](I₂)₃} и **A4** (1-EtDMAP^+)₃{[BiI₉](I₂)₃} является наличие наибольшего среди всех полученных соединений количества молекул иода в структуре. Комплексные анионы [BiI₉]³⁻ связаны в линейные полимерные цепи контактами с тремя мостиковыми молекулами I₂ (Рис. 1, *б*). По данным РСА, длина связи $I_{I_2} \cdots I_{\text{терм}}$ изменяется в пределах от 3.240 до 3.554 Å и от 3.248 до 3.449 Å для соединения **A3** и **A4** соответственно.

С тетраметиламмонийным катионом формируются два соединения состава (Me₄N)₃{[M₂I₉](I₂)₃} (M = Bi(III) (**A6**), Sb(III) (**B3**)). Ввиду низкого качества кристаллов данные РСА были получены только для соединения **B3**. Молекулы иода связывают комплексные анионы в полимер, однако структурный мотив значительно отличается от соединений **A2**, **A5** и **B1** вследствие иного взаимного расположения строительных блоков. Длина контактов $I_{I_2} \cdots I_{\text{терм}}$ в соединении **B3** составляет 3.259 Å.

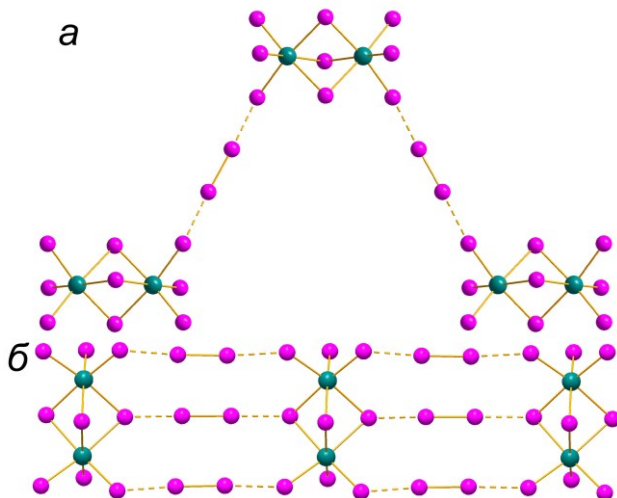


Рис. 1. Фрагмент анионной части соединения $(1\text{-EtPy})_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_{0.75}\}$ (**A2**) (*а*); фрагмент структуры соединений **A3** и **A4** (*б*). Здесь и далее нековалентные контакты представлены пунктиром.

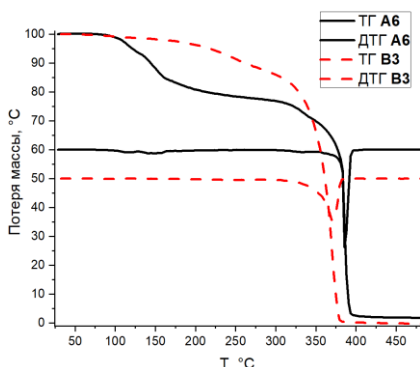


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТА для соединений **A6** и **B3**.

Наряду с термической стабильностью, важной характеристикой для оценки применимости фотовольтаического материала является ширина запрещенной зоны (ШЗЗ). Максимальный коэффициент полезного действия солнечных батарей напрямую зависит от ШЗЗ и достигает максимума (33.77%) при 1.34 эВ для солнечного элемента с одним *p-n* переходом. Для всех полииодовисмутатов были получены спектры диффузного отражения (Рис. 3). Оценка величины ШЗЗ даёт значения в диапазоне от 1.45 до 1.63 эВ. Значения ШЗЗ для полииодидов сурьмы заметно меньше – около 1.4 эВ (см. Таблица 1). Общим фактом для соединений **A1-A6** и **B1-B3** является то, что их ширина запрещенной зоны меньше, чем для соответствующих

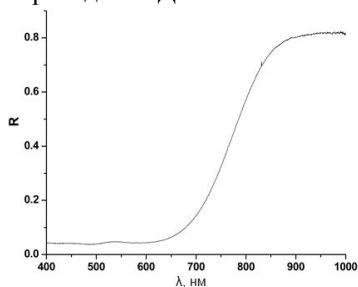


Рис. 3. Спектр диффузного отражения соединения **A2**.

Согласно данным рентгенофазового анализа, все соединения (**A1-A6**, **B1-B3**) были получены в чистом виде. Для всех соединений была оценена термическая стабильность. Три соединения висмута (**A1**, **A4**, **A5**) и все полииодиды сурьмы(III) **B1-B3** стабильны до температуры порядка 100 °С. Термограммы изоструктурных соединений висмута (**A6**) и сурьмы (**B3**) с

тетраметиламмонийным катионом несколько отличаются (Рис. 2). Соединение висмута (**A6**) начинает

разлагаться при температуре 90 °С с заметной ступенью потери массы в диапазоне от 90 до 350 °С. Полииодид сурьмы **B3** стабилен по меньшей мере до 120 °С, его разложение происходит без каких-либо заметных ступеней. Высокоинтенсивные пики валентных колебаний молекул иода в полииодидных соединений висмута и сурьмы являются характерной особенностью спектров комбинационного рассеяния. Соответствующие этим колебаниям полосы находятся в диапазоне от 162 до 178 см⁻¹. За счёт галогенного связывания они заметно смещены относительно колебаний в кристаллическом (180 см⁻¹) I₂.

Таблица 1. Данные ряда физико-химических экспериментов для полииодо-иодовисмутатов **A1-A6** и полииодо-иодоантимонатов **B1-B3**.

Шифр	Состав соединения	КР, $\omega(I_2)$, см ⁻¹	ШЗЗ (эВ)	Старт потери массы (°C)
A1	(1-Me-3-ClPy) ₃ [Bi ₂ I ₈ (I ₃)]	162	1.55	100
A2	(1-EtPy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) _{0.75} }	178	1.56	90
A3	(1,4-MePy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) ₃ }	173	1.55	80
A4	(1-EtDMAP) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) ₃ }	174	1.63	100
A5	(1-MePy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂)}	178	1.49	110
A6	(Me ₄ N) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂)}	176	1.45	90
B1	(1-MePy) ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	176	1.42	100
B2	(1,3-diMePy) ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	165-171	1.40	125
B3	(Me ₄ N) ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	175	1.40	120

Полииодо-бромостаннаты(IV)

До начала исследования не было описано ни одного соединения, содержащего октаэдрические анионы $[SnBr_6]^{2-}$ и какие-либо полииодидные строительные блоки. В рамках работы структурно охарактеризовано три соединения (**C1-C3**), имеющих идентичный состав $(Cat)_2\{[SnBr_6](I_2)\}$ (Cat = 4-MePyH⁺, 1-MePy⁺ и Me₄N⁺ соответственно).

Соединения **C1** и **C2** имеют анионную часть полимерного линейного строения: комплексные анионы $[SnBr_6]^{2-}$ через противоположные бромидные лиганды связаны с молекулами иода. Несмотря на схожее строение полимерных цепочек, ПГС и параметры элементарных ячеек данных соединений разные (P2₁/n и P4₃2₁2 соответственно). Расстояния I₁₂...Br_{терм} равны 3.411-3.432 и 3.219 Å, длины связей I-I во молекуле иода 2.686 и 2.703 Å для **C1** и **C2** соответственно.

Смешанногалогенидное соединение с катионом тетраметиламмония **C3** кристаллизуется в тетрагональной сингонии (ПГС I4₁cd). Молекулы иода разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.985 и 0.015. Анионная часть соединения **C3** представляет собой зигзагообразные цепи (с учетом молекул I₂ с наибольшей заселенностью). Длина контактов I₁₂...Br_{терм} равна 3.204 Å.

Все три соединения стабильны на воздухе при выделении из маточного раствора, однако соединение **C1** разлагается через несколько десятков минут, теряя включенные в структуру молекулы иода. Термогравиметрический анализ соединений подтверждает различную

стабильность соединений **C1-C3**. Разложение соединения **C1** начинается уже при 50 °С, в то время как два других разлагаются при температуре 80 и 125 °С для соединений **C2** и **C3** соответственно.

Полибромидные комплексы олова(IV)

В рамках данной работы было получено 5 полибромостаннов(IV) **D1-D5**.

Анион соединения **D1** состава $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$ имеет трёхмерное строение. В структуре есть две кристаллографически независимых молекулы брома, они разупорядочены по двум позициям с заселённостями 0.928/0.072 и 0.953/0.047 соответственно. Молекулы Br_2 располагаются перпендикулярно друг другу, за счет чего формируется трёхмерный супрамолекулярный мотив. Анионная часть соединений **D2** и **D3** представляет собой прямые полимерные цепи, сформированные контактами между молекулами брома и октаэдрическими анионами $[\text{SnBr}_6]^{2-}$. Контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 3.153 и 3.105 Å для **D2** и **D3** соответственно. В структуре соединения с 2-метилпиридинием (**D4**) молекула брома разупорядочена по трём позициям с заселенностями 0.950/0.025/0.025. Контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 3.228 и 3.132, 3.157 Å для молекул брома с заселенностями 0.930 и 0.035 соответственно.

В эксперименте с 4-МеРy был получен полибромид состава $(4\text{-MePyH})_6\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}$ (**D5**). Два октаэдрических аниона $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и два пентабромидных аниона $(\text{Br}_5)^-$ посредством галогенной связи собираются в крупную дискретную структуру (Рис. 4). Расстояния $\text{Br}_{(\text{Br}_5)} \cdots \text{Br}_{(\text{Br}_5)}$ и $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{(\text{Br}_5)}$ равны 3.409 и 3.451 Å соответственно. Анион $(\text{Br}_5)^-$ можно условно разделить на две молекулы брома, контактами связанных с бромидным анионом. Расстояния $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}^-$ и $\text{Br}_{\text{Br}_2}-\text{Br}_{\text{Br}_2}$ равны 2.711-2.796 и 2.374-2.424 Å соответственно.

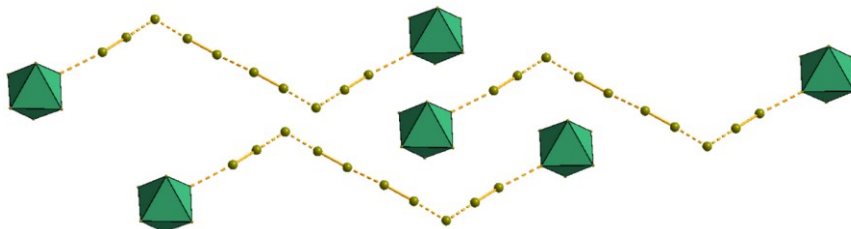


Рис. 4. Фрагмент структуры анионной части соединения **D5**.

Полученные соединения существенно отличаются по стабильности: соединения **D3-D5** при выделении из маточного раствора при комнатной

температуре разлагаются за считанные минуты, что можно отметить визуально. Напротив, **D1** и **D2** стабильны на воздухе (см. Таблица 2).

Полибромид олова с алкиламмонийным катионом (**D1**) демонстрирует наибольшую стабильность – разложение начинается при температуре свыше 150 °С. Интересным является сравнение значений ШЗЗ для смешанногалогенидных соединений (**C1-C3**) со стабильными полибромидами олова(IV). При замене молекулы дигалогена с брома на иод ширина запрещенной зоны понижается по меньшей мере на 0.3 эВ.

Таблица 2. Данные ряда физико-химических экспериментов для соединений **C1-C3** и **D1-D5**

Шифр	Катион	Анион	KP, $\omega(X_2)$, см ⁻¹	ШЗЗ (эВ)
C1	4-MePyH ⁺	$\{[SnBr_6](I_2)\}^{2-}$	198	1.52
C2	1-MePy ⁺	$\{[SnBr_6](I_2)\}^{2-}$	196	1.69
C3	Me ₄ N ⁺	$\{[SnBr_6](I_2)\}^{2-}$	200	1.68
D1	Me ₄ N ⁺	$\{[SnBr_6](Br_2)\}^{2-}$	291	2.22
D2	1-MePy ⁺	$\{[SnBr_6](Br_2)\}^{2-}$	283	2.09
D3	Me ₃ NH ⁺	$\{[SnBr_6](Br_2)\}^{2-}$	289	-
D4	2-MePyH ⁺	$\{[SnBr_6](Br_2)\}^{2-}$	283	-
D5	4-MePyH ⁺	$\{[SnBr_6]_2(Br_5)_2\}^{6-}$	242	-

Полибromo-хлоровисмутат

В рамках данной работы был структурно охарактеризован смешанногалогенидный комплекс висмута состава (1-MePy)₃{[Bi₂Cl₉](Br₂)} (**E1**). В его структуре биядерные анионы связаны контактами Br_{Br2}...Cl_{терм} (3.067-3.176 Å) в полимерные цепи (Рис. 5) Длина связи в молекуле брома равна 2.304 Å. Соответствующие углы при нековалентном контакте равны 147.01-155.78 и 169.35-171.33° для Bi-Cl_{терм}...Br_{Br2} и Cl_{терм}...Br_{Br2}-Br_{Br2} соответственно.

В отличие от трех полученных ранее полибromo-хлоровисмутатов, неустойчивых на воздухе, соединение **E1** демонстрирует умеренную стабильность. Через сутки образец соединения сохраняет оранжевый цвет, а визуально заметное обесцвечивание достигается примерно через 7 дней. Согласно данным термогравиметрии, потеря массы начинается при температуре 65 °С. В спектре КР полигалогенида **E1** можно обнаружить характерный пик колебаний молекул брома с частотой 298 см⁻¹ значение несколько больше, чем для соединений **D1-D4** (283-291 см⁻¹).

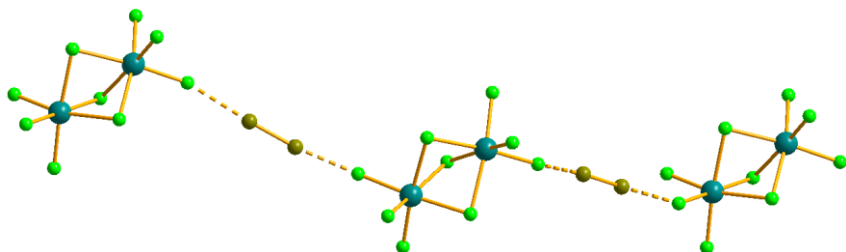


Рис. 5. Структура анионной части соединения E1.

Полихлорометаллаты

Накопленные на данный момент данные позволяют заключить, что для более лёгких галогенов возможность формирования полигалогенидных соединений менее характерна. До недавнего момента был структурно охарактеризован только один полихлорометаллат: в статье 1991 года был представлен полихлорид палладия состава $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{PdCl}_6](\text{Cl}_2)_x\}$. Было принято решение изучить возможность формирования аналогичных соединений для различных *p*-элементов. Синтез проводился в среде хлороводородной кислоты, газообразный хлор был получен взаимодействием перманганата калия с хлороводородной кислотой.

Было получено и структурно охарактеризовано 8 полихлоридных комплексов (**F1-F8**) (см. Таблица 3). Получены соединения олова(IV) (**F1**) и свинца(IV) (**F4**) с тетраметиламмонийным катионом, изоструктурные полихлориду палладия и соединениям теллура(IV), полученным нашей группой ранее. Их главной особенностью является нецелая заселенность молекул хлора в структуре, а также их разупорядочение по трём позициям с одинаковой заселенностью (Рис. 6). Для соединения свинца(IV) удалось получить структуру соединения с меньшим содержанием хлора ($x = 0.62$) при выдерживании образца под маточным раствором в открытом флаконе. Были получены изоструктурные комплексы олова (**F2**) и свинца (**F5**) с триметиламмонийным катионом состава $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{MCl}_6](\text{Cl}_2)\}$. Они кристаллизуются в тригональной сингонии (ПГС *R-3c*). Молекулы хлора в их структуре также разупорядочены по трём позициям с одинаковой заселенностью, однако суммарная заселенность позиций равна единице. Соединения с 1-метилпиридинием (**F3** и **F6**) кристаллизуются в тетрагональной сингонии и изоструктурны вышеописанным соединениям олова(IV) (**C2** и **D2**). Анионная часть соединений **F3** и **F6** представляет собой полимерные цепи, образованные комплексными анионами $[\text{MCl}_6]^{2-}$ и молекулами хлора. Расстояния $\text{Cl}_{\text{Cl}_2} \cdots \text{Cl}_{\text{терм}}$ составляют 3.209 и 3.152 Å для **F3** и **F6** соответственно.

Таблица 3. Полученные полихлоридные соединения *p*-элементов, ПГС их структур и некоторые параметры элементарной ячейки.

Соединение	ПГС	Параметры <i>a, b, c</i> , Å
F1 , (Me ₄ N) ₂ {[SnCl ₆](Cl ₂) _{0.96} }	Fd-3c	25.4912(5)
F2 , (Me ₃ N) ₂ {[SnCl ₆](Cl ₂)}	R-3c	9.4097(6), 36.738(3)
F3 , (1-MePy) ₂ {[SnCl ₆](Cl ₂)}	F4 ₁ 2 ₁ 2	9.09764(19), 25.1633(8)
F4 , (Me ₄ N) ₂ {[PbCl ₆](Cl ₂) _{0.88} }	Fd-3c	25.6410(9)
F5 , (Me ₃ N) ₂ {[PbCl ₆](Cl ₂)}	R-3c	9.5183(2), 37.3034(8)
F6 , (1-MePy) ₂ {[PbCl ₆](Cl ₂)}	F4 ₃ 2 ₁ 2	9.1168(3), 25.1686(17)
F7 , (Me ₄ N) ₂ {[Bi ₂ Cl ₉](Cl ₂)}	P6 ₃ /mmc	9.1792(3), 21.9776(10)
F8 , (Me ₄ N) ₂ {[Se ₂ Cl ₇ O ₂](Cl ₂)}	Pbcn	9.1059(3), 15.2084(4), 20.9205(6)
(Me ₄ N) ₂ {[PdCl ₆](Cl ₂) _{0.9} }	Fd-3c	25.8725(2)
(Me ₄ N) ₂ {[TeCl ₆](Cl ₂)}	Fd-3c	25.6970(4)
(1-MePy) ₂ {[TeCl ₆](Cl ₂)}	P4 ₃ 2 ₁ 2	9.1426(2), 25.1935(7)

Формирование полихлорометаллатов не ограничено соединениями состава Cat₂{[MCl₆](Cl₂)}. Нами был получен первый полихлорид висмута (Me₄N)₃{[Bi₂Cl₉](Cl₂)} (**F7**), кристаллизующийся в гексагональной сингонии (ПГС P6₃/mmc). Ввиду сильного разупорядочения терминальных хлоридных лигандов, а также молекул хлора в структуре данного соединения, анализ длины нековалентных контактов Cl_{Cl₂}...Cl_{терм} и последующая оценка энергий взаимодействий затруднены. В рамках данной работы был получен полихлорид селена **F8** с тетраметиламмонийным катионом, содержащий биядерные анионы состава [Se₂O₂Cl₇]³⁻. С учетом соответствующих расстояний, анион [Se₂O₂Cl₇]³⁻ можно также рассматривать как комбинацию двух частиц {SeOCl₃} и хлоридного аниона. Se-Cl_{μ2} равно 2.794 Å, один из терминальных лигандов фрагмента {SeOCl₃} связан более удалёнными контактами со вторым атомом селена (расстояние Se...Cl составляет 3.350 Å). Длина контактов Cl_{Cl₂}...Cl_{терм} составляет 2.944 Å (Рис. 7, а).

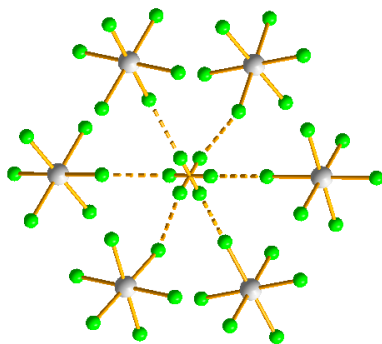


Рис. 6. Структура фрагмента анионной части соединений **F1**, **F2**, **F4** и **F5**.

Соединения с тетраметиламмонийными катионами (**F1**, **F4**, **F7** и **F8**) были получены в чистом виде и стабильны на воздухе. Соединения олова и свинца с 1-MePy^+ и Me_3NH^+ невозможно получить в чистом виде: они всегда содержат примесь хлоридной соли. Соединения **F1** и **F4** демонстрируют высокую термическую стабильность. Исходя из термограмм, потеря массы для них начинается примерно при 135-140 °С.

Полихлорометаллаты висмута(III) (**F7**) и селена(IV) (**F8**) демонстрируют ещё большую термическую стабильность: соединение селена(IV) начинает разлагаться при температуре более 150 °С. Соединение висмута **F7** выдерживает термостатирование при температуре 140 °С в течение часа без каких-либо изменений массы образца. Процесс разложения **F7** начинается при температуре около 180 °С, что делает его самым стабильным в полученной серии полихлорометаллатов.

Характерной особенностью спектров КР соединений **F1-F8** является наличие полос, соответствующих колебаниям молекул хлора. Из-за особенностей изотопного состава в спектрах они разрешаются в три близкорасположенных пика. Если рассматривать спектры всех соединений **F1-F7**, полосы колебаний молекул расположены в диапазоне от 503 до 532 см^{-1} , что меньше, чем для твёрдого хлора. Это может свидетельствовать о сильных нековалентных взаимодействиях и вполне согласуется с данными, полученными ранее. На Рис. 7 (б) приведено сравнение спектров полихлорида олова (**F1**) и селена (**F8**) с тетраметиламмонийным катионом. Спектр соединения **F8** отличается от других спектров полихлоридов: полоса колебаний молекулы Cl_2 заметно смещена в сторону меньших волновых чисел, и представляет собой широкий пик около 480 см^{-1} . Более ярко выраженное, чем в соединениях **F1-F7** смещение данного пика говорит о наличии особенно сильной галогенной связи между $\text{Cl}_{\text{терм}}$ и молекулой хлора.

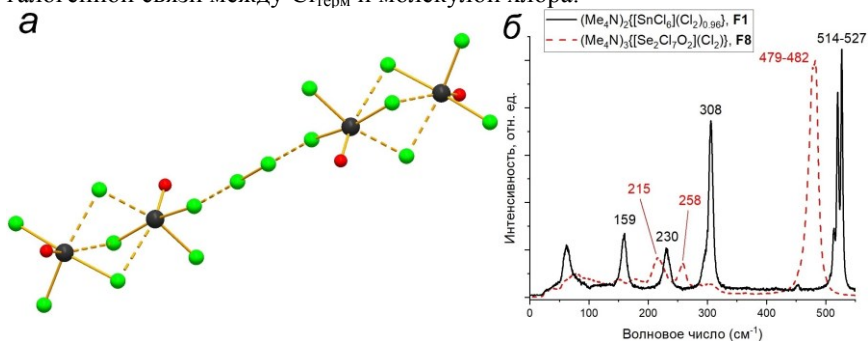


Рис. 7. Фрагмент структуры соединения **F8** с нековалентными контактами (а); сравнение спектров КР для соединения **F1** и **F8** (б).

Полииодо-хлоротеллулаты(IV)

До начала нашей работы было структурно охарактеризовано только одно соединение, сочетающее в структуре хлорометаллатные анионы и полииодидные фрагменты. Это опубликованное в 2010 году соединение сурьмы(III) состава $\{(\text{CH}_3)_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\}^{2+}\{[\text{SbCl}_5](\text{I}_8)\}$, которое более подробно рассмотрено в литературном обзоре. Синтез серии полииодо-хлоротеллулатов(IV) проводился в среде концентрированной хлороводородной кислоты. Все полученные соединения теллура(IV) имеют идентичный состав $\text{Cat}_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, но несколько отличаются своим строением. Соединение **G1** кристаллизуется в тетрагональной сингонии и изоструктурно соединениям олова (**C2**, **D2**, **F3**) и свинца (**F6**). Длина контактов $\text{I}\cdots\text{Cl}$, формирующих линейные полимерные цепи, составляет 3.127 Å (сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов равна 3.73 Å). Анионы соединений **G2** и **G4** представляют собой зигзагообразные цепи, сформированные контактами $\text{I}\cdots\text{Cl}$ (3.177 и 3.213 Å соответственно). Октаэдрические анионы $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ в соединениях **G2-G5** заметно искажены таким образом, что хлоридные лиганды, вовлеченные в нековалентные взаимодействия имеют более длинные связи $\text{Te-Cl}_{\text{терм}}$.

В структуре соединения с 2-МеРyН⁺ (**G3**) супрамолекулярные цепи искажены (Рис. 8). Независимая часть ячейки содержит две молекулы иода. В структуре данного соединения можно обнаружить два геометрически различных контакта $\text{I}\cdots\text{Cl}$ (3.190 и 3.188 Å), отличающиеся углами при соответствующих атомах. Схожий тип искажённого зигзагообразного анионного полимера обнаруживает соединение $(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$. Отличительной особенностью соединения **G5** является наличие трёх видов нековалентных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{Cl}$ (Рис. 9). Два более коротких контакта имеют длину 3.004 и 3.126 Å соответственно и формируют зигзагообразные цепи. Более удаленные взаимодействия (3.723 Å) связывают цепи в двухмерный мотив.

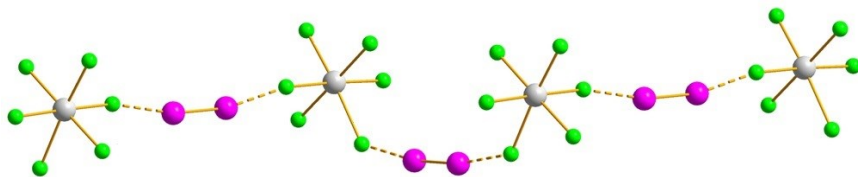


Рис. 8. Структура фрагмента искаженного зигзагообразного полимера в структуре **G3**.

Согласно данным РФА, соединения **G1-G3** были получены в чистом виде. Для всех пяти соединений удалось записать КР-спектры. Высокоинтенсивные полосы колебаний молекул иода располагаются в

диапазоне от 191 до 196 см^{-1} и находятся между значений для кристаллического (180 см^{-1}) и газообразного (213 см^{-1}) иода. В структурно схожей серии полииодо-хлоротеллуриатов $\text{Cat}_2[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)$ моды колебаний молекул иода также расположены выше 180 см^{-1} .

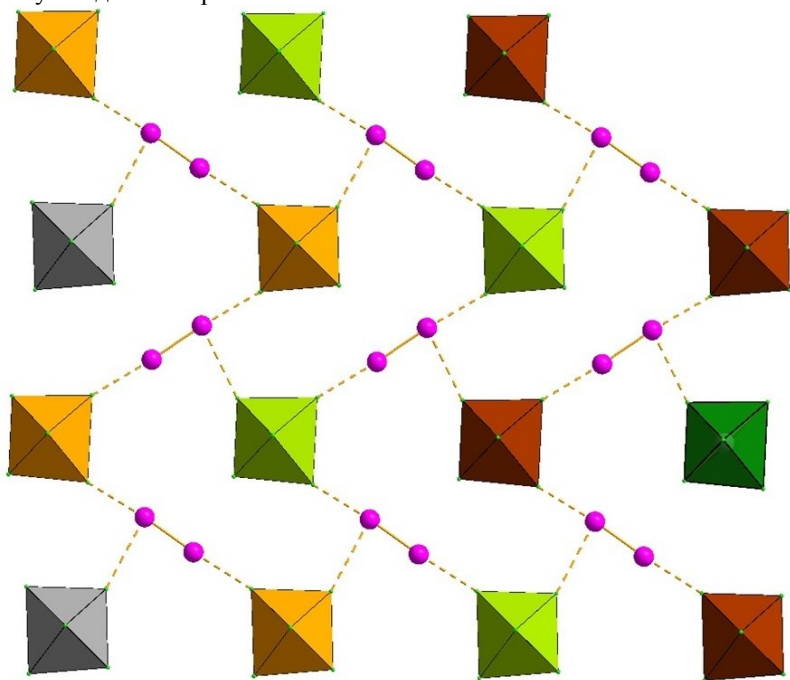


Рис. 9. Двухмерный структурный мотив аниона соединения **G5**.

Значения ШЗЗ, оцененные из спектров диффузного отражения для соединений **G1-G3** составляют около 1.5 эВ, что меньше, чем для полииодо-бромотеллуриатов $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ с соответствующими катионами. Представленные в Таблице 4 значения ШЗЗ достаточно близки к данным для описанных ранее иодидных комплексов теллура(IV). Значения ШЗЗ находятся в подходящем диапазоне, поскольку величина ШЗЗ для иодоплюмбата(II) метиламмония (MAPbI_3), важнейшего для перовскитной фотовольтаики составляет 1.64 эВ. Однако недостаточная термическая стабильность с температурами начала разложения менее 100 °С ограничивает применение данных соединений теллура(IV) как компонентов фотовольтаических систем.

Таблица 4. Длина нековалентных контактов $\text{Cl}\cdots\text{I}$, максимумы пиков колебаний молекул иода из спектров КР, рассчитанные значения ШЗЗ и

Шифр	Катион	Длина $\text{I}_2\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$, Å	КР, $\omega(\text{I}_2)$, см^{-1}	ШЗЗ (эВ)	Начало потери массы (°C)
G1	1-MePy^+	3.127	196	1.57	70
G2	PyH^+	3.177	194	1.59	25
G3	2-MePyH^+	3.190, 3.188	191	1.50	25
G4	4-MePyH^+	3.213	193	-	-
G5	Me_3NH^+	3.004, 3.126, 3.723	196	-	-

термическая стабильность для полииодо-хлоротеллуридов(IV).

Наиболее стабильный полииодо-хлоротеллурид(IV) **G1** начинает разлагаться при температуре около 70 °C. Соединения **G2** и **G3** начинают разлагаться в самом начале нагревания без различимых ступеней. В целом, данная серия соединений заметно менее стабильна, чем полибромиды теллура(IV) и смешанногалогенидные соединения теллура(IV) состава $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики синтеза новых полигалогенметаллатов висмута(III) и сурьмы(III). Полииодидные соединения сурьмы(III) получены и охарактеризованы впервые.
2. Получены новые полииодо-бромостаннаты(IV) состава $(\text{Cat})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{I}_2)\}$ и полибромидные комплексы олова(IV) состава $(\text{Cat})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$ и $(4\text{-MePyH})_6\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}$.
3. Получена и структурно охарактеризована серия полихлорометаллатов. Отмечена высокая стабильность комплексов с тетраметиламмонийным катионом, не зависящая от состава и строения соединений. Согласно рентгеноструктурным данным и данным КР-спектроскопии, для полихлорида селена(IV) $(\text{Me}_4\text{N})_3\{[\text{Se}_2\text{Cl}_7\text{O}_2](\text{Cl}_2)\}$ наблюдается наиболее сильное нековалентное взаимодействие $\text{Cl}_{\text{Cl}_2}\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$ по сравнению с аналогичными комплексами олова(IV), свинца(IV) и теллура(IV).
4. На примере соединений теллура(IV) показана возможность формирования полигалогенметаллатов нового типа – полииодо-

хлорометаллатов. Получена и структурно охарактеризована серия соединений $(\text{Cat})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$. Установлено, что термическая стабильность полученных соединений заметно меньше, чем для полииодо-бромотеллуратов состава $(\text{Cat})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$.

5. Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) для полученных соединений существенно изменяется при включении молекул галогена в структуру. Значения ШЗЗ для полученных полииодометаллатов висмута(III) и сурьмы(III) значительно меньше, чем для иодидных комплексов этих элементов. Соединения Sn(IV) состава $(\text{Cat})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{I}_2)\}$, содержащие в структуре полииодидные фрагменты имеют значения ШЗЗ ниже, чем в полибромиды Sn(IV) . Для $(\text{Cat})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$ ШЗЗ составляет 1.5-1.6 эВ, что близко к значениям для иодотеллуратных комплексов состава $(\text{Cat})_2[\text{TeI}_6]$, представленных в литературе ранее.
6. Для полученных полигалогенметаллатов важной особенностью является наличие характерной полосы в спектрах КР, соответствующей колебаниям фрагмента $\{X_2\}$. Во всех спектрах отмечено смещение полосы в сторону меньших волновых чисел по сравнению со спектрами свободных дигалогенов в газовой фазе, что указывает на наличие взаимодействия $X_{X_2} \cdots X_{\text{терм}}$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Hybrid chlorobismuthate(III) “trapping” Br_2 unit: Crystal structure and theoretical investigation of non-covalent $\text{Cl} \cdots \text{Br}$ interactions in $(1\text{-MePy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Br}_2)\}$ // *Inorganica Chim. Acta.* –2020. – Vol. 513. – 119932.
2. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Kolesov B.A., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. One-Dimensional Diiodine - Iodobismuthate(III) Hybrids $\text{Cat}_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_3\}$: Syntheses, Stability, and Optical Properties // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 23. – P. 17320-17325.
3. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Korolkov I. V., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. One-Dimensional Supramolecular Hybrid Iodobismuthate $(1\text{-EtPy})_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_{0.75}\}$: Structural Features and Theoretical Studies of $\text{I} \cdots \text{I}$ Non-Covalent Interactions // *J. Clust. Sci.* – 2021. – Vol. 32. – № 3. – P. 787–791.
4. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Rule, Not Exclusion: Formation of Dichlorine-Containing Supramolecular Complexes with Chlorometalates(IV) // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 6. – P. 4171–4177.
5. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Adonin S.A. Oxochloroselenate(IV) with Incorporated $\{\text{Cl}_2\}$: The Case

of Strong Cl...Cl Halogen Bonding // Chem. – A Eur. J. – 2021. – Vol. 27. – № 36. – P. 9292–9294.

6. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Kolesov B.A., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Adonin S.A. Dichlorine-containing chlorobismuthate(III) supramolecular hybrid: structure and experimental studies of stability // CrystEngComm. – 2022. – Vol. 24. – № 17. – P. 3150–3152.

7. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A., Sokolov M.N., Adonin S.A. Supramolecular Diiodine-Bromostannate(IV) Complexes: Narrow Bandgap Semiconductors // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 12. – 3859.

8. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Bromine-rich tin(IV) halide complexes: Experimental and theoretical examination of Br...Br noncovalent interactions in crystalline state // Polyhedron. – 2022. – Vol. 222. – 115912.

9. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Sokolov M.N., Adonin S.A. Iodobismuthate(III) complex with coordinated triiodide ligand and 3D supramolecular structure // Mendeleev Commun. – 2022. – Vol. 32. – № 6. – P. 786–788.

10. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A., Sokolov M.N., Adonin S.A. One-Dimensional Iodoantimonate(III) and Iodobismuthate(III) Supramolecular Hybrids with Diiodine: Structural Features, Stability and Optical Properties // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 23. – 8487.

11. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A., Komarov V.Y., Sokolov M.N., Adonin S.A. Trimethylammonium Sn(IV) and Pb(IV) Chlorometalate Complexes with Incorporated Dichlorine // Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – № 1. – 25.

12. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Sokolov M.N., Novikov A.S., Adonin S.A. Polymeric polyiodo-chlorotellurates(IV): new supramolecular hybrids in halometalate chemistry // CrystEngComm. – 2024. – Vol. 26. – № 14. – P. 2018–2024.

13. Коробейников Н.А. «Полииодидные комплексы висмута: синтез и физико-химические свойства» // 58-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2020, 10-13 сентября 2020 г. – Новосибирск, 2020, с. 66.

14. Коробейников Н.А. «Полигалогенидные комплексы Bi(III): синтез и структурные особенности» // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», 10-27 ноября 2020 г. – Москва, 2020.

15. Коробейников Н.А. «Структурное разнообразие полигалогенидных комплексов постпереходных элементов» // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 6-9 апреля 2021 г. – Москва, 2021, с. 36.

16. Коробейников Н.А. «Полигалогенидные соединения Sn(IV): синтез и физические свойства» // 59-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2021, 12-23 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021, с. 68.

17. Коробейников Н.А. «Синтез, строение и физико-химические свойства полигалогенидных соединений олова(IV)» // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 3-8 октября 2021 г. – Туапсе, 2021, с. 184.

18. Коробейников Н.А. «Синтез, строение и физико-химические свойства полигалогенидных соединений олова(IV)» // XXIX Международная научная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», 11-22 апреля 2022 г. – Москва, 2022.

19. Коробейников Н.А. «Синтез, структура и свойства полигалогенидных соединений р-элементов» // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 16-19 мая 2022 г. – Томск, 2022, с. 91.

20. Н.А. Коробейников, А.Н. Усольцев «Изучение природы нековалентных взаимодействий в полигалогенметаллатах методом спектроскопии комбинационного рассеяния» // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 18-23 сентября 2022 г. – Туапсе, 2022, с. 152.

21. Коробейников Н.А. «Новые полииодидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III): синтез и физико-химические свойства» // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, 27-30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022, с. 70.

22. Коробейников Н.А. «Изучение нековалентных взаимодействий в полигалогенидных соединениях р-элементов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния» // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 15-19 мая 2022 г. – Томск, 2023, Т. 1, с. 91.

23. Коробейников Н.А. «Анализ нековалентных взаимодействий в полигалогенидных соединениях р-элементов при помощи КР-спектроскопии и дифракционных методов» // II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении, 25-27 октября 2023 г. – Новосибирск, 2023.

24. Коробейников Н.А. «Полиiodo-хлорометаллаты Bi и Sb: синтез и свойства нового класса полигалогенидных соединений» // XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 20-24 мая 2024 г. – Томск, 2023, Т. 1, с. 70.

Благодарности

В первую очередь, автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Усольцеву А.Н., д.х.н. Адонину С.А. и д.х.н. Соколову М.Н. за неоценимую помощь в постановке цели и задач исследования, обсуждении полученных результатов и за чуткое научное руководство.

Автор выражает благодарность всем соавторам за плодотворное сотрудничество и за помощь в проведении экспериментов по характеристике полученных соединений: д.х.н. Адонину С.А., к.х.н. Самсоненко Д.Г., д.х.н. Абрамову П.А., к.х.н. Комарову В.Ю., к.х.н. Сухих Т.С. и всему коллективу ЦКП ИНХ СО РАН за помощь в проведении РСА; к.х.н. Королькову И.В. (ИНХ СО РАН) – за помощь в проведении РФА; д.х.н. Колесову Б.А. (ИНХ СО РАН) – за помощь в записи спектров комбинационного рассеяния; к.х.н. Плюснину П.Е. (ИНХ СО РАН) – за помощь в проведении ТГА; Шаяпову В.Р. (ИНХ СО РАН) – за запись спектров диффузного отражения и расчет значений ШЗЗ; Новикову А.С. (СПбГУ, РУДН) – за квантовохимические расчёты.

Автор благодарит коллектив лаборатории синтеза комплексных соединений за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов.

КОРОБЕЙНИКОВ Никита Алексеевич

**ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
14, 15, 16 ГРУПП: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.10.2024

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 158

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090