

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

На правах рукописи

КОРОБЕЙНИКОВ Никита Алексеевич

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

1.4.1 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Усольцев Андрей Николаевич

Новосибирск, 2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
1. Литературный обзор	12
1.1. ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ	12
1.1.1. История появления термина.....	12
1.1.2. Появление термина «галогенная связь»	14
1.1.3. Особенности галогенной связи	17
1.1.4. Типы нековалентных контактов с участием атомов галогенов	18
1.1.5. Некоторые методы физико-химического анализа ГС	19
1.1.5.1. Рентгеновские методы исследования	19
1.1.5.2. ИК- и КР-спектроскопия	21
1.1.6. Применения галогенной связи	22
1.1.6.1. Хранение и разделение веществ	23
1.1.6.2. Каталитические системы.....	26
1.1.6.3. Люминесцентные материалы	28
1.1.6.4. Фотовольтаические элементы.....	31
1.2. ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	32
1.2.1. Полигалогениды висмута	34
1.2.2. Полигалогениды сурьмы	43
1.2.3. Полигалогениды селена	48
1.2.4. Полигалогениды олова	50
1.2.5. Полигалогениды теллура.....	53
2. Экспериментальная часть	66
2.1. СИНТЕЗ ПОЛИИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) И СУРЬМЫ(III)	68
2.2. СИНТЕЗ ПОЛИИОДО-БРОМОСТАНАТОВ	70
2.3. СИНТЕЗ ПОЛИБРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV)	71
2.4. СИНТЕЗ ПОЛИБРОМО-ХЛОРОВИСМУТАТА	72
2.5. СИНТЕЗ ПОЛИХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	72
2.6. СИНТЕЗ ПОЛИИОДО-ХЛОРОМЕТАЛЛАТОВ ТЕЛЛУРА(IV).....	74
3. Результаты и их обсуждение	75
3.1. ПОЛИИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) И СУРЬМЫ(III)	75
3.1.1. Особенности методологии синтеза полииодометаллатов.....	75

3.1.2.	Структурная характеристика полученных полииодидов.....	76
3.1.3.	Характеризация состава и свойств полииодидов	80
3.2.	Полиiodo-бромостаннаты(IV)	88
3.2.1.	Структурная характеристика полученных соединений.....	88
3.2.2.	Характеризация состава и свойств соединений олова	89
3.3.	Полибромидные комплексы олова(IV).....	93
3.3.1.	Структурная характеристика полученных соединений.....	93
3.3.2.	Характеризация состава и свойств полибромидов олова(IV).....	96
1.3.	Полибромo-хлоровисмутат	99
3.4.	Полихлорометаллаты.....	102
3.4.1.	Структурная характеристика полученных соединений.....	102
3.4.2.	Характеризация состава и свойств полихлорометаллатов.....	105
3.5.	Полиiodo-хлоротеллулаты(IV)	111
3.5.1.	Структурная характеристика полученных соединений.....	111
3.5.2.	Характеризация состава и свойств полиiodo-хлоротеллулатов.....	113
4.	Заключение	117
5.	Основные результаты и выводы	118
6.	Благодарности	119
7.	Список литературы.....	120
8.	Приложение.....	139

Список сокращений и условных обозначений

КПД – коэффициент полезного действия

ГС – галогенная связь

ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии

КСБД – Кембриджская структурная база данных

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

ТГА – термогравиметрический анализ

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВС – водородная связь

МОКП – металл-органический координационный полимер

ПГС – пространственная группа симметрии

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

QТАИМ – quantum theory of atoms in molecules, квантовая теория атомов в молекуле

Cat – cation, катион

ТМА – катион тетраметиламмония, Me_4N^+

ЧАС – четвертичное аммониевое соединение

Me – метил

Et – этил

n-Pr – н-пропил

n-Bu – н-бутил

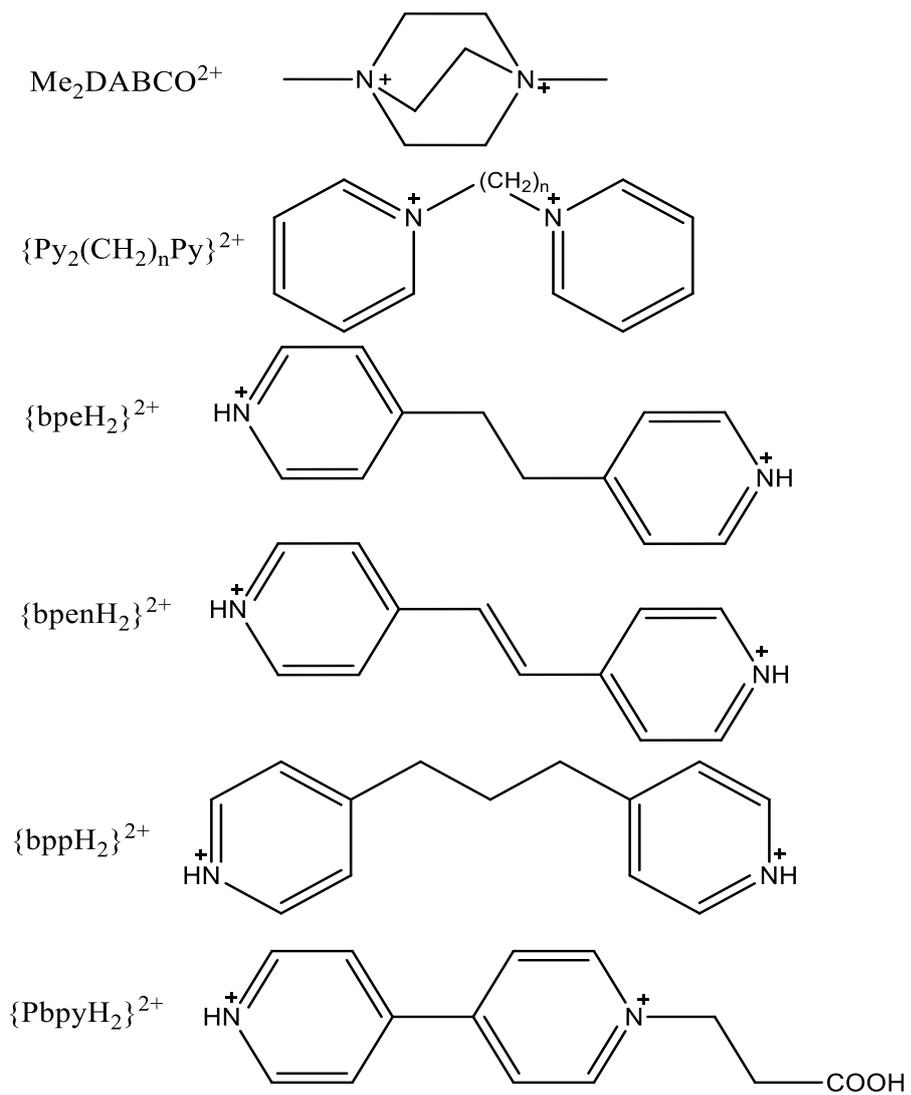
Ph – фенил

Pu – пиридин

DMAP – 4-диметиламинопиридин

PDA – пара-фенилендиаммоний, $[\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^{2+}$

Spiro.OMeTAD – 2,2',7,7'-тетракис[N, N-Ди(4-Метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен



Структуры ряда катионов, представленных в литературном обзоре диссертационной работы

Введение

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 Vi(III) [1], так и рядом физических свойств, интересных с точки зрения потенциального применения, в числе которых люминесцентные [2–8] и фотокаталитические [9–11]. Особенно интенсивно исследуются фотовольтаические свойства соединений Pb(II) так называемого перовскитного типа [12–17]. 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 [18–20]. 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) [22–25], сурьмы [26–29] и висмута(III) [30–33].

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 $[\text{M}_a\text{X}_b]^n$. 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 [34]. 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 [35]. Первые представители данного класса соединений были получены сравнительно недавно, в 70-е годы прошлого столетия [36–38]. С точки зрения функциональных применений данные соединения могут рассматриваться на роль компонентов солнечных батарей, для соединений теллура(IV) и сурьмы такие исследования уже проведены [39,40]. 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 [41]. 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 [38,42], данная область химии галогенидных соединений исследована крайне неравномерно. Представлен ряд систематических работ, описывающих получение серии полигалогенидных соединений висмута(III) [43–50], соединений сурьмы(III) [39,51–55] и теллура(IV) [56–59]. 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 [35]. Все вышеприведенные факты подчёркивают особый 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) [60]. 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) [61]. Помимо прочего, мы обратились к полигалогенидным соединениям металлов, содержащим в структуре молекулы хлора. Как оказалось, химия полихлорометаллатов представлена только одним структурно охарактеризованным полихлоридом палладия [62].

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 [59,63].

Цели и задачи работы:

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**:

- разработка и оптимизация методик синтеза полигалогенидных соединений данных элементов;
- определение структуры полученных соединений методом РСА, анализ структурных особенностей и нековалентных взаимодействий;
- 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 полибromo-бромостаннатов(IV), 1 полибromo-хлоровисмутат(III), 5 полииодо-хлоротеллулатов(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-бромостаннатов(IV) и полибromo-бромостаннатов(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 высокая термическая стабильность соединений с тетраметиламмонийным катионом вне зависимости от структурного типа.

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

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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза полииодидных соединений висмута(III) и сурьмы(III), полииодобромостаннатов(IV), полибромидов олова(IV), полибромом-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 комбинационного рассеяния (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 РСА). Решение и уточнение данных РСА 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.).

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.

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».

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.

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 РФФИ №18-73-10040 и №23-73-10054. Работа была отмечена премией мэрии города Новосибирска в сфере науки и инноваций в 2023 году.

1. Литературный обзор

1.1. Галогенная связь: определение и потенциальные применения

Поскольку особенности нековалентных контактов в полигалогенметаллатах как правило описываются с точки зрения концепции галогенной связи (ГС), необходимо дать краткий обзор этому феномену супрамолекулярной химии.

1.1.1. История появления термина

Более чем два века назад, в 1814 году французский химик Ж.Ж. Колин наблюдал формирование жидкости с металлическим блеском при взаимодействии иода и газообразного аммиака. Около пятидесяти лет спустя Федерик Гартти установил состав данного аддукта $I_2 \cdots NH_3$ [64]. После открытия Колина, французские химики Пеллетье и Кавенту получили трийодидную соль алкалоида стрихнина [65]. Формирование аниона $(I_3)^-$ при взаимодействии иодидного аниона и иода уже в XIX веке связывали со значительным ростом растворимости иода в различных растворителях. В 1870 году Йоргенсен опубликовал систематическое описание трийодидов алкалоидов [66]. В 1883 году Руссопулос [67] продемонстрировал формирование комплексов хинолина с хлороформом и иодоформом.

Давно известно, что при растворении кристаллического иода в различных органических растворителях цвета получаемых растворов различаются: фиолетовый в случае алифатических углеводородов и красно-коричневый с ацетоном, бензолом, спиртами, аминами и эфирами [68]. Бенеси и Хильдебранд исследовали при помощи спектрофотометрии растворы иода в ароматических растворителях, описывая наблюдаемые эффекты как случай донорно-акцепторного взаимодействия [69,70]. Перенос заряда на атомы галогена осуществляется во всех случаях, в том числе для наиболее слабых доноров электронной плотности, что и обуславливает изменение цвета.

Настоящим прорывом для развития понимания ГС стало открытие рентгеновской дифракции и развитие возможностей рентгеноструктурного анализа. В 1954 году О. Хассель впервые исследовал при помощи рентгеновской дифракции продукты взаимодействия диоксана и брома [71]. В данных соединениях присутствовали достаточно короткие контакты $Br \cdots O$ (2.71 Å), формирующие зигзагообразные цепи (Рис. 1). Длина ковалентных связей в молекуле Br_2 увеличена (2.31 против 2.28 Å в твёрдом Br_2). В дальнейших работах было дано более подробное объяснение данного феномена [72,73]. На основании полученных данных был сделан вывод, что атомы галогенов взаимодействуют с неподеленными электронными парами на атомах кислорода. Пять лет спустя всё тем же Хасселем был структурно охарактеризован изоструктурный аналог данного соединения с хлором [74]. В 1969 году О. Хассель был удостоен Нобелевской премии по

химии за вклад в развитие конформационной теории, однако его Нобелевская лекция была посвящена межатомным взаимодействиям с переносом заряда.

Стоит отметить, что π -система также способна выступать в качестве донора электронной плотности и акцептора ГС. В середине XX века Малликен изучал при помощи спектрофотометрии растворы дигалогенов в органических растворителях [75]. В 1966 году Малликен также получил Нобелевскую премию за фундаментальные исследования природы химических связей и развитие метода молекулярных орбиталей. Позже группой во главе с Хасселем в 1958 году [76] была установлена структура аддукта брома с бензолом (Рис. 1). Можно также отметить формирование полимерных цепочек с расстояниями $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ около 3.36 Å.

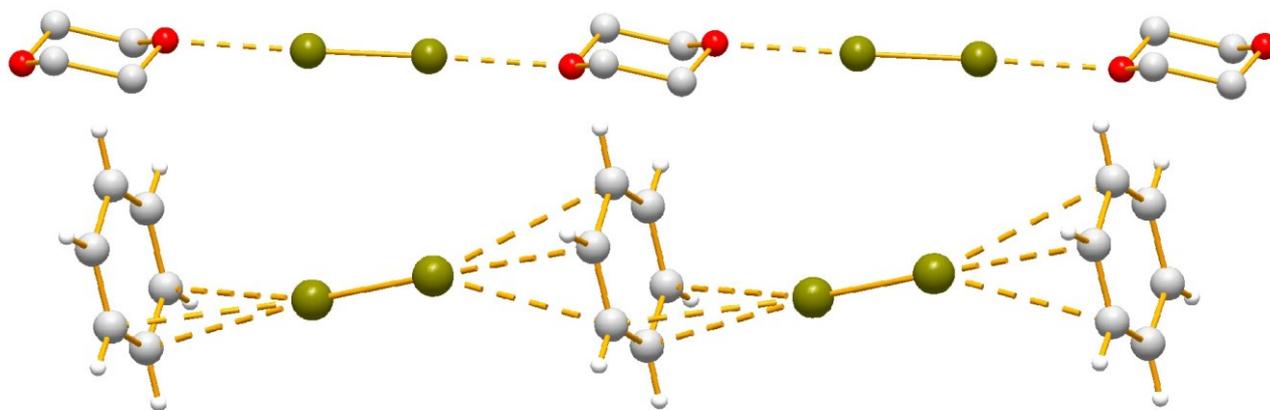


Рис. 1. Контакты в соединении брома с диоксаном (*сверху*), контакты в соединении брома с бензолом (*снизу*). Здесь и далее нековалентные контакты с участием атомов галогенов будут обозначаться пунктирной линией. Атомы брома - желто-зелёные, кислорода – красные, углерода – серые, водорода – белые.

Один из первых обзоров посвященных соединениям, сформированным супрамолекулярными контактами с участием атомов галогенов, был опубликован Бентом в 1968 году [77]. В ней рассматриваются обширные серии полученных аддуктов самых разных классов, охарактеризованные методом РСА. Автор отмечает ключевые характеристики взаимодействий – высокую направленность и необычно короткие межатомные расстояния меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов в практически всех охарактеризованных контактах.

Легон и соавторы впервые систематически проанализировали аддукты с ГС в газовой фазе при помощи микроволновой спектроскопии [78,79]. Геометрические характеристики и распределение зарядов в данных комплексах схожи с взаимодействиями в конденсированных фазах. Иными словами, в данных аддуктах варьирование растворителя и кристаллической упаковки фактически не влияет на основные особенности ГС.

Направленность ГС давно была предметом интереса исследователей, однако теоретическое обоснование механизма формирования стало доступно лишь с развитием

расчётных методов. Галогены являются элементами с высокой электроотрицательностью, и их способность выступать в качестве электрофилов достаточно неочевидна [80]. Расчетные работы, имеющие важное значение для понимания распределения электронной плотности на атомах галогенов, появились в 1990-е годы [81–83]. В 2007 году Политцер и Мюррей [84] предложили способ описания анизотропного распределения электронной плотности на атомах галогенов. Область положительного электростатического потенциала на атоме галогена – т.н. σ -дырка [84] – способна взаимодействовать с областью отрицательного электростатического потенциала на акцепторе ГС (доноре электронной плотности). На Рис. 2 приведен пример распределения электронной плотности на анионе $[\text{ICl}_4]^-$ [85]. В данном случае атом иода может выступать как донор ГС, однако не очень ярко выраженный. На атомах хлора электронный потенциал также распределен анизотропно.

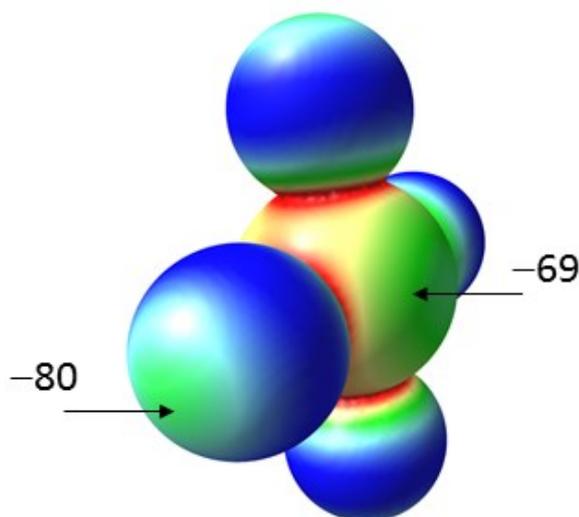


Рис. 2. Распределение молекулярного электростатического потенциала в оптимизированном анионе $[\text{ICl}_4]^-$ в работе [85]. Значения потенциала на атомах иода и хлора даны в килокалориях/моль.

1.1.2. Появление термина «галогенная связь»

Постепенное накопление данных по ГС рано или поздно должно было привести к формированию определённой терминологии. Спустя два века с первой работы Колина множество теоретических и практических исследований, дававших информацию для размышления, оставались достаточно разобщёнными. В одной из первых обзорных статей (Бент, 1968 год) приводится около двадцати фраз и терминов, которыми описываются контакты с участием галогенов как электрофильных частиц. Ряд из них описывают взаимодействия как характеристику молекул, которые были взяты изначально, другие указывают на особенности взаимодействий – направленность, формирование формальных зарядов на взаимодействующих атомах. Тем не менее, столь высокое разнообразие терминов говорит о крайней разобщённости пониманий, поскольку они формировались исходя из различных соображений и взглядов.

Достаточно трудно проследить, когда именно был предложен сам термин «галогенная связь». Скорее всего, первым его упоминанием была статья Зингаро и Хеджса, посвященная взаимодействию галогенов с фосфиноксидами и фосфинсульфидами. Кроме того, в данной работе было указано, что галогены ведут себя как электрофилы аналогично водороду в водородной связи. Следующее упоминание данного термина звучит в работе 1976 года, посвященной изучению взаимодействия хлоро- и бромформа с электронодонорными диоктильными эфирами [86]. В 1983 году термин «halogen bonding» можно встретить в главе книги, посвященной межмолекулярным взаимодействиям с участием галогенированной органики [87].

В 2006 году Глейзер и соавторы предложили использовать данный термин для описания любого нековалентного взаимодействия с участием атомов галогенов, вне зависимости от того, выступает ли он электрофильной или нуклеофильной частицей [88]. Подобный подход, однако, может привести к трудностям с однозначным применением данного термина. Взаимодействия галогенов как нуклеофилов с положительно заряженными атомами водорода стоит называть водородными связями, а не галогенными.

В 2009 году стартовал проект ИЮПАК, целью которого было ясно определить взаимодействия с участием атомов галогенов как электрофильных частиц. Рекомендация ИЮПАК, однозначно дающая определение ГС, была выпущена чуть более десяти лет назад, в 2013 году [34] в рамках проекта категоризации ГС и других нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов. Само определение гласит, что «ГС возникает, когда есть доказательство связывающего взаимодействия между электрофильной областью атома галогена в молекулярном фрагменте с нуклеофильной областью на другом или на том же самом молекулярном фрагменте». Как правило ГС обозначается тремя точками: $R-X \cdots Y$. Фрагмент $R-X$ является донором галогенной связи, где X – ковалентно связанный с группой R атом галогена с электрофильной областью на нём. В ряде случаев, например в солях иодония [89–91] (Рис. 3), X может быть связан двумя или более ковалентными связями и способен формировать два или более нековалентных контакта. Y – акцептор галогенной связи имеющий как минимум один нуклеофильный центр. Данная терминология может быть несколько неочевидна, поскольку донор ГС является акцептором электронной плотности, а акцептор ГС, в свою очередь, донирует электронную плотность.

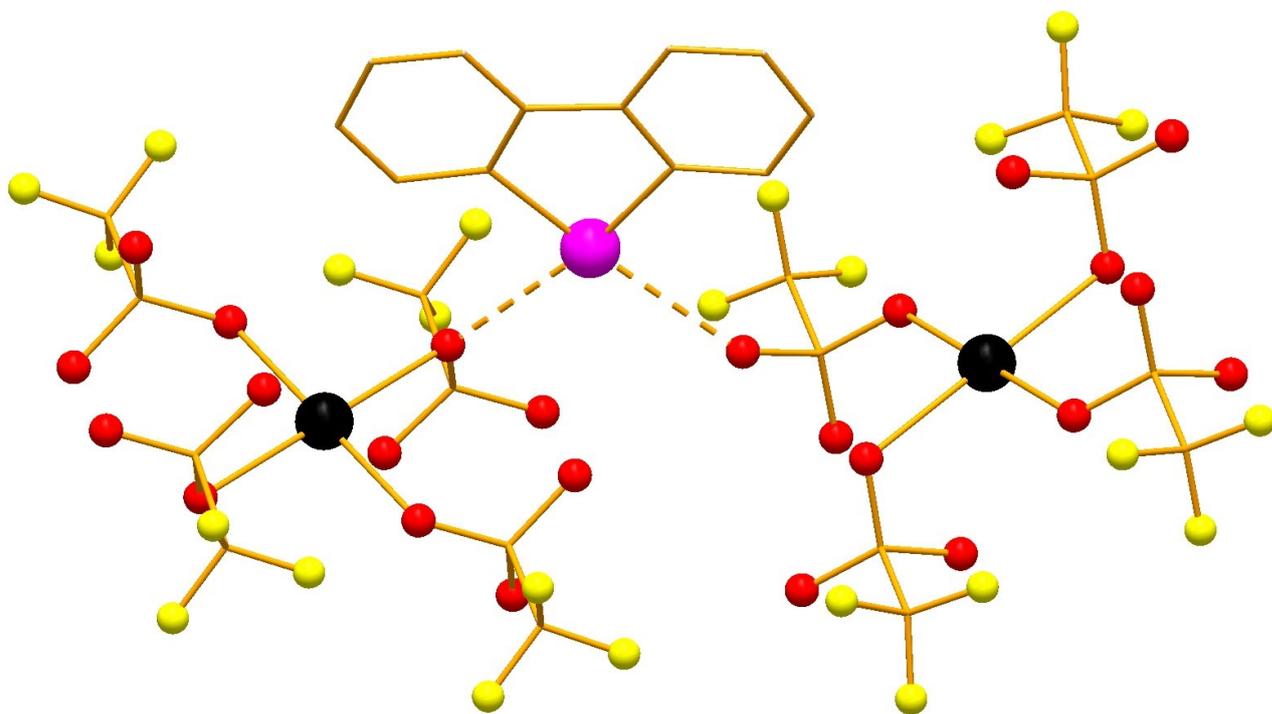


Рис. 3. Структура комплекса $[C_{12}H_8I]_3[Ag(OTf)_4]$ с квадратным координационным окружением атома серебра(I), стабилизированным ГС с катионом трис-дибензоилиодония [89]. Атомы фтора желтые, серебра – чёрные, атом иода – пурпурный.

Доказательство наличия ГС может быть как экспериментальным, так и теоретическим, или их комбинацией. Ниже представлены отличительные особенности ГС. Чем большему числу характеристик соответствует анализируемый контакт, тем выше вероятность того, что мы имеем дело с настоящей ГС.

1. Межатомное расстояние между донорным атомом **X** и соответствующим нуклеофилом **Y** как правило меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов контактирующих атомов. В данной диссертационной работе будут использоваться радиусы из работы 2009 года [92], которая дополняет более старую работу Бонди 1964 года [93]. В ряде работ, посвященных изучению объектов с ГС [94,95], используются радиусы Роуланда [96], которые несколько больше, но рассчитаны для ограниченного числа элементов главных групп.
2. Длина ковалентной связи во фрагменте **R-X** обычно увеличивается по сравнению с фрагментом, не связанным ГС.
3. Угол **R-X...Y** близок к 180° , то есть акцептор ГС **Y** формирует контакт на продолжении ковалентной связи **R-X**.
4. Сила ГС уменьшается при увеличении электроотрицательности атома **X** и уменьшении электроноакцепторной силы заместителя **R**. Это находит отражение в стабильности получаемых полигалогенидов – число примеров с участием молекул Cl_2 невелико.

5. Вклад электростатического взаимодействия в формирования ГС максимален, однако поляризация, перенос заряда и дисперсионные силы также играют важную роль. Относительный вклад этих сил может меняться от одного случая к другому.
6. В инфракрасных и КР-спектрах полосы, соответствующие колебаниям групп **R-X** и **Y** заметно изменяются при формировании контакта, что открывает возможности для изучения ГС в объектах, для которых нет возможности подготовить монокристаллы для исследования методом РСА. Также в спектрах могут появляться новые колебательные моды, связанные с появлением контакта **X...Y**.
7. В УФ-видимом спектре полосы донора ГС смещаются в коротковолновую область. Также могут появляться новые полосы поглощения, что было продемонстрировано Бенеси и Хильдебрантом ещё в конце 40-х годов XX века [69,70].
8. В спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) при формировании ГС изменяются значения химического сдвига для донора и акцептора ГС, что можно наблюдать как в растворе, так и в твёрдом ЯМР на различных ядрах. Кроме того, из ЯМР спектров можно рассчитать различные термодинамические параметры. Данный факт продемонстрирован в ряде работ, как прошлого века [97–99], так и достаточно современных [100–105].

Стоит подробнее остановиться на некоторых ключевых моментах галогенной связи.

1.1.3. Особенности галогенной связи

Направленность. ГС – взаимодействие с гораздо более ярко выраженной направленностью, больше, чем для водородной связи (ВС). Эта особенность связана с расположением σ -дырки на продолжении ковалентной (одной или нескольких) связи **R-X**. Угол **R-X...Y** стремится к 180° , что показывает статистика КСБД [80].

Способность к настройке. Донорная способность уменьшается в ряду $I > Br > Cl > F$, поскольку с ростом поляризуемости (и понижением электроотрицательности) атома увеличивается положительный потенциал на σ -дырке. Ключевым фактором регуляции силы ГС является структурная модификация функциональных групп, ковалентно связанных с атомами галогенов. Введение электроноакцепторной группы приводит к увеличению положительного потенциала на атоме галогена и более сильной ГС. Классическим донором ГС являются моногалогенперфторбензолы, нашедшие своё применение в дизайне супрамолекулярных систем с ГС [106–109].

Гидрофобность. Атомы иода и брома, типичные доноры ГС, заметно менее гидрофильны, нежели функциональные группы – доноры ВС (гидроксильная или различные группы со связями N-H). С определенной долей уверенности, ГС можно рассматривать как гидрофобный аналог ВС. Например, 1,2-диодотетрафторэтан и иодоперфторбензол нерастворимы в воде, в то время как

фенол хорошо растворим, а этиленгликоль смешивается с водой в любых отношениях. Подобная противоположность этих двух взаимодействий позволяет их целенаправленно комбинировать для достижения необходимых свойств. В частности, поглощение лекарственного средства и доставка его до необходимой ткани требует от действующего вещества липофильности для проникновения через липидную мембрану. С этой целью в действующее вещество зачастую вводят атомы галогенов. С другой стороны, для препарата требуется растворимость в воде, что обуславливает наличие гидроксильных и иных гидрофильных заместителей.

Размеры донорных атомов. Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов галогенов (1.47, 1.75, 1.85 и 1.98 Å для фтора, хлора, брома и иода соответственно [93]) значительно больше такового для водорода (1.2 Å), что накладывает определенные ограничения на проведение аналогии между ГС и ВС. Галогенная связь более чувствительна к стерическим напряжениям, нежели ВС, что отражается на геометрии, и, как следствие, свойствах получаемых супрамолекулярных соединений.

1.1.4. Типы нековалентных контактов с участием атомов галогенов

Возможность формирования контактов между атомами галогенов двух геометрически различных типов была отмечена Сакураи и соавторами ещё в 1963 году в кристаллической структуре 2,5-дихлороанилина [110]. В дальнейших работах [111] была предложена классификация, которая сегодня является общепринятой. В зависимости от геометрии нековалентные контакты с участием галогенов делятся на **тип I** (примерно равные углы θ_1 и θ_2) и **тип II** ($\theta_1 \approx 180^\circ$, $\theta_2 \approx 90^\circ$). Графическое отображение данных типов приведено на Рис. 4. В дальнейшем **тип I** был дополнительно разделен на *цис*- и *транс*-взаимодействия в зависимости от относительного расположения функциональных групп **R** [112]. С химической точки зрения данные контакты заметно различаются: взаимодействия **типа I** происходят исходя из требований плотнейшей упаковки молекулярных фрагментов, и согласно определению ИЮПАК, считаются ГС не могут. Контакты **типа II** возникают из-за взаимодействия между электрофильной областью на атоме галогена и нуклеофильной областью на ином атоме, именно эти контакты соответствуют определению ГС, данному ИЮПАК. В работе 2014 года, посвященной анализу нековалентных взаимодействий, представленных в структурах КСБД, отдельно выделяют небольшой раздел контактов **квази-типа I** с разницей углов θ_1 и θ_2 от 15 до 30° [113]. Наиболее короткие контакты, на расстояниях значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов, в основном соответствуют контактам первого типа, в то время как подлинная ГС чаще встречается на пределе суммы радиусов. Это можно объяснить в целом электростатической природой ГС, а также её высокой направленностью. С ростом поляризуемости атомов галогенов (I>Br>Cl) склонность к формированию контактов **типа II** растёт.

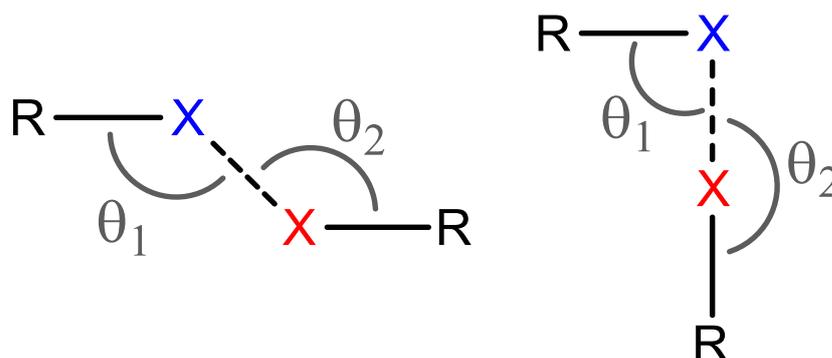


Рис. 4. Схема взаимодействий типа I (*транс*-расположение функциональных групп, *слева*) и типа II (*слева*). R – функциональная группа, с которой ковалентно связаны X – атомы галогенов.

1.1.5. Некоторые методы физико-химического анализа ГС

Поскольку набор методов, применяемых для изучения полигалогенметаллатов в данной работе, ограничен, более подробно остановимся на двух методах, наиболее важных для данного исследования.

1.1.5.1. Рентгеновские методы исследования

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА) позволяет получить конкретную информацию о геометрии молекул и их относительном расположении в кристалле. Данный метод стал ключевым в исследовании структуры соединений с ГС примерно в середине XX века, с момента публикации работ Хасселя [71,76]. В 1990-е годы в работах Метранголо и Реснати [114-118] по изучению иодперфтороалканов метод РСА также был важен.

Для определения длины контакта используются ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов галогенов по Бонди (1.47, 1.75, 1.83, 1.98 Å для фтора, хлора, брома и иода соответственно) [92,93]. Длина ковалентной связи **R-X** также представляет интерес, поскольку при формировании ГС как правило происходит её удлинение. Этот эффект связывают с переносом заряда с неподеленной электронной пары акцептора ГС на разрыхляющую σ -орбиталь донора ГС. Полученные на данный момент рентгеноструктурные данные наряду с иными методами (ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопия) подтверждают рост донорной способности атомов от фтора к иоду.

В обзоре [80] проанализированы наиболее часто используемые доноры и акцепторы ГС. Среди доноров наибольший интерес с учётом специфики диссертационной работы представляют дигалогены (Cl_2 , Br_2 , I_2), формирующие ГС с акцепторами с неподеленной электронной парой или анионами. Анион (I_3)⁻ является одним из наиболее распространенных структурных блоков, представленных в КСБД более чем двумя тысячами структур. Структурно охарактеризованы полииодидные анионы, содержащие до 26 атомов [66]. В зависимости от силы акцептора ГС галогены могут выступать как моно- и бидентатные доноры ГС. В другой серии соединений с

участием интергалогенидов (BrI, ClI) в случае монодентатного взаимодействия в формировании ГС как правило участвует более тяжелый галоген, поскольку он обладает меньшей электроотрицательностью и большей поляризуемостью.

Среди акцепторов ГС наиболее распространены гетероатомы с неподеленной электронной парой, π -системы и анионы. Атомы галогенов в галогенидах металлов MX_n могут выступать в качестве акцепторов ГС. В 2005 Брэммер и соавторы продемонстрировали разницу в между атомами галогенов в органических (со связью C-X) и неорганических (связь M-X') частицах, что может быть использовано для построения различных супрамолекулярных строительных блоков [119]. Для конкретного донора ГС взаимодействие сильнее при более лёгком галогене в MX_n .

Галогенидные анионы формируют особенно большое число соединений с ГС. Топология этих систем задаётся природой катиона и, что более важно, количеством и геометрией молекул, содержащих донор ГС. Благодаря сферическому распределению заряда и высокой нуклеофильности, галогенидные анионы могут формировать несколько ГС. Как правило, их число ограничено двумя или тремя, но в редких случаях возможно формирование восьми ГС с одним отдельно взятым анионом [120] (Рис. 5). Тригалогенидные анионы, включая вышеупомянутый $(\text{I}_3)^-$, можно рассматривать как результат присоединения галогенидного аниона к дигалогену. Эти анионы, в свою очередь, могут сами выступать как акцепторы ГС, что приведёт к формированию более сложных супрамолекулярных систем. Формирование нековалентных контактов с комплексными анионами металлов рассматривается отдельно (см. раздел 2.2).

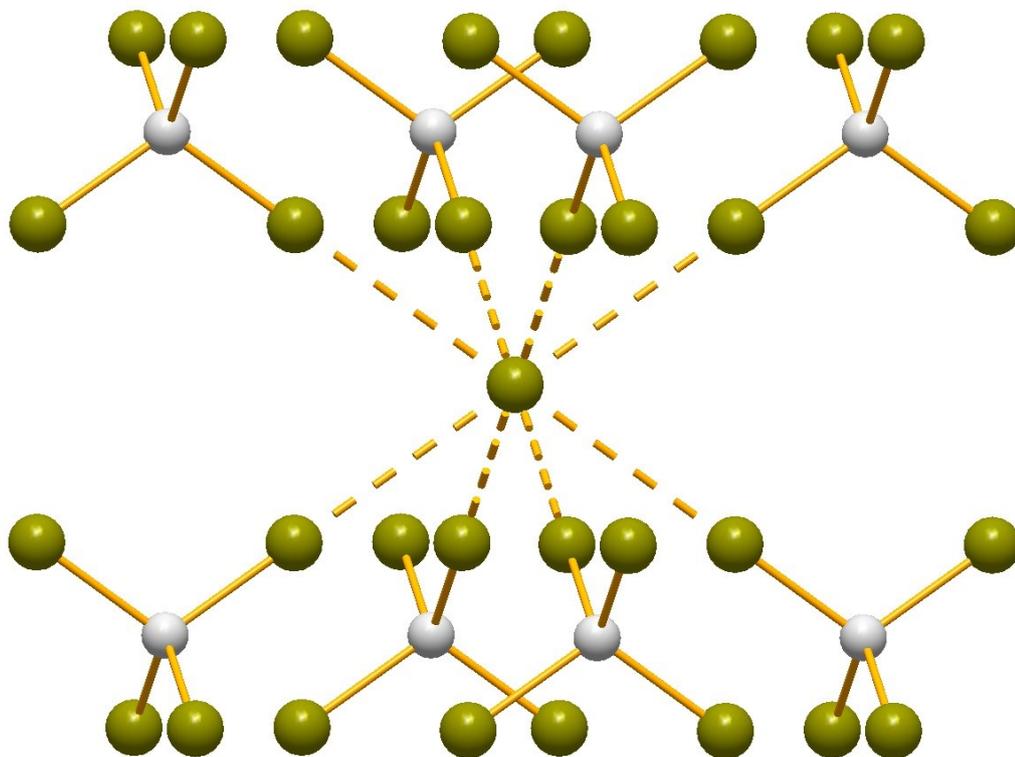


Рис. 5. Контакты в соединении $\text{Me}_4\text{NBr}^*\text{CBR}_4$ [120].

1.1.5.2. ИК- и КР-спектроскопия

Анализ особенностей инфракрасных спектров является одним из самых важных способов изучения ГС наряду с ЯМР и РСА. Поскольку сила нековалентного контакта $X \cdots Y$ в соединениях $R-X \cdots Y-R'$ достаточно мала, целесообразнее сосредоточиться на изучении изменения полос колебаний $R-X$ и $Y-R'$ [121].

Взаимодействия с основными по Льюису атомами и дигалогенами (в том числе с псевдогалогенами) широко изучались с середины прошлого века [80]. Общие особенности были определены уже тогда. Среди них:

- Сходство изменений в соединениях с ГС с соответствующими изменениями в соединениях с водородной связью;
- Появление новых полос в спектрах при формировании ГС вследствие нарушения симметрии распределения заряда.

В работе 1963 года методом ИК-спектроскопии изучались ГС между различными нитрилами и монохлоридом иода(I) (ICl). Сила взаимодействия зависела от индуктивных эффектов заместителей при атоме азота [122]. В работе 1967 года [123] изучался схожий донор ГС – монобромид иода(I), сила контактов с его участием несколько меньше. Эти и многие другие работы позволили отметить ключевую особенность – сдвиг полосы колебаний фрагмента $R-I$ в сторону меньших волновых чисел, а также увеличение интенсивности этой полосы при формировании контакта $R-I \cdots Y$. Данный факт может быть объяснен с точки зрения переноса заряда с акцептора ГС (Y) на атом-донор ГС (атом иода). Силовая константа связи $R-I$ уменьшается, что приводит к смещению полосы колебаний.

Важный ряд работ был сделан П. Метранголо и Дж. Реснати в 1990-е годы [114-118,124,125]. Систематическое изучение комплексов иодперфторалканов и иодперфтораренов методом ИК-спектроскопии подтвердило наблюдения середины XX века, в основном касающиеся смещения в область меньших волновых чисел полос валентных колебаний связей C-F, C-X и C-N. Помимо этого, можно отметить, что в иодперфторалканах с большей длиной цепи наблюдались гораздо менее выраженные смещение полос колебаний за счёт большего удаления дифторметиленовых групп от места формирования ГС.

Другая работа была посвящена анализу влияния изменения температуры на структуру кристаллического иода [126]. Как правило понижение температуры приводит к вымораживанию колебательных состояний, усилению ковалентных связей между атомами и, соответственно, смещению полосы валентных колебаний в спектре КР в сторону больших волновых чисел. Подобная картина наблюдается структуре кристаллической серы S_8 . При охлаждении кристаллического иода от комнатной температуры до 5 К наблюдается иная картина: в спектрах КР полосы колебаний смещаются в сторону меньших волновых чисел. Это объясняется

усилением межмолекулярных взаимодействий – ГС между молекулами иода (Рис. 6) в кристаллической упаковке.

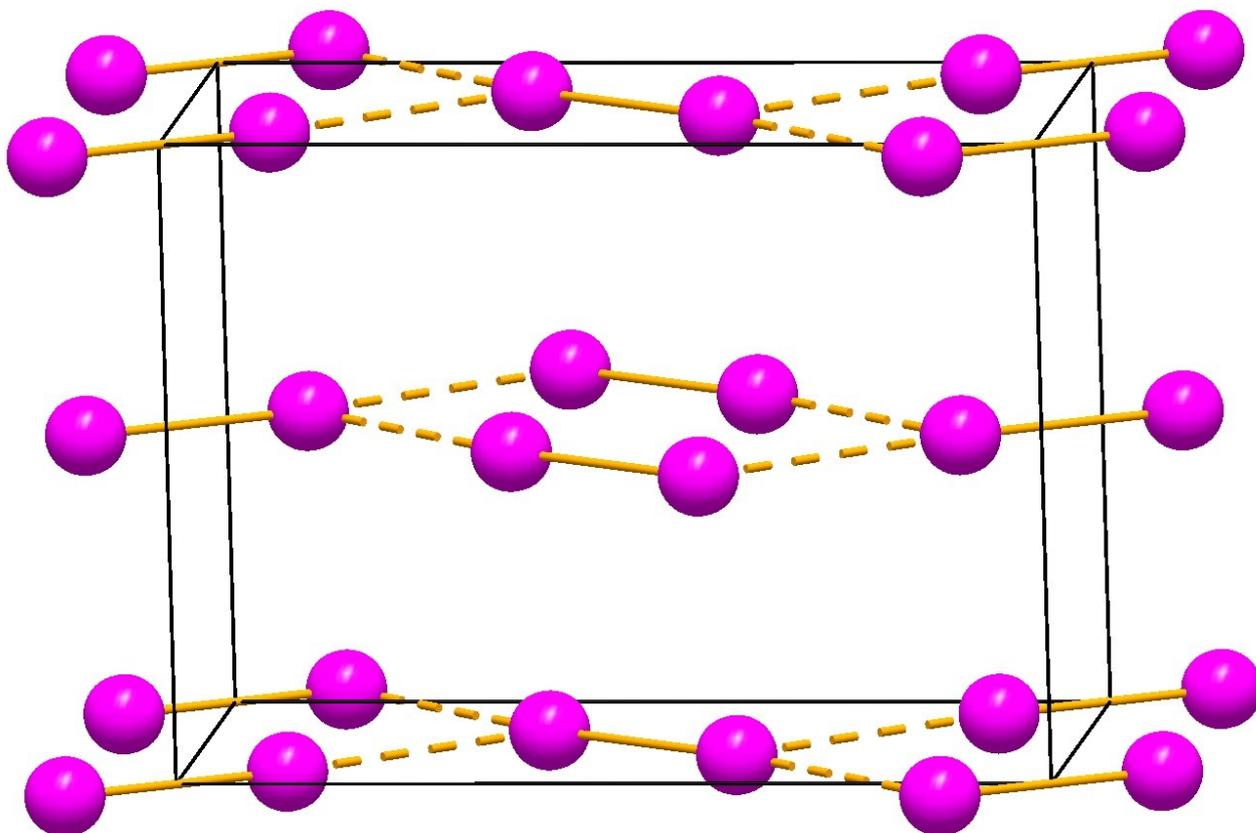


Рис. 6. Кристаллическая упаковка и межмолекулярные ГС в структуре иода.

Спектроскопия комбинационного рассеяния является инструментом, комплементарным ИК-спектроскопии. Особенно хорошо спектроскопия КР помогает наблюдать полосы колебаний, находящиеся в диапазоне от 100 до 500 см^{-1} . В этот диапазон попадают важные в свете изучения полигалогенметаллатов валентные колебания молекул ряда дигалогенов (I_2 – 180 см^{-1} , Br_2 – 293-300 см^{-1} [127]), которые невозможно наблюдать в ИК-спектрах. В работе, посвященной изучению соединений с крупными полихлоридными анионами (Cl_{11}^-), (Cl_{12}^{2-}) и (Cl_{13}^-) [128] КР-спектроскопия успешно дополняет РСА и ЯМР-спектроскопию и позволяет дополнительно подтвердить строение полигалогенидной части. В других случаях возможно зафиксировать изменение (или исчезновение) полосы колебаний молекул дигалогенов при формировании ГС или наличие иных характерных для полигалогенидных анионов полос (например, 110 и 130 см^{-1} для триодидных анионов) [129].

1.1.6. Применения галогенной связи

Появление отдельного термина для характеристики данного взаимодействия значительно повысило и без того высокий интерес исследователей к данной области супрамолекулярной химии. С начала XXI века наблюдается заметный рост числа публикаций (Рис. 7). В данное время

ГС является не только феноменом супрамолекулярной химии, но и важным инструментом направленного изменения свойств и построения супрамолекулярных систем. В следующих разделах будут представлены примеры применения ГС в различных областях химии.

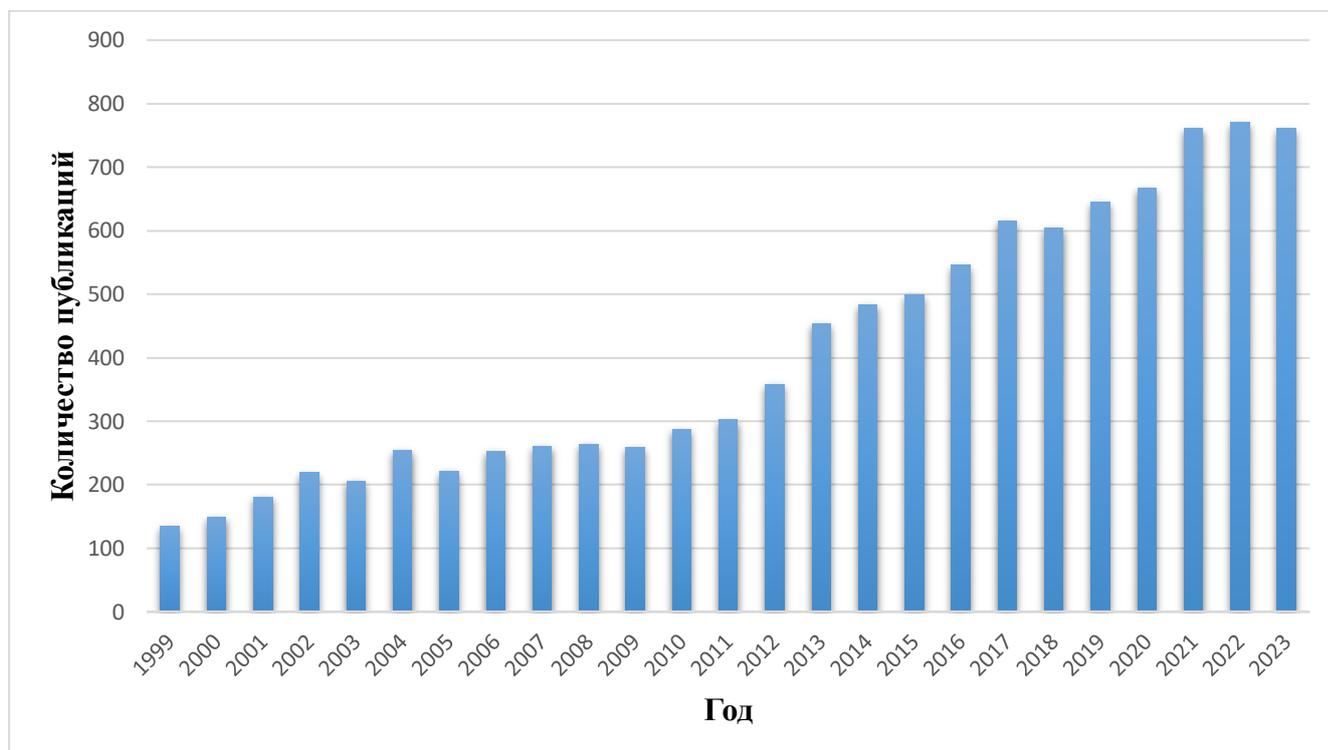


Рис. 7. Число публикаций по запросу «Halogen bond» в базе данных Scopus за последние 25 лет.

1.1.6.1. Хранение и разделение веществ

Полости различных пористых материалов можно использовать для хранения, контролируемого высвобождения и разделения соединений. ГС находит применение в создании материалов для работы с галогенированными органическими соединениями, имеющими важное значение для промышленности. Одна из первых подобных работ 1999 года посвящена разделению рацемической смеси 1,2-дибромгексафторпропана (в данном случае донора ГС) [130]. При его смешивании с бромидной солью алкалоида пахикарпина в хлороформе формировались желтые кристаллы, содержавшие только S-энантиомер. Специфическое разделение достигается за счёт формирования контактов $C-Br \cdots Br^-$ длиной около 3.3 Å, что заметно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов.

В работе 2005 года [131] представлена полимеризация 2,3,5,6-тетрафторо-4-иодостирола (донора ГС) с дивинилбензолом и стиролом (дополнительные кросс-линкеры) в присутствии темплата 4-(диметиламино)пиридина (акцептора ГС). Она привела к получению полимера, способного при помощи ГС связывать с высокой селективностью не только 4-(диметиламино)пиридин, но и менее стерически разветвленный 4-аминопиридин, что может быть использовано для разделения получаемых соединений.

α,ω -диодоперфтороалканы ($I(CF_2)_mI$) являются ключевыми промежуточными продуктами для получения фторированных полимеров. Метод для их разделения был предложен в 2009 году [132]. Было показано, что при взаимодействии диодперфторалканов ($I(CF_2)_mI$) с иодидной солью α,ω -бис(триметиламмоний)алкана $\{((CH_3)_3N^+(CH_2)_nN^+(CH_3)_3)\}(I)_2$ происходит формирование супрамолекулярных соединений с полостями, заполненными молекулами диодперфторалканов при выполнении условия $m = n - 6$. Важную роль в этом играют контакты $I \cdots I$ (Рис. 8). Данный эффект был подтверждён для шести различных алканов с длиной цепи m , равной 2, 4, 6, 8, 10 и 12. Немаловажным фактом является то, что селективное формирование данных соединений возможно не только из смеси растворов (соль аммония растворялась в метаноле, диодперфторалкан – в хлороформе), но и при взаимодействии кристаллических образцов соответствующих иодидов четвертичных аммонийных соединений (ЧАС) с газообразными диодперфторалканами. Поскольку исходные соли не являются пористыми, что следует из их кристаллических структур, происходит заметное перестроение решётки, приводящее к включению галогенированных алканов в структуру.

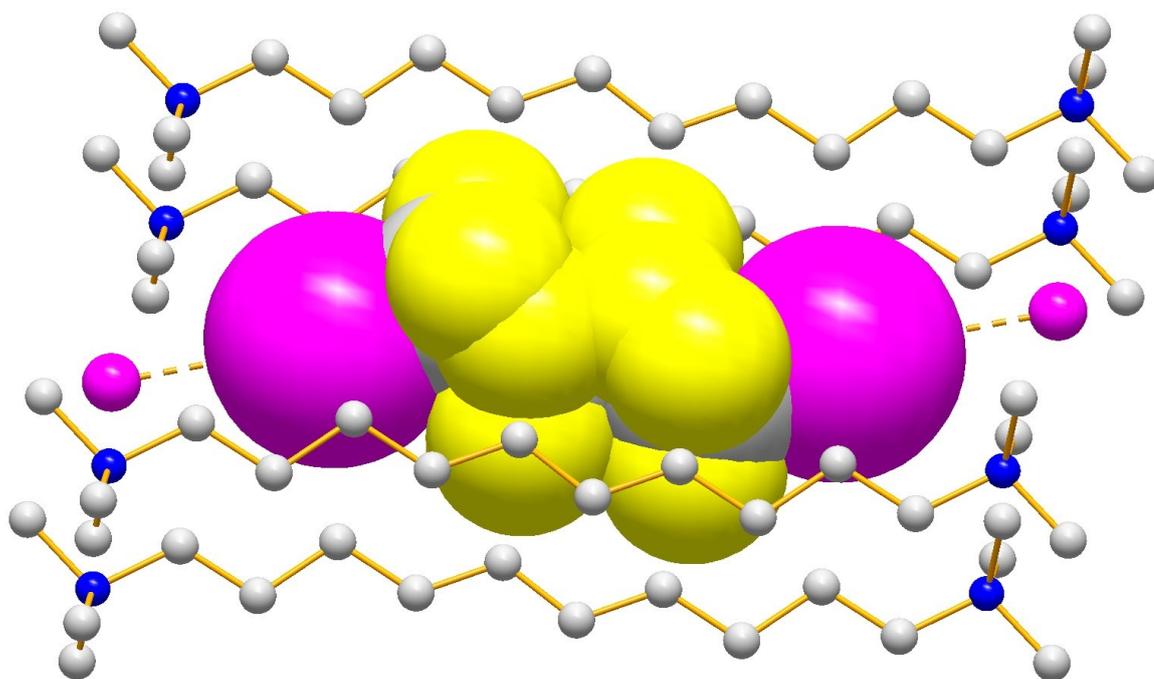


Рис. 8. Фрагмент структуры соединения бис(триметиламмоний)декана с 1,4-диодперфторбутаном с контактами $I \cdots I$ длиной 3.452 Å. Атомы фтора показаны желтым, иода – розовым, азота - синим.

Схожие материалы с на основе галогенидных солей 1,6-бис(триметиламмоний)гексана применялись в работе 2013 года для сорбции иода [133]. При взаимодействии иода с аммонийной солью происходит формирование полигалогенидных солей различного состава, в зависимости от его количества и приложенной температуры (Рис. 9). Сорбция двух эквивалентов иода с формированием солей с анионами состава $(I_2X)^-$ может происходить как в растворе, так и при

смешивании порошков. При их аккуратном нагревании происходит потеря одной молекулы иода и формирование соединений с тетраядерными анионами состава $(I_2X_2)^{2-}$.

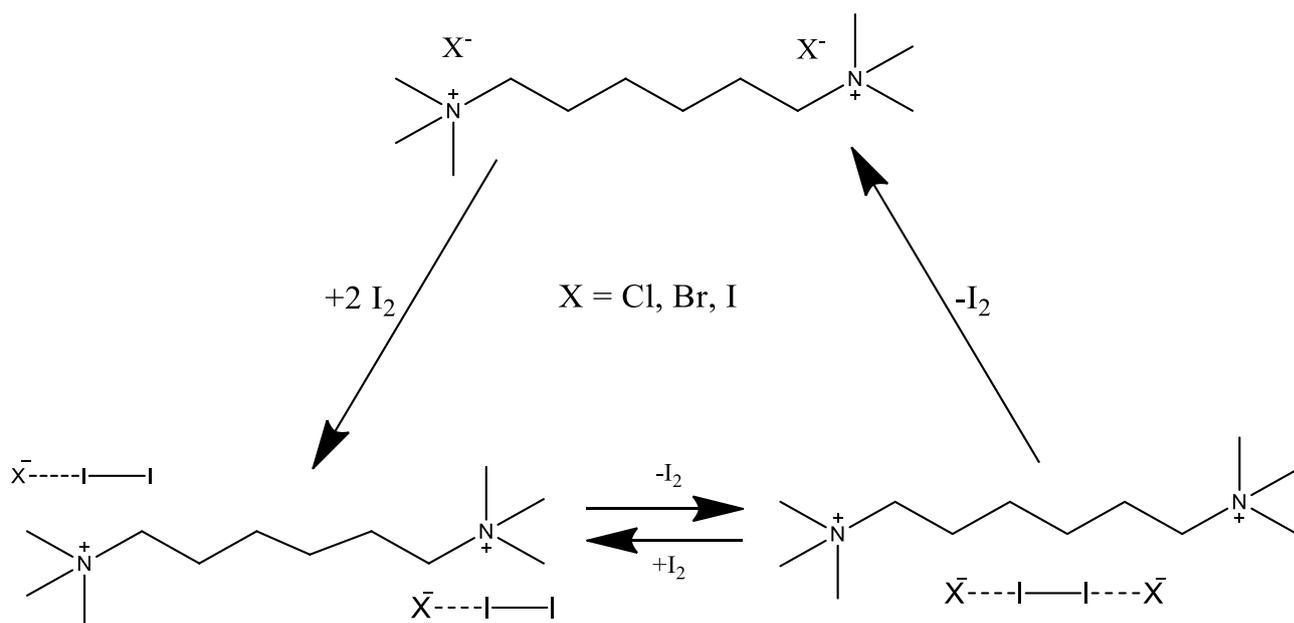


Рис. 9. Схема синтеза полигалогенидных солей 1,6-бис(триметиламмоний)алкана при взаимодействии с иодом в работе [133].

В работе 2019 года исследуется захват иода из пара и различных растворителей за счёт формирования композитного материала на основе ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолий бромид) и металл-органического координационного полимера на основе 2,4,6-трис(4-карбоксифенил)-триазины [134]. Рекордная ёмкость достигается за счёт динамического и обратимого формирования полииодидных анионов за счёт взаимодействия молекул иода с бромидными анионами и дальнейшей стабилизации их в кристаллической упаковке. Вышеперечисленные способы сорбции иода могут быть использованы для очистки от его радиоактивных изотопов в случае ядерных инцидентов.

Целый ряд работ разных авторов посвящен взаимодействию комплексов меди(II) *транс*- $[CuCl_2(3-Xpy)_2]$ ($X = Cl, Br$) [135,136], *транс*- $[CuBr_2(3-BrPy)_2]$ [137] и *транс*- $[CuCl_2(4-ClPy)_2]$ [138] с малыми количествами паров HCl (как сухих, так и с небольшим количеством воды), что приводит к формированию соответствующих солей состава $(Cat)_2[CuX_4]$ ($X = Cl, Br$). Важнейшую роль в изменении координационной сферы в обоих случаях играет перестроение водородных и галогенных связей. В получаемых комплексах формируются новые ГС с геометрией $C-Br \cdots Cl-Cu$ и $C-Br \cdots Br-Cu$ (Рис. 10). Реакции присоединения HCl для всех перечисленных комплексов обратимы. Комплекс меди(II) из работы [136] демонстрирует высокую чувствительность к парам хлороводорода в диапазоне от 200 до 20000 частиц на миллион.

В работе [139] комплекс *транс*-[CuBr₂(3-BrPy)₂] аналогично работам с HCl подвергли воздействию газообразного HBr. Полученная структура соли заметно отличалась от аналогичного хлоридного комплекса меди(II) (3-BrpyH)₂[CuCl₄] (Рис. 10), однако несмотря на это поглощение соответствующего галогеноводорода все так же обратимо.

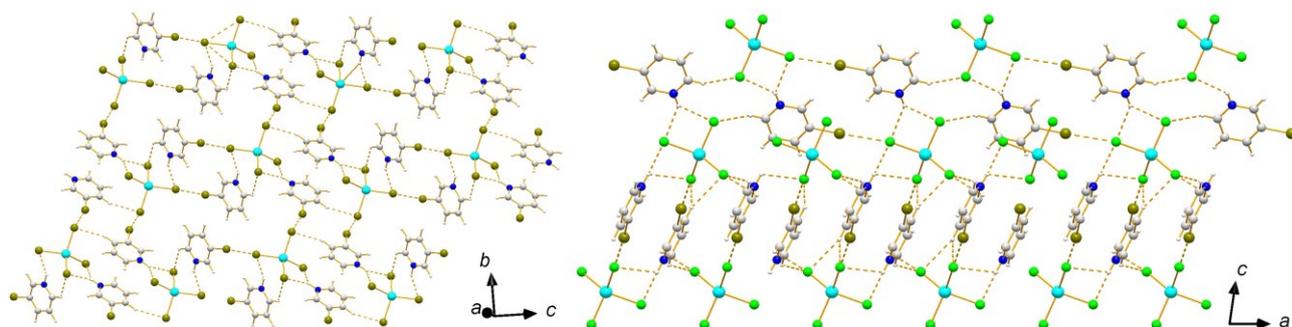


Рис. 10. Водородные и галогенные связи в структурах (3-BrpyH)₂[CuBr₄] (слева) и (3-BrpyH)₂[CuCl₄] (справа) [139]. Атомы хлора зелёного цвета.

1.1.6.2. Каталитические системы

ГС во многом схожа с водородной связью, играющей важную роль в нековалентном органокатализе [140,141]. Однако есть некоторые особенности, которые отличают ГС. Во-первых, более ярко выраженная направленность позволяет создавать полидентатные доноры ГС с большей чувствительностью к различным субстратам [142]. Во-вторых, атомы галогенов, формирующие наиболее сильные ГС, чаще всего связаны с полифторированными органическими фрагментами. Такие доноры ГС более растворимы в неполярных растворителях, в то время как катализаторы на основе ВС как правило лучше растворимы в полярных средах. Таким образом ГС можно рассматривать как гидрофобную альтернативу ВС. Кроме того, замена галогена в доноре ГС, на более легкий (фтор или хлор) или тяжелый (бром или иод) позволяет изменять силу нековалентного взаимодействия и, как следствие, каталитические свойства получаемых систем. На данный момент применению ГС в катализе посвящено несколько обзоров [143–145].

Первые работы, направленные на изучение систем с участием ГС, начали появляться не так давно. В 2008 году было представлено восстановление 2-фенилхинолина эфиром Ганча (производным 1,4-дигидропиридина), катализируемое различными галогенперфторалканами при комнатной температуре (Рис. 11) [146]. Формирование ГС между атомами галогенов соединений-катализаторов и атомом азота хинолина было подтверждено при помощи ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹⁹F и ¹³C. Было установлено, что иодоперфторалканы с большей длиной цепи, как правило, приводят к большему выходу восстановленного хинолина. Максимальный выход (98%) в процессе восстановления 2-фенилхинолина был достигнут при использовании 1-иодоперфторооктана. Добавление другого акцептора ГС, (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинил)оксильного радикала (TEMPO), конкурирующего с хинолином за связывание с

донором ГС в реакционную смесь, приводило к понижению выхода. Это также дополнительно подтверждает ключевую роль ГС в каталитическом превращении.

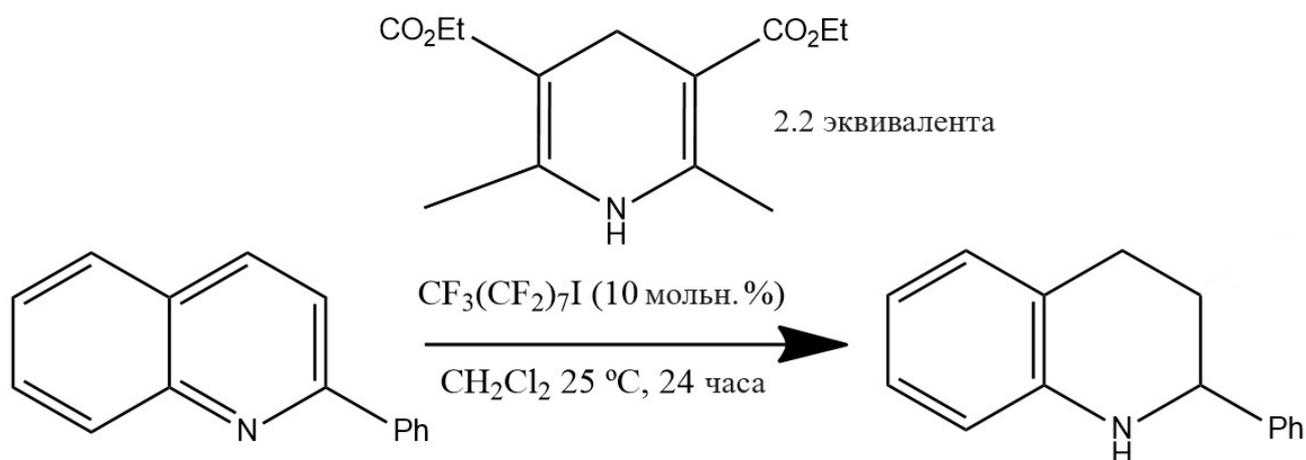


Рис. 11. Схема восстановления 2-фенилхинолина в присутствии 1-иодперфторалкана в работе [146].

Хлорид иода(III) способен катализировать полимеризацию с раскрытием цикла циклического эфира молочной кислоты с 11-бromo-1-ундеканолом в качестве инициатора полимеризации (Рис. 12) [147]. Согласно предложенному авторами механизму, ICl_3 активирует как бромзамещенный спирт, так и субстрат, что было подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией. Хлорид иода(III) связывается с карбонильной группой эфира, и электрофильно активирует её, что приводит к переносу заряда с атома кислорода на атом иода. Это выражается в заметном смещении полосы колебаний карбонильной группы в ИК спектре (с 1759 до 1772 cm^{-1}) и сдвиге сигнала карбонильного атома углерода в ^{13}C спектре в сторону слабого поля (с 168.49 до 170.30 м.д.). В свою очередь, с 11-бromo-1-ундеканолом хлорид иода(III) формирует водородную связь $\text{OH}\cdots\text{Cl}$, что приводит к сильному сдвигу сигнала протона гидроксильной группы в ^1H ЯМР-спектре (около 7.4 м.д.).

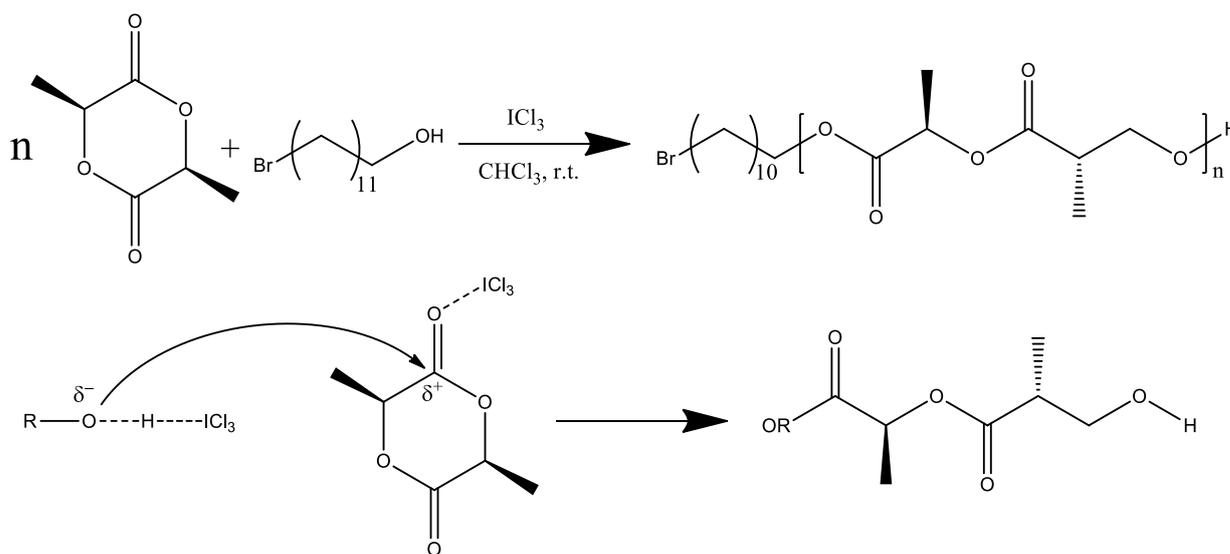


Рис. 12. Схема полимеризации циклического эфира молочной кислоты с участием хлорида иода(III) (сверху) и предложенный механизм полимеризации (снизу) [147].

В работе 2019 года для разложения фосфорорганического соединения диметил-паранитрофенил-фосфата был использован модифицированный металл-органический координационный полимер (МОКП) UiO-66 (построен из кластеров $[Zr_6O_4(OH)_4]$, и терефталевой кислоты в качестве линкера) [148]. Был получен ряд аналогичных соединений с применением ряда 2-галогентерефталевых кислот. Производное UiO-66 с 2-иодтерефталевой кислотой демонстрирует каталитическую активность в 4 раза большую чем для незамещенного UiO-66, в то время как активность других производных остаётся на уровне UiO-66. С другой стороны, появление объемного атома иода приводит к уменьшению ёмкости МОКП почти в два раза по сравнению с UiO-66. Расчеты в рамках теории функционала плотности, проведенные авторами, указывают на то, что именно формирование ГС приводит к значительному увеличению активности иодированного производного в данном процессе.

1.1.6.3. Люминесцентные материалы

Органические светоизлучающие соединения представляют интерес для электроники, фотоники и применения в качестве различных сенсоров. Ключевое значение для характера эмиссии хромофорной группы имеет кристаллическая упаковка. ГС может стать фактором, влияющим на упаковку, и, соответственно, свойства получаемых соединений.

Размер атомов галогенов имеет важное значение для фотолюминесценции хромофорных групп. В галогенированных моногидроксильных производных азотистого гетероцикла коррола скорость синглет-триплетного перехода возрастает в 60 раз для иодированного соединения по сравнению с его фторированным аналогом, однако квантовый выход флуоресценции минимальный во всей серии производных [149]. Это объясняется большим вкладом спин-орбитального взаимодействия в случае иодированного производного.

Одним из первых примеров использования ГС наряду с ВС для тонкой настройки флуоресцентных свойств материалов был представлен в 2011 году [150]. Производное стильбена, имеющее эмиссию жёлтого цвета ($\lambda = 532$ нм) смешивалось с не обладающими люминесцентными свойствами донорами галогенной и водородной связей (Рис. 13). Доноры ГС и ВС были выбраны с расчётом на самосборку одномерных супрамолекулярных цепочечных структур. Синтез проводился механохимическим методом при добавлении незначительного количества хлороформа. Монокристаллы были выращены при упаривании раствора полученных соединений в хлороформе.

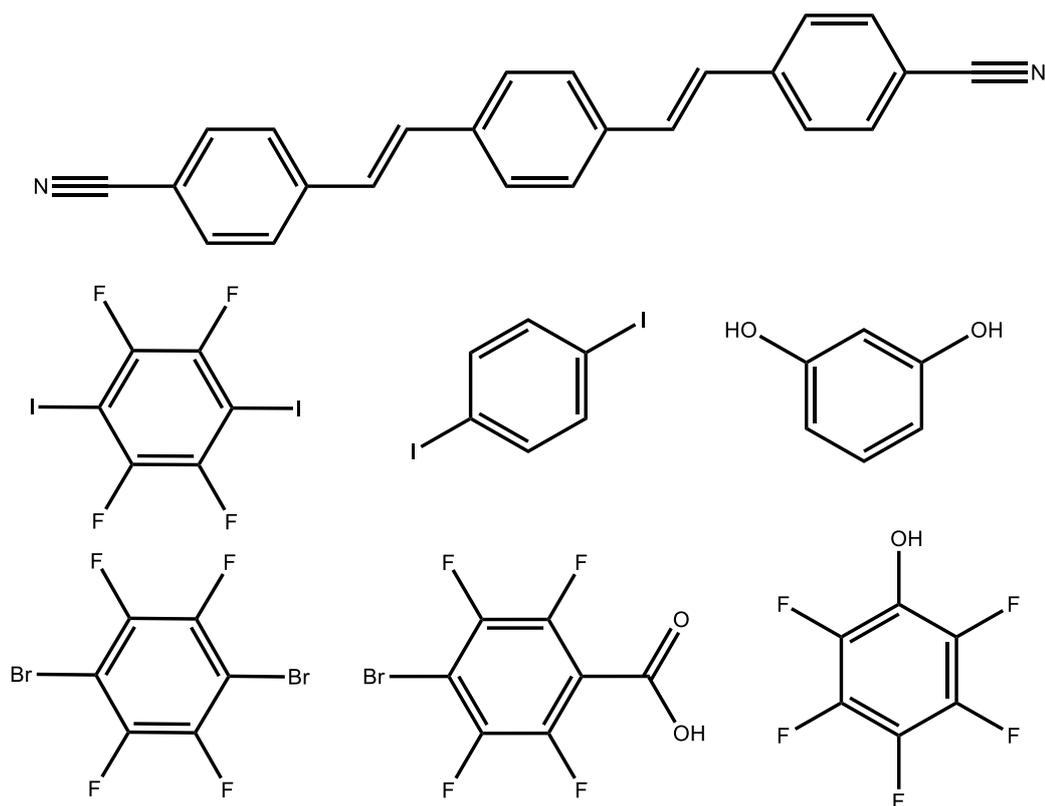


Рис. 13. Структура производного стильбена (*сверху*) и шести доноров ГС и ВС (*снизу*), используемых в работе [150].

При анализе структуры было выяснено, что кристаллическая упаковка в зависимости от использованного донора значительным образом различается (Рис. 14). В структуре исходного соединения в независимой части ячейки содержится три молекулы стильбена. Две из них взаимодействуют через сильные π - π -контакты со средним расстоянием 3.79 Å, в то время как третья молекула – через водородные связи $C-H \cdots N \equiv C$. При самосборке сокристалла с 1,4-диодтетрафторбензолом формируются галогенные связи $C \equiv N \cdots I$, а стэкинг-взаимодействия молекул стильбена нарушаются. Это приводит к заметному сдвигу (64 нм) в коротковолновую область в спектре сокристалла по сравнению с исходным соединением. Времена жизни флуоресценции также заметно изменяются – 0.33 нс для сокристалла и 20.67 нс для чистого стильбена. Схожая упаковка без π -стэкинга стильбеновых молекул наблюдается в сокристаллах с 1,4-дибромтетрафторбензолом и 4-бромтетрафторбензойной кислотой. Во всём ряду соединений цвет эмиссии изменяется от голубого до зеленого и жёлтого.

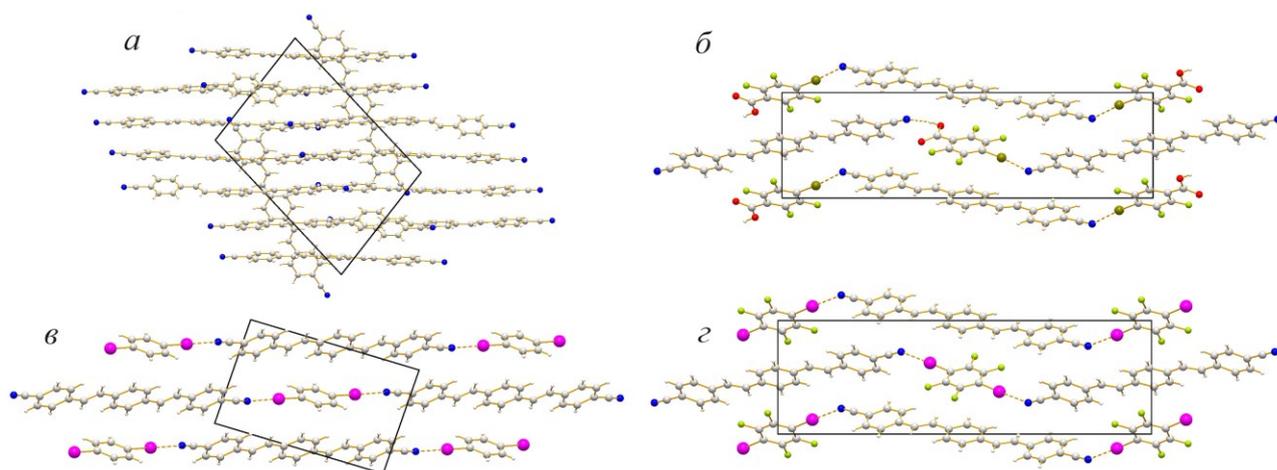


Рис. 14. Кристаллические упаковки производного стиблена (*a*) и сокристаллизатов с донорами ГС (*б, в, г*).

В статье 2015 года сокристаллизация комплекса платины(II) $[\text{Pt}(\text{btpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (btpy – 2-(2-бензотиенил)пиридин), обладающего слабой люминесценцией (квантовый выход 3%), с различными донорными галогенперфторбензолами привело к формированию ГС $\text{Pt-Cl}\cdots\text{X-R}$ и существенному увеличению интенсивности люминесценции [151]. До 67%, или в 22 раза по сравнению с исходным комплексом платины увеличился квантовый выход для сокристаллизата с иодопентафторбензолом (Рис. 15). Увеличение квантового выхода связано с ростом спин-орбитального связывания и в то же время с подавлением путей безызлучательной релаксации благодаря увеличению жёсткости хромофорного центра.

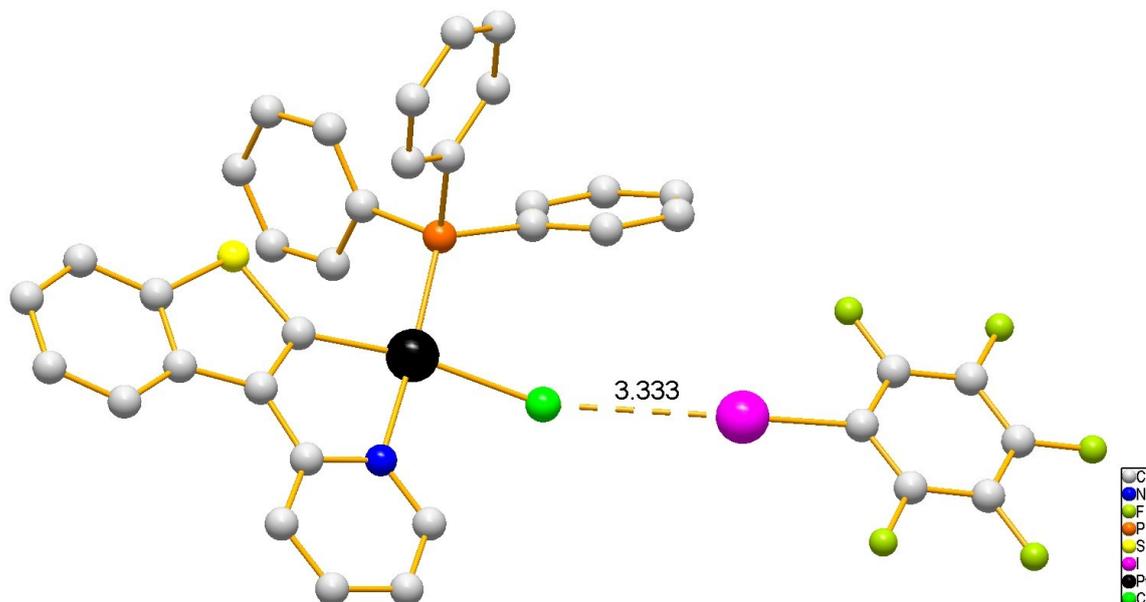


Рис. 15. Структура комплекса $[\text{Pt}(\text{btpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, формирующего контакты с иодопентафторбензолом [151].

1.1.6.4. Фотовольтаические элементы

Публикация работы о фотовольтаических свойствах иодоплюмбата(II) метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) в 2009 году [13] положила начало изучению так называемых перовскитных солнечных элементов. Фотовольтаические характеристики данных материалов устойчивы к различным дефектам кристаллических решеток, благодаря чему прекурсоры для их приготовления не требуют столь высокой очистки, как для кремниевых солнечных элементов. Перовскитные галогенидные комплексы могут легко быть нанесены в виде тонких плёнок из растворов, что также является важным преимуществом. Согласно некоторым оценкам, производство электроэнергии при помощи перовскитных элементов может быть экономически оправдано [152]. Самые передовые образцы перовскитных материалов достигли эффективности преобразования энергии, сравнимой с кремниевыми солнечными батареями, однако низкая стабильность по отношению к факторам окружающей среды (влажности, окислению и температурному режиму) пока что ограничивает широкое применение данных материалов.

Описание способов влияния ГС на стабильность и формирование перовскитных галогенидных комплексов, применимых в фотовольтаике, даны в обзоре 2022 года [153]. Данные способы достаточно разнообразны, но могут быть разделены на несколько направлений.

Первое из них касается пассивации поверхностного слоя перовскитов, поскольку его дефекты могут приводить к рекомбинации носителей заряда и понижению эффективности солнечных элементов. Первый пример применения ГС был предложен в 2014 году [154]. Иодперфторбензол, сильный донор ГС, взаимодействовал с приповерхностными иодидными ионами, значительно повысив эффективность работы тестового устройства.

Молекулы галогензамещенной уксусной кислоты XCH_2COOH ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) выступили в качестве бифункциональных модификаторов между слоями перовскита и электронно-проводящего TiO_2 [155]. С перовскитным слоем формировалась ГС, в то время как с TiO_2 кислота связывалась ковалентно, через карбоксильные группы. Появление такого дополнительного слоя привело к уменьшению несогласованности решёток перовскита и TiO_2 и улучшило перенос заряда. В схожей работе [156] подобный бифункциональный слой, но уже на основе 3-иодопропил-триметоксисилана [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$] вводился между SnO_2 и перовскитом.

Следующее направление представлено модификаторами кристаллизации. Добавление доноров ГС диiodоперфторобутана ($\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$) или диiodобутана ($\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I}$) к раствору прекурсора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ подавляло кристаллизацию комплексов свинца состава $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{PbI}_5]^{3-}$ и $[\text{PbI}_6]^{4-}$ благодаря связыванию свободных иодидных анионов [157]. Данные комплексы имеют слоистое, цепочечное и дискретное строение аниона соответственно, и проявляют заметно худшие фотовольтаические характеристики. Кроме этого, в данной системе доноры ГС также пассивировали поверхность перовскита, как и в вышеприведенных примерах.

ГС может способствовать модификации и других слоёв фотовольтаического элемента. В работе 2024 года дырочно-селективный проводящий слой на основе Spiro-OMeTAD был модифицирован обработкой ацетатом фенилиодония (ID, Рис. 16) [158]. Дырочно-проводящий слой состоит из Spiro-OMeTAD, бис(трифторметан)сульфонимида лития (LiTFSI) и 4-трет-бутилпиридина (tBP). Соединение лития используется для ускорения генерации радикалов (Spiro-OMeTAD)⁺. Производное пиридина ускоряет растворение LiTFSI, положительным образом влияет на морфологию плёнки, однако несколько работ показали пагубную роль tBP для общей стабильности плёнок перовскитов, в том числе за счет формирования комплексов состава tBP-PbI₂ [159,160]. Перед использованием чистый Spiro-OMeTAD должен быть окислен с целью достижения высокой проводимости. Этот процесс как правило длится несколько десятков часов и зависит от окружающих условий. С целью ускорения окисления в систему и был добавлен ацетат фенилиодония, который достаточно быстро генерировал радикалы (Spiro-OMeTAD)⁺. Кроме того, получающийся в окислительно-восстановительной реакции иодбензол благодаря формированию ГС связывал производное пиридина в супрамолекулярные комплексы C₆H₅-I^{••}·tBP, тем самым значительно увеличивая стабильность экспериментального устройства.

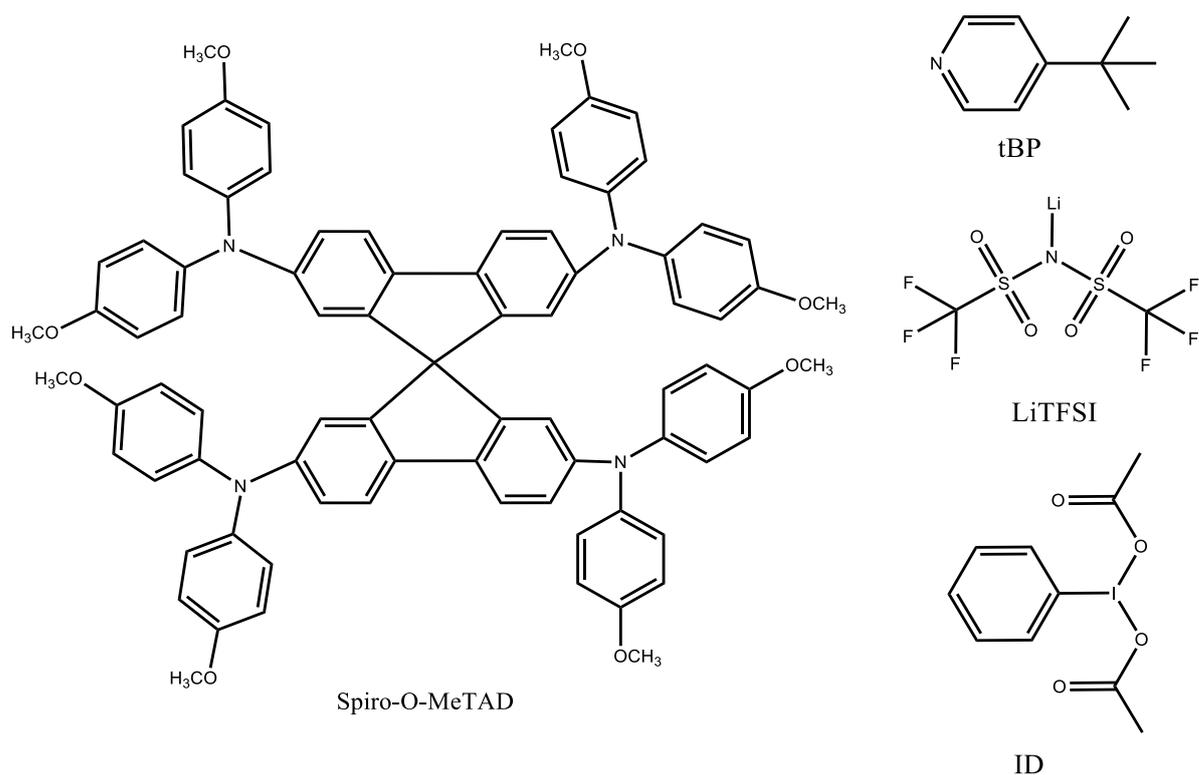


Рис. 16. Структура соединений, описываемых в работе [158].

1.2. Полигалогенидные соединения металлов

История химии полигалогенидных соединений насчитывает уже более двух сотен лет. Вышеупомянутое соединение, трииодидная соль алкалоида стрихнина, было получено при изучении природного сырья в 1819 году французскими учеными П.-Ж. Пеллетье и

Ж.-Б. Кавенту [65]. С тех пор было получено большое количество полигалогенидных соединений самого разнообразного строения. Описаны структурные данные для широкого ряда полибромидных соединений, в том числе для аниона состава $(\text{Br}_{24})^{2-}$ [129,161]. В ионной жидкости с применением техники Шленка при пониженной температуре было получено соединение, содержащее дианион $(\text{Cl}_8)^{2-}$ [162]. Все основные экспериментальные результаты этого раздела химии собраны в обзорной статье группы Риделя и соавторов [129]. Первый структурный пример полигалогенметаллата *p*-элемента (металл – сурьма(V)) был получен всего около пятидесяти лет назад [38]. Полный объем информации о полигалогенметаллатах изложен в обзоре Адонина и соавторов [35].

Для описания специфики нековалентного взаимодействия с участием электрофильных атомов галогенов разработано понятие *галогенной связи*, более подробное описание которой дано в разделе 2.1. Уточнение наличия связывания изначально проводится на основе анализа расстояний между атомами галогенов в структуре и сопоставлении их с ван-дер-Ваальсовыми радиусами соответствующих атомов (1.75 Å для Cl, 1.83 Å для Br и 1.98 Å для I [92]). Атом иода, мягкая кислота Льюиса, хорошо поляризуется, потому является наиболее подходящим фрагментом для образования такого взаимодействия. Иодидный анион является наиболее сильным нуклеофилом и наименее электроотрицательным среди всех галогенидных анионов. Таким образом, в ряду галогенов I–Br–Cl–F наблюдается уменьшение стабильности полигалогенидных соединений за счет увеличения электроотрицательности и уменьшения поляризуемости. Следует ожидать, что наибольшее структурное разнообразие будет наблюдаться у полииодидов. Структурно охарактеризованы соединения с числом атомов иода до двадцати шести [66]. Число полихлорометаллатов до недавнего момента было ограничено лишь одной структурой полихлорида Pd(IV) и данными РФА для изоструктурного ему полихлорида Sn(IV) [62].

Для получения полигалогенметаллатов возможно применение широкого ряда систем, включающих себя ионные жидкости, органические растворители, и растворы галогенводородных кислот различных концентраций [35]. В частности, ионные жидкости делают возможным получение полигалогенидов с большим числом атомов галогена в одном структурном фрагменте [129,161,163] за счет понижения давления пара дигалогена и уменьшения влияния иных взаимодействий. В целом, анализ полученной на данный момент информации о синтезе полигалогенметаллатов не позволяет выделить какой-либо синтетический подход, который можно было бы считать универсальным. Работы в данной области указывают на то, что возможно дальнейшее развитие химии полигалогенидных соединений с развитием современных методик синтеза: с помощью матричной изоляции в неоне методами спектроскопии подтверждено образование аниона $(\text{F}_5)^-$ [164].

Вместе с химией полигалогенидов, развивались и физические методы анализа. Химикам начала XX века были доступны достаточно простые методы – гравиметрия, титриметрический анализ, измерение температуры плавления [165]. На данный момент исследователям доступен широкий спектр возможностей: монокристалльный рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, колебательная (ИК, КР) спектроскопия, измерение диффузного отражения, ТГА и квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Литературный обзор позволяет оценить современное состояние данного направления химии и выявить возможные направления дальнейшего развития. В данном обзоре рассматриваются полигалогенметаллатные комплексы р-элементов 14, 15 и 16 групп.

1.2.1. Полигалогениды висмута

Некоторое время назад было опубликовано две обзорных статьи, посвященных галогенидным комплексам висмута [1,166]. Соединения Bi(III) состава $[\text{Cat}]_n[\text{Bi}_x\text{X}_y]_m$ демонстрируют широкое разнообразие полиядерных анионов как дискретного, так и полимерного строения: от моноядерных $[\text{BiI}_6]^{3-}$ [167] до восьмиядерных $[\text{Bi}_8\text{Cl}_{30}]^{6-}$ [168], а также полимерных анионов различного строения [1]. На данный момент не представляется возможным установить закономерности формирования анионов различного состава и строения. По всей видимости, ключевыми параметрами для конечной структуры соединения являются строение катиона, стехиометрия реагентов и выбор растворителя. Эксперименты с различным соотношением Bi/CatI могут приводить к образованию комплексных анионов различного строения ($[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]^-$ и $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ для 1-MePy^+ и 1-EtPy^+), что было продемонстрировано сравнительно недавно [32].

Помимо выдающегося структурного разнообразия, галогенидные комплексы висмута(III) обладают рядом полезных физических свойств и исследуются в качестве компонентов солнечных батарей [30,32,167,169]. Не так давно показана возможность направленного уменьшения ширины запрещенной зоны за счёт включения в структуру дополнительных анионов (I^- и I_3^-) [169–171]. В частности, для соединения Bi(III) с 4-метилпиперидинием включение аниона I_3^- в структуру приводит к полному перестроению аниона, изменяется и структура электронных уровней, и ширина запрещенной зоны уменьшается с 2.02 до 1.58 эВ [172].

Первый полигалогенид висмута получен реакцией иодида висмута(III) с иодом и бензо-15-краун-5 в смеси дихлорметана и этанола [173]. Атомы висмута координированы тремя иодидными лигандами и через атомы кислорода связаны с краун-эфиром, в результате чего образуются незаряженные комплексы $[(\text{бензо-15-краун-5})\text{BiI}_3]$. Расстояние $\text{Bi-I}_{\text{терм}}$ для связанного с молекулой иода иодидного лиганда заметно увеличено (2.964 против 2.873–2.879 Å). Фрагменты $\{(\text{бензо-15-краун-5})\text{BiI}_3\}$ связаны молекулами иода в зигзагообразные цепи (Рис. 17).

Длина контактов $I_{I_2} \cdots I_{\text{терм}}$ составляет 3.350-3.537 Å; длина связи I-I в молекуле иода несколько больше, чем в твердом I_2 (2.739 против 2.715 Å). Такая тенденция наблюдается для всех полигалогенметаллатов – участие в галогенном связывании с различными нуклеофильными фрагментами заметно ослабляет связь между атомами галогена в молекуле X_2 .

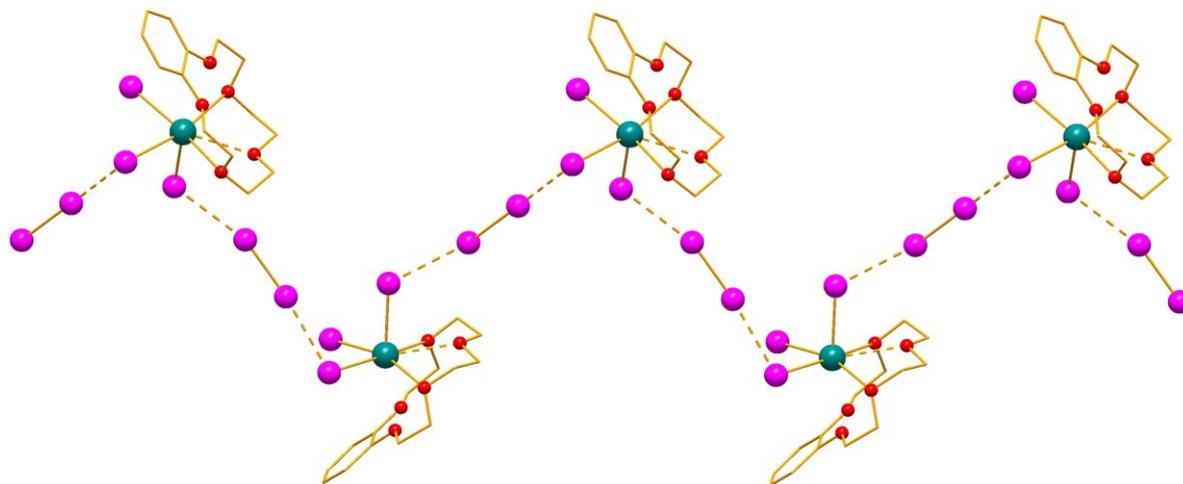


Рис. 17. Зигзагообразные цепи, состоящие из фрагментов $\{(бензо-15-краун-5)BiI_3\}$, связанных молекулами иода [173]. *Атомы висмута бирюзового цвета, кислорода – красного, иода - розового. Атомы водорода не показаны.*

С катионом пара-фенилендиаммония (PDA^{2+}) в среде иодоводородной кислоты образуется полииодовисмутат супрамолекулярного трёхмерного строения [49]. Анионная часть состоит из полимерных цепей, расположенных параллельно друг другу. Цепи собраны из октаэдров $\{BiI_6\}$, имеющих общую грань. Расстояния $Bi-I_{\text{терм}}$ заметно короче (2.892-2.964 Å), чем для мостиковых атомов (3.031-3.336 Å). Молекулы иода (длина связи I-I равна 2.729 Å) связывают полимерные цепи в двухмерную структуру контактами $I_{I_2} \cdots I_{\text{терм}}$ на расстоянии 3.532 Å (Рис. 18, а). Слабые ВС катиона PDA^{2+} и иодидных лигандов (контакты $N-H \cdots I_{\text{терм}}$ на расстояниях 2.736-2.801 Å) формируют трёхмерную супрамолекулярную структуру (Рис. 18, б). Полученное соединение термически стабильно до температуры 100 °С и является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.45 эВ.

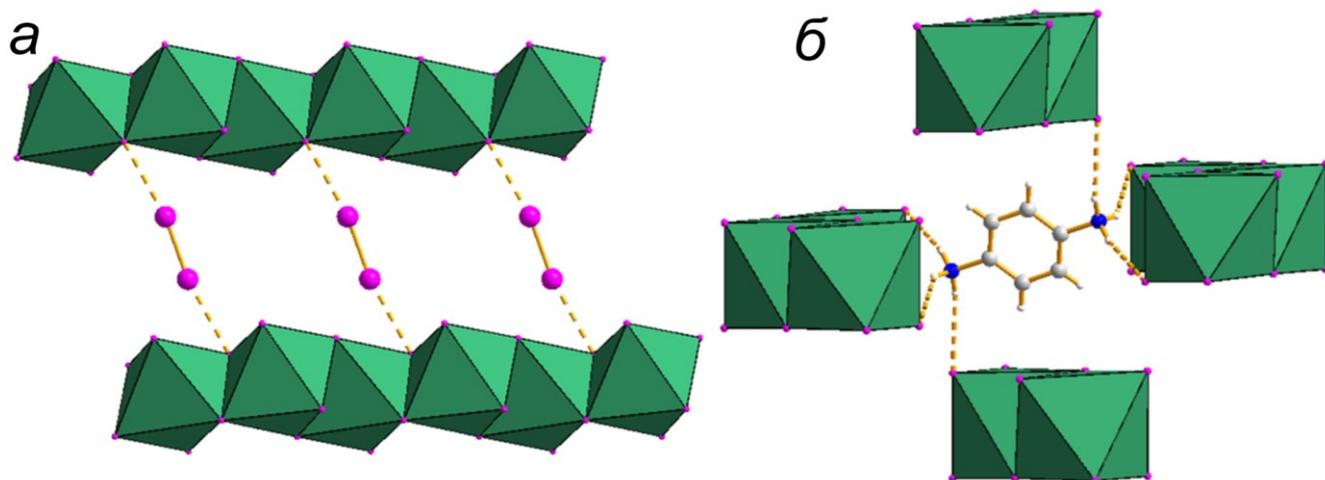


Рис. 18. Контакты I...I в анионной части соединения $(\text{PDA})\{\text{BiI}_4\}_2(\text{I}_2)$ [49] (а); контакты N-H...I (б).

Соединение состава $(\text{Me}_2\text{DABCO})_7\{\text{BiI}_6\}_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2(\text{I}_3)_2$, полученное сольвотермальным методом [171], имеет интересную особенность: оно содержит сразу два типа иодовисмутатных анионов, мооядерный $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и биядерный $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. Оба трииодидных аниона лежат на оси второго порядка, расстояния I-I в них равны 2.880 и 2.899 Å. Один из них взаимодействует анионами $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ и $[\text{BiI}_6]^{3-}$ контактами I...I на расстояниях 3.621 и 3.974 Å соответственно, второй же не формирует никаких нековалентных контактов. Также, комплексные анионы $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ связаны между собой контактами I...I (3.738-3.974 Å) в четырехчленные циклы (Рис. 19). Ширина запрещенной зоны для соединения составляет 1.61 эВ.

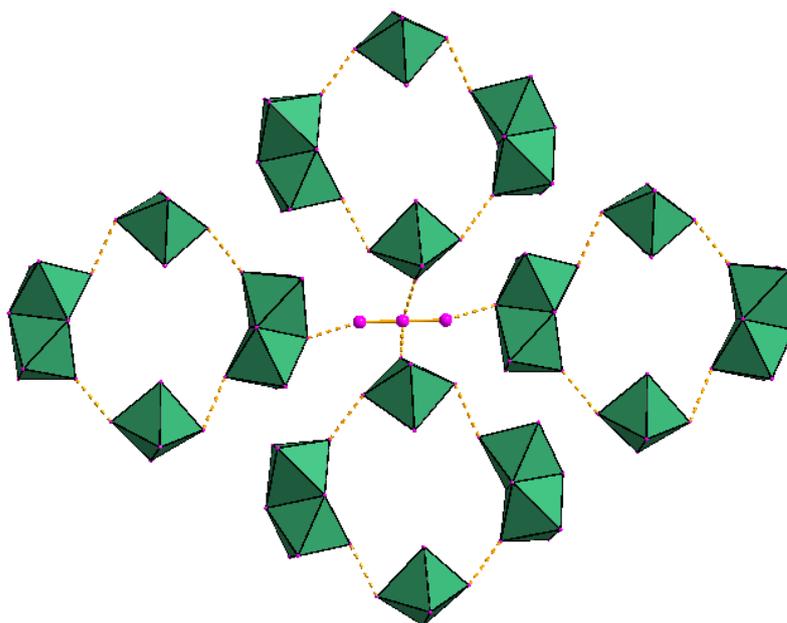


Рис. 19. Двухмерный слой, сформированный контактами I...I в анионной части соединения $(\text{Me}_2\text{DABCO})_7\{\text{BiI}_6\}_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2(\text{I}_3)_2$ [171].

Группой профессора Шевелькова А.В. [50] исследована возможность формирования полииодовисмутатов с неорганическими катионами. Соединения состава $\text{K}_{18}\{\text{Bi}_8\text{I}_{42}\}(\text{I}_2)_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ и $(\text{NH}_4)_7\{\text{Bi}_3\text{I}_{16}\}(\text{I}_2)_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ были получены в среде

концентрированной иодоводородной кислоты. Базовой структурообразующей единицей анионной части является октаэдр $\{\text{BiI}_6\}$. В структуре соединения с ионом калия, данные октаэдры связаны между собой в пары за счет общих противоположных вершин, либо за счет общих рёбер, формируя комплексные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]^{5-}$ и $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ соответственно. Расстояния Bi-I составляют от 2.906 до 3.277 Å. Анионы $[\text{BiI}_6]^{3-}$ связаны молекулами иода, разупорядоченными по трем позициям, длина контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ составляют 2.835-2.857 Å (Рис. 20).

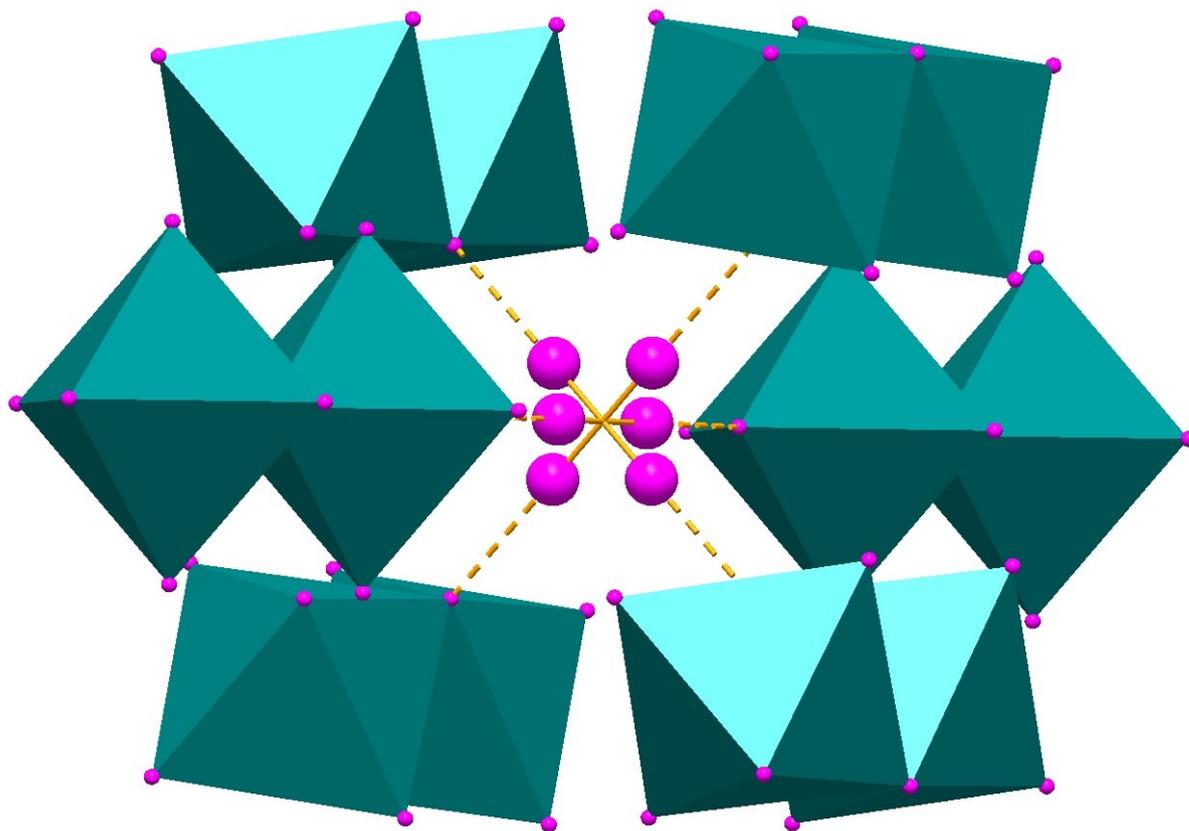


Рис. 20. Анионная часть соединения $\text{K}_{18}\{[\text{Bi}_8\text{I}_{42}](\text{I}_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{14}\}$ [50].

В структуре с аммонийным катионом помимо анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ также присутствуют октаэдрические анионы $[\text{BiI}_6]^{3-}$, которые связаны молекулами иода (контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ равны 3.168 Å) (Рис. 21). Согласно данным термогравиметрии, разложение данных соединений начинается при температуре 130 и 70 °С соответственно для соединений с ионами калия и аммония. Ширина запрещённой зоны, рассчитанная из спектров диффузного отражения, составляет 1.57 и 1.27 эВ соответственно.

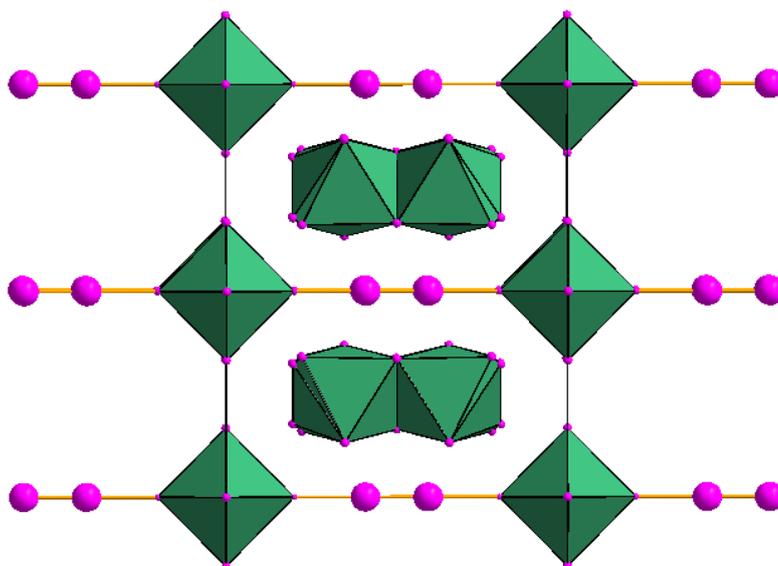


Рис. 21. Строение анионной части $(\text{NH}_4)_7\{[\text{Bi}_3\text{I}_{16}](\text{I}_2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{4.5}\}$.

Два полииодида висмута с катионами-производными пиридина были получены в 2020 году группой профессора Адонина С.А. [174]. Структура соединения с 1,3-диметилпиридином состоит из тетрадерных анионов $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, связанных между собой молекулами иода (Рис. 22) Иодовисмутаты, содержащие такой тетрадерный анион, описаны в литературе [175–178]. Его можно описать как продукт конденсации двух биядерных фрагментов $\{\text{Bi}_2\text{I}_{10}\}$ через два μ_2 - и два μ_3 -мостиковых иодидных лиганда. Расстояния $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$, $\text{Bi}-\text{I}_{\mu_2}$, $\text{Bi}-\text{I}_{\mu_3}$ и равны 2.887-3.017, 3.057-3.288 и 3.289-3.337 Å соответственно. Два терминальных атома I связаны с молекулами иода, длина контакта $\text{I}_2 \cdots \text{I}_{\text{терм}}$ составляет 3.527 Å, длина связи в молекуле иода равна 2.749 Å. Также можно отметить более далёкие контакты $\text{I}_2 \cdots \text{I}_{\text{терм}}$ на расстоянии 3.837 Å, они связывают одномерные цепи в двухмерный полимер.

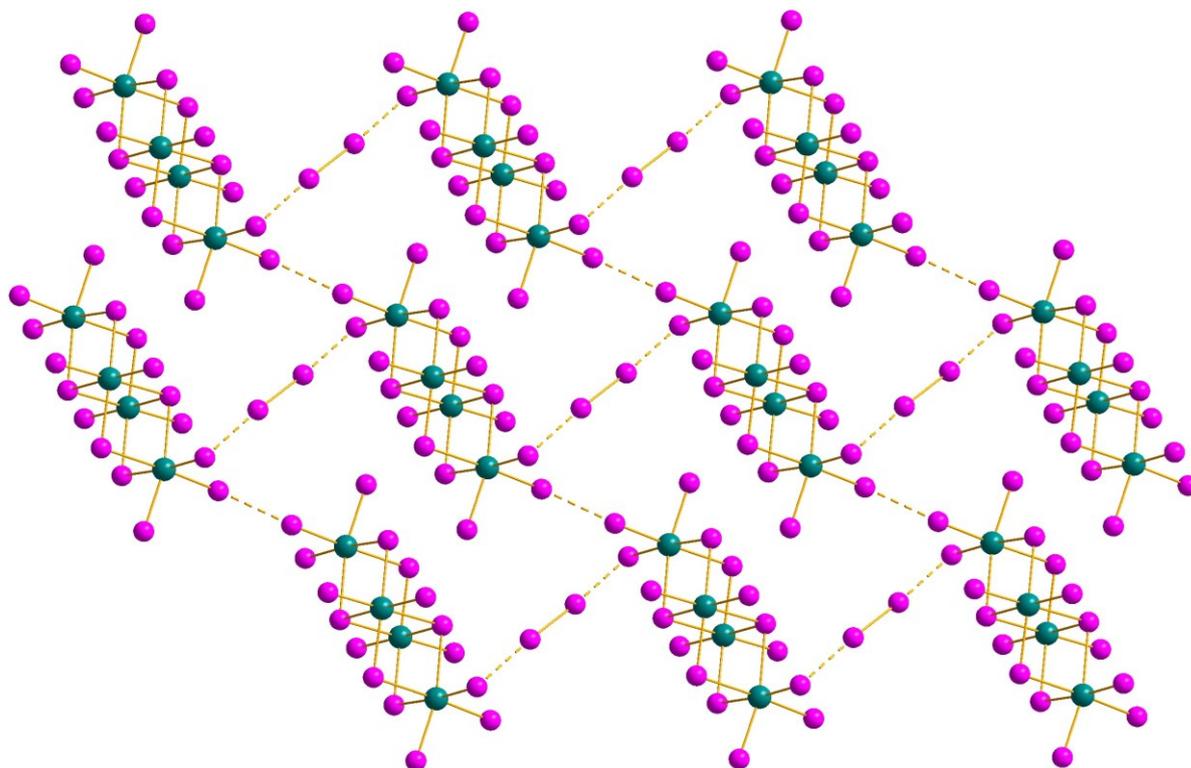


Рис. 22. Двухмерная супрамолекулярная упаковка, сформированная за счёт нековалентных взаимодействий в структуре соединения $(1,3\text{-MePy})_4\{[\text{Bi}_4\text{I}_6](\text{I}_2)\}$ [174].

Анионная часть соединения с 1-метилпиридиниевым катионом формально имеет двухмерное строение. Полимерные цепи построены из октаэдров $\{\text{BiI}_6\}$, связанных по общим граням ($\text{Bi-I}_{\text{терм}} = 2.929\text{--}2.943 \text{ \AA}$, $\text{Bi-I}_{\mu 2} = 3.098\text{--}3.229 \text{ \AA}$). В свою очередь данные цепи связываются молекулами иода в двухмерный массив через терминальные иодидные лиганды. На два атома висмута(III) формально приходится по одной молекуле иода (Рис. 23). Расстояния $\text{I}_{\mu 2} \cdots \text{I}_{\text{терм}}$ равны 3.520 \AA . Дополняют структуру дальние контакты $\text{I} \cdots \text{I}$ между терминальными лигандами (3.864 \AA). Для обоих соединений была оценена термическая стабильность и ширина запрещенной зоны. Полииодид с 1,3-диметилпиридинием гораздо более стабилен: согласно данным ТГА, его разложение начинается при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ против $60 \text{ }^\circ\text{C}$ для $(1\text{-MePy})\{[\text{BiI}_4](\text{I}_2)_{0.5}\}$. Значения ШЗЗ равны 1.53 и 1.37 эВ для полииодида с 1,3-диметилпиридинием и 1-метилпиридинием соответственно, что сравнимо с комплексами, полученными группой профессора Шевелькова А.В.

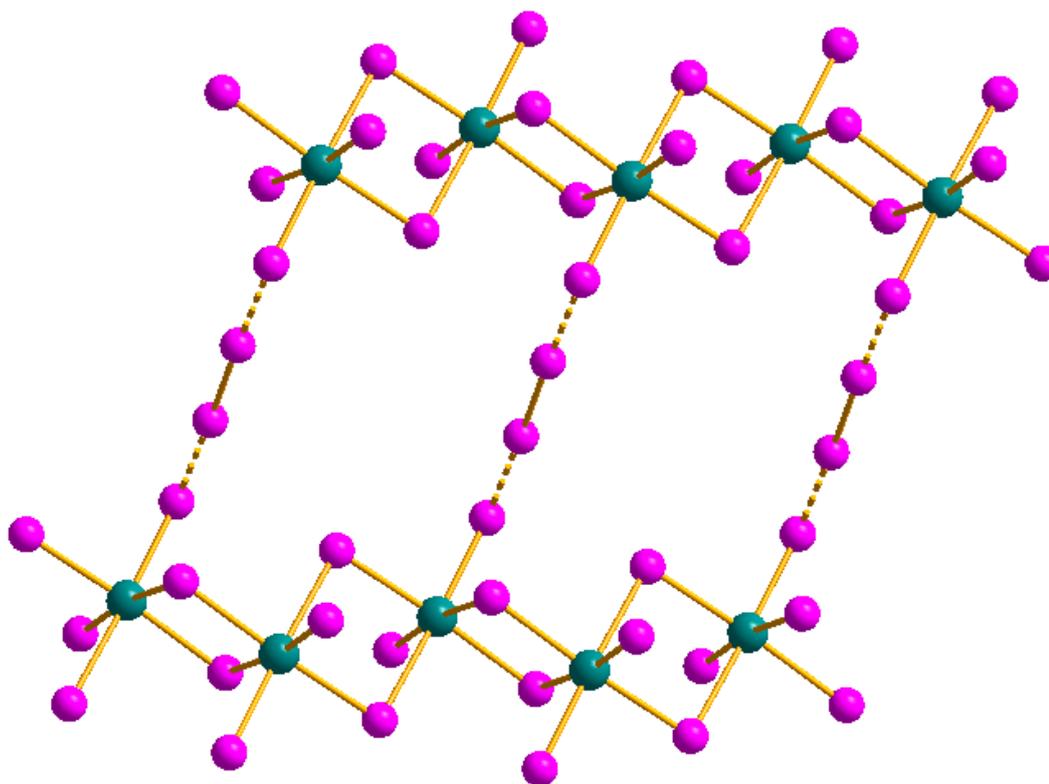


Рис. 23. Структура анионной части соединения $(1\text{-MePy})\{[\text{Bi}_4](\text{I}_2)\}$ [174].

Группой профессора Адонина С.А. также была проделана большая работа по синтезу полибромидных соединений Bi(III) [43–48]. Синтез проводился смешиванием Bi_2O_3 с бромидом соответствующего катиона в среде 2М HBr с добавлением брома. Была получена серия соединений, содержащих различные полибромидные фрагменты, а также ряд смешанногалогенидных соединений. Структурные типы представляют собой различные сочетания октаэдров $\{\text{BiX}_6\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) связанных между собой как по вершинам, граням и рёбрам, так и с помощью полигалогенидных фрагментов различного строения. Было показано, что полибромиды Bi(III) термически стабильны: некоторые соединения разлагаются при температуре свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Самый распространенный (описано четыре таких соединения) тип полибромовисмутатов имеет общую формулу $(\text{Cat})_2\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ (Рис. 24). Октаэдры $\{\text{BiBr}_6\}$ связываются через три мостиковых бромидных лиганда в биядерный анион $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$. В свою очередь, они связываются молекулами брома через терминальные бромидные лиганды в зигзагообразную цепочку.

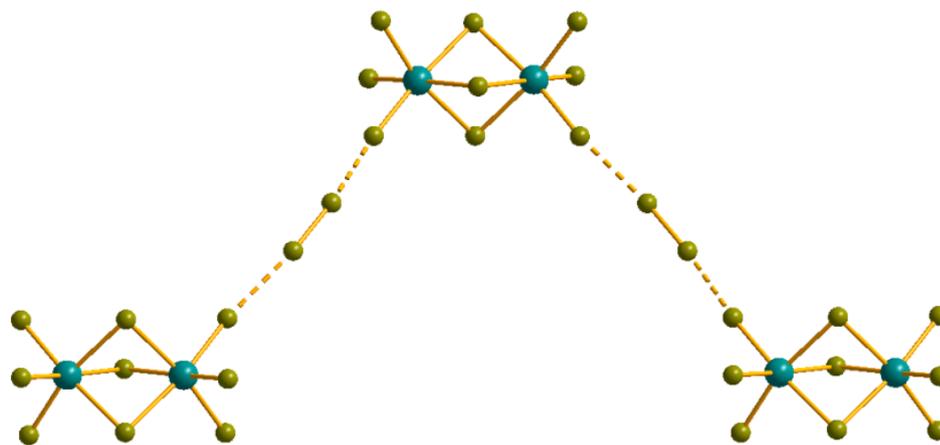


Рис. 24. Структура анионной части соединений состава $(Cat)_2\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$.

Наиболее сложной является структура соединения $\{Py(CH_2)_4Py\}_2\{[BiBr_5(Br_3)](Br_3)(Br_2)\}$ [43]. Координационная сфера атома висмута состоит из пяти бромидных лигандов и одного лиганда $(Br_3)^-$. Расстояния $Bi-Br_{терм}$ и $Bi-Br_{(Br_3)}$ в комплексном анионе $[BiBr_5(Br_3)]^{3-}$ составляют 2.751-2.865 Å и 3.022 Å (Рис. 25). Два других полииодидных фрагмента, трииодидный анион и молекула брома, связаны нековалентными контактами с комплексным анионом в зигзагообразные цепи, имеющие плоское строение. Длина контактов $Br \cdots Br$ находится в диапазоне от 3.078 до 3.362 Å. Оба трибромидных аниона несимметричны: расстояния в координированном к атому Bi анионе $(Br_3)^-$ 2.419 и 2.749 Å; в некоординированном – 2.486 и 2.618 Å соответственно.

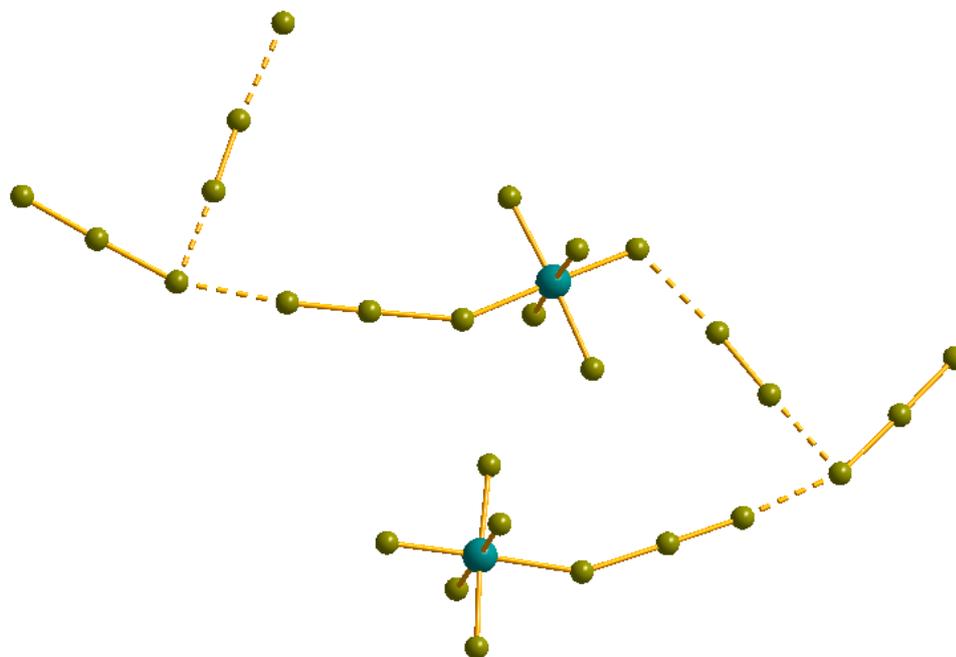


Рис. 25. Структура анионной части соединения $\{Py(CH_2)_4Py\}_2\{[BiBr_5(Br_3)](Br_3)(Br_2)\}$ [43].

Получено три полибром-хлоровисмутата составов $(PyH)_2\{[BiCl_5](Br_2)\}$, $(H_2bpp)\{[BiCl_5](Br_2)\}$ и $(Me_3PhN)_3\{[Bi_2Cl_9](Br_2)\}$ [179]. Анионная часть первых двух соединений состоит из зигзагообразных полимерных цепей состава $\{BiCl_5\}$ (октаэдры $\{BiCl_6\}$, связанные

через один мостиковый хлоридный лиганд). Мостиковые молекулы брома соединяют полимерные цепи в двухмерные слои (контакты $\text{Cl}\cdots\text{Br} = 2.919\text{-}3.152$ и 3.284 Å) (Рис. 26). Структуры несколько отличаются геометрией фрагментов $\{\text{Cl}\cdots\text{Br}\cdots\text{Cl}\}$: в первом соединении с пиридином углы $\{\text{Cl}\cdots\text{Br}\cdots\text{Br}\}$ равны 175.1° и 178.1° против 154.4° во втором комплексе.

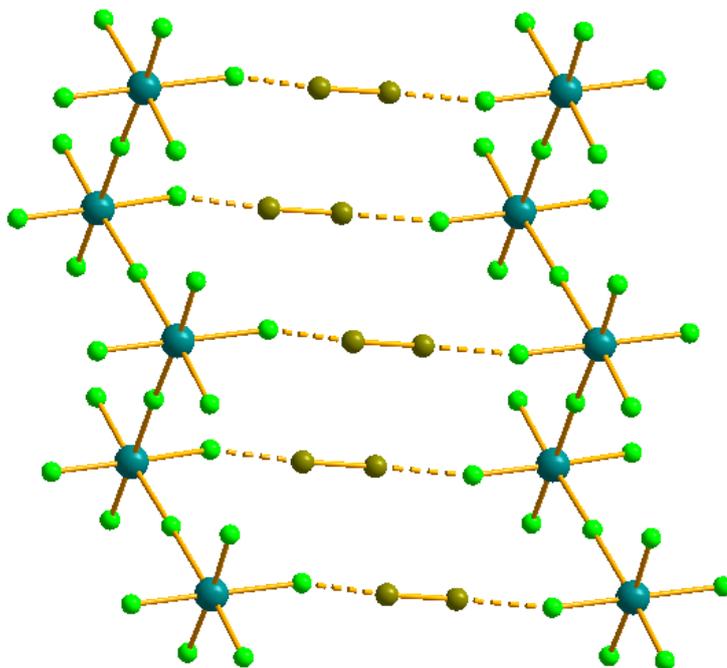


Рис. 26. Структура аниона состава $\{[\text{BiCl}_5]_n(\text{Br}_2)_n\}^{2n-}$.

В структуре с катионом триметилфениламмония молекулы разупорядочены по двум позициям с равной заселенностью (Рис. 27). Комплексные анионы $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ контактируют с молекулами брома через μ_2 -мостиковые и терминальные хлоридные лиганды: расстояния $\text{Cl}\cdots\text{Br}$ варьируются в диапазоне $2.922\text{-}3.103$ Å.

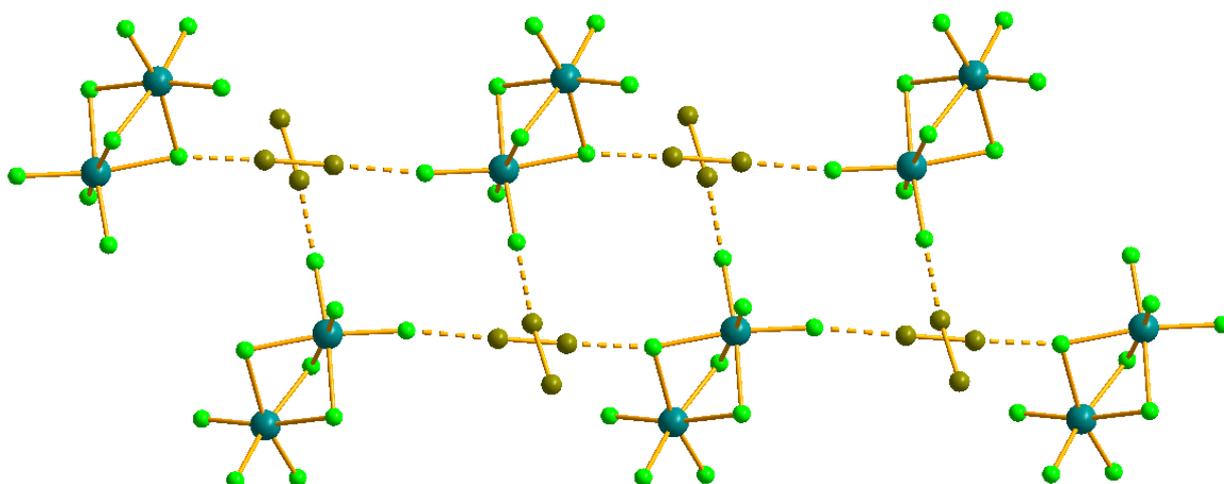


Рис. 27. Структура анионной части соединения $(\text{Me}_3\text{PhN})_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Br}_2)\}$ [179].

Эксперименты по бромированию различных органических субстратов полибромидным комплексом Bi(III) состава $(\text{PyH})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ показали, что подобные соединения могут

выступать в качестве мягкого бромлирующего агента по отношению к замещённым алкенам [45]. По результатам экспериментов, данное соединение проявляет повышенную селективность по отношению к непредельным спиртам, что объясняется стерически благоприятным связыванием гидроксильной группы спиртов и бромовисмутатных анионов.

1.2.2. Полигалогениды сурьмы

В зависимости от условий, может происходить образование комплексных соединений как Sb(III), так и Sb(V). Лоутон и соавторы [38,55] описывает два изоструктурных полибромидных комплекса Sb(V) с катионами 2-метилпиридиния и 4-метилпиридиния соответственно. Анионная часть данных соединений имеет состав $\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}^{2-}$ – это октаэдрические анионы $[\text{SbBr}_6]^-$, связанные трибромидными анионами $(\text{Br}_3)^-$ в цепь (Рис. 28). Расстояния $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{(\text{Br}_3)}$ составляют 3.473 и 3.444 Å, расстояния внутри трибромидного аниона – 2.543 и 2.561 Å соответственно. В статьях не приведено данных о термической стабильности, но для данных соединений обнаружены термохромные свойства – соединения при охлаждении до -196°C постепенно обесцвечиваются.

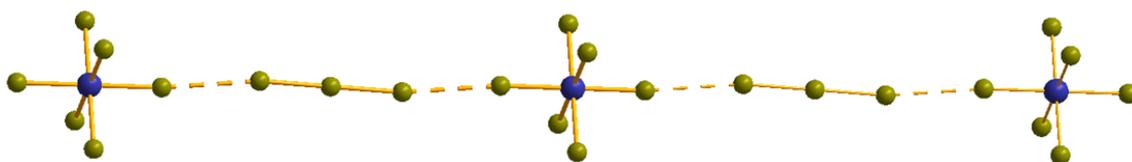


Рис. 28. Фрагмент структуры анионной части соединения $(2\text{-MePyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$ [38].

Полибромид Sb(V) состава $(\text{Cat})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$ получен с катионом хинолиния $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})^+$ [180]. Несмотря на идентичный состав, структура данного соединения несколько отличается от предыдущего: расстояния $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{(\text{Br}_3)}$ заметно больше – 3.607 Å, а полимерные цепи, формируемые между комплексными анионами $[\text{SbBr}_6]^-$ и анионами $(\text{Br}_3)^-$, искажены – угол $\text{Br}_{\text{терм}}\text{-Br}_{(\text{Br}_3)}\text{-Br}_{(\text{Br}_3)}$ составляет 136.73° . Исходя из геометрии, данные контакты можно отнести к ГС **Типа II** (Рис. 29, а). Также стоит отметить наличие контактов $\text{N-H} \cdots \text{Br}$ и $\text{C-H} \cdots \text{Br}$ на расстояниях 2.612 и 2.671 Å соответственно (Рис. 29, б).

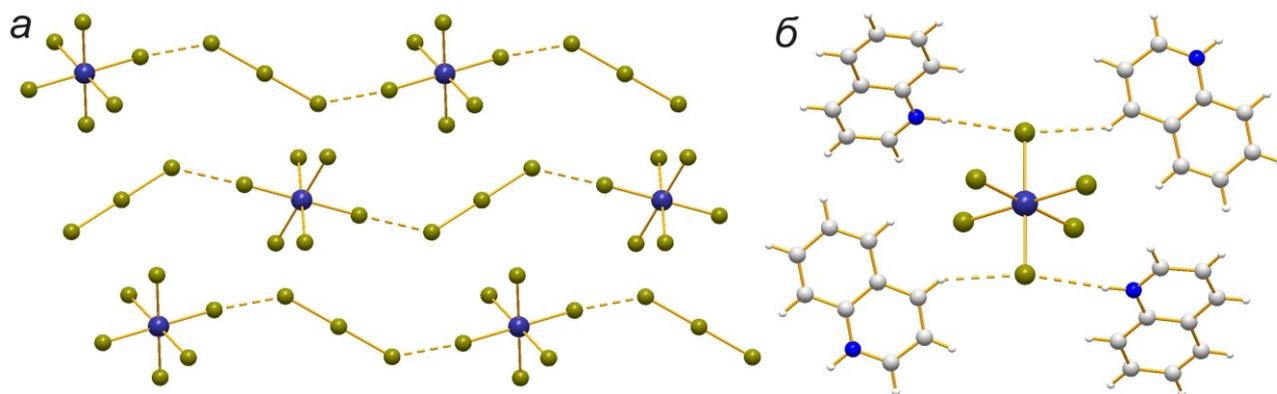


Рис. 29. Фрагмент структуры анионной части (а) и взаимодействия $\text{N-H} \cdots \text{Br}$ и $\text{C-H} \cdots \text{Br}$ (б) в соединении $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$ [180].

Первый полибромид Sb(III) состава $(TMA)_3\{[Sb_2Br_9](Br_2)\}$ получен в 1972 году [37]. В статье были приведены только структурные данные: биядерные дискретные анионы (состоящие из двух октаэдров $\{SbBr_6\}$, делящих общую грань) соединены в полимерную цепь молекулами брома через контакты $Br \cdots Br$ на расстоянии 2.891 Å (Рис. 30). Стоит отметить, что получено четыре полибромидных соединения Bi(III) такого же структурного типа [44,45,47]. Длина связи $Br_{Br_2}-Br_{Br_2} = 2.313$ Å. Как соединения Bi(III), так и полибромид Sb(III) данного структурного типа стабильны на воздухе.

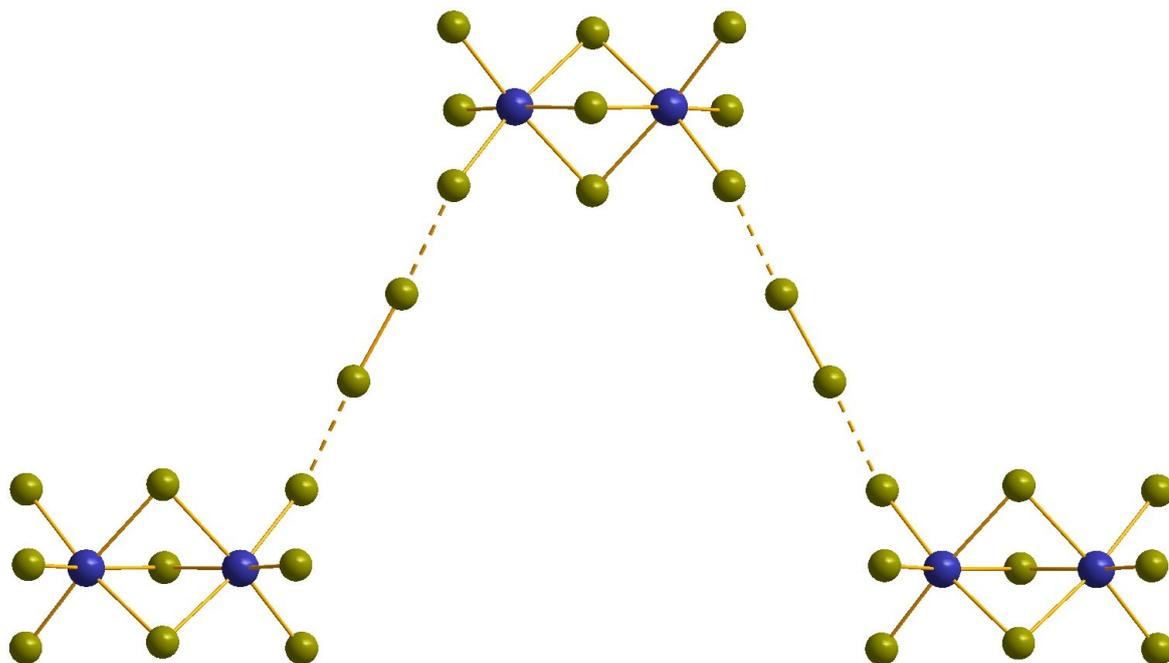


Рис. 30. Фрагмент анионной части структуры $(TMA)_3\{[Sb_2Br_9](Br_2)\}$ [37].

Отдельно стоит обсудить смешанновалентный комплекс состава $(C_7H_{13}NH)_4\{[SbBr_6]_2(Br_2)_2\}$ [36]. Структура состоит из изолированных октаэдрических анионов $[SbBr_6]^{3-}$, $[SbBr_6]^-$ и молекул Br_2 . Общая симметрия соединения кубическая, пространственная группа симметрии (ПГС) – $Fm-3m$, параметр a равен 13.873 Å, тип NaCl. Анионы и молекулы брома занимают позиции атомов Na и Cl соответственно; катионы расположены в восьми тетраэдрических пустотах. Молекула брома параллельна осям элементарной ячейки и контактирует с комплексными анионами $[SbBr_6]^{3-}$ на среднем расстоянии 3.11 Å.

Адоиным С.А. и Бондаренко М.А. была получена серия полибромидов Sb(V) с различными органическими катионами [51–54]. Анионы полученных соединений состоят из комплексных анионов $[SbBr_6]^-$ и различных полибромосодержащих фрагментов: Br_2 , $(Br_3)^-$, $(Br_5)^-$. В анионе соединения $(2-Br-5-MePyH)_2\{[SbBr_6](Br_2)_2Br\}$ комплексные анионы изолированы, а полибромидный фрагмент представляет собой две молекулы брома, связанные контактами с бромидным анионом в линейную цепь ($Br_{Br_2}-Br_{Br_2} = 2.366$ Å; $Br_{Br_2} \cdots Br^- = 2.940$ и 3.115 Å) (Рис.

31). Анионы $[\text{SbBr}_6]^-$ в структуре данного соединения связаны в полимерные цепи за счет слабых контактов $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ на расстоянии 3.588 Å.

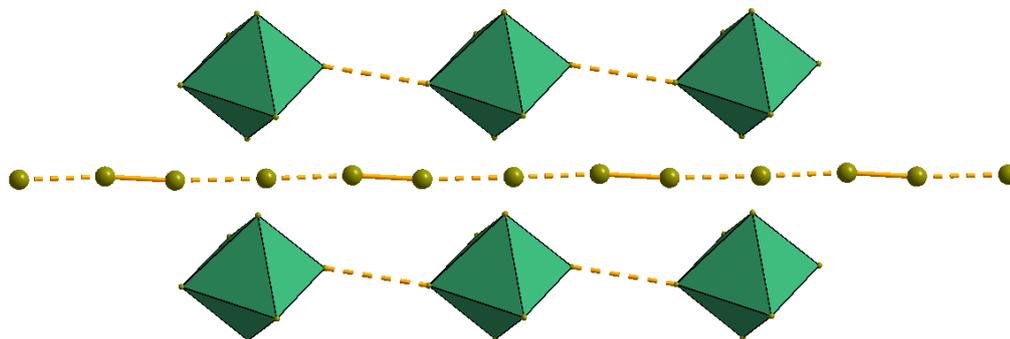


Рис. 31. Структура аниона соединения $(2\text{-Br-5-MePyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_2)_2\text{Br}\}$ [51].

Соединение состава $(4\text{-BrPyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$ несколько напоминает рассмотренное выше соединение; образуется полимерная цепь из октаэдрических анионов $[\text{SbBr}_6]^-$ (контакты $\text{Br} \cdots \text{Br} = 3.353$ Å). Из симметричных анионов $(\text{Br}_3)^-$ ($\text{Br-Br} = 2.548$ Å) также формируется полимерная цепь, расстояния $\text{Br}_{\text{Br}_3} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_3}$ составляют 3.494 Å. Обе полимерные подструктуры связаны между собой слабыми контактами $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{(\text{Br}_3)}$ 3.570-3.657 Å (Рис. 32). Оцененные в рамках теории функционала плотности энергии нековалентных взаимодействий в этом соединении составляют до 2.5 ккал/моль.

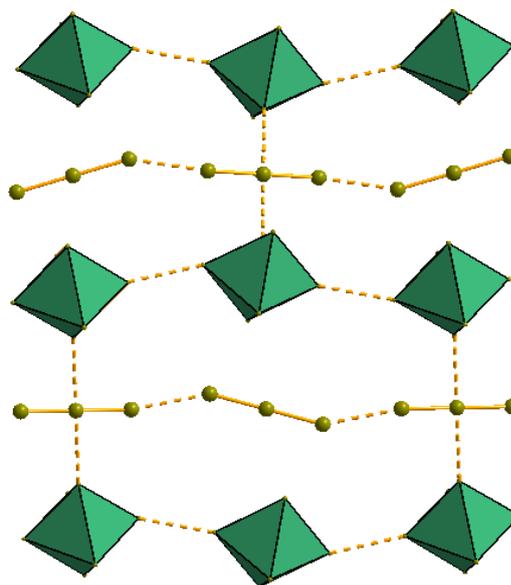


Рис. 32. Фрагмент структуры анионной части соединения $(4\text{-BrPyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_3)\}$ [51].

Смешанногалогенидные соединения сурьмы(III) (полииодо-бромантимонаты(III)) представлены тремя соединениями состава $(\text{TMA})_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$, $(4\text{-MePyH})_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$ и $\{(\text{Py})(\text{CH}_2)_2(\text{Py})\}\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$ [39]. Два первых соединения состоят из димерных анионов $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ связанных между собой молекулами иода. Расстояния $\text{I} \cdots \text{Br}$ равны 3.145 и 3.461 Å соответственно. Разница этих двух структур заключается в относительном расположении комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ и молекул иода (Рис. 33).

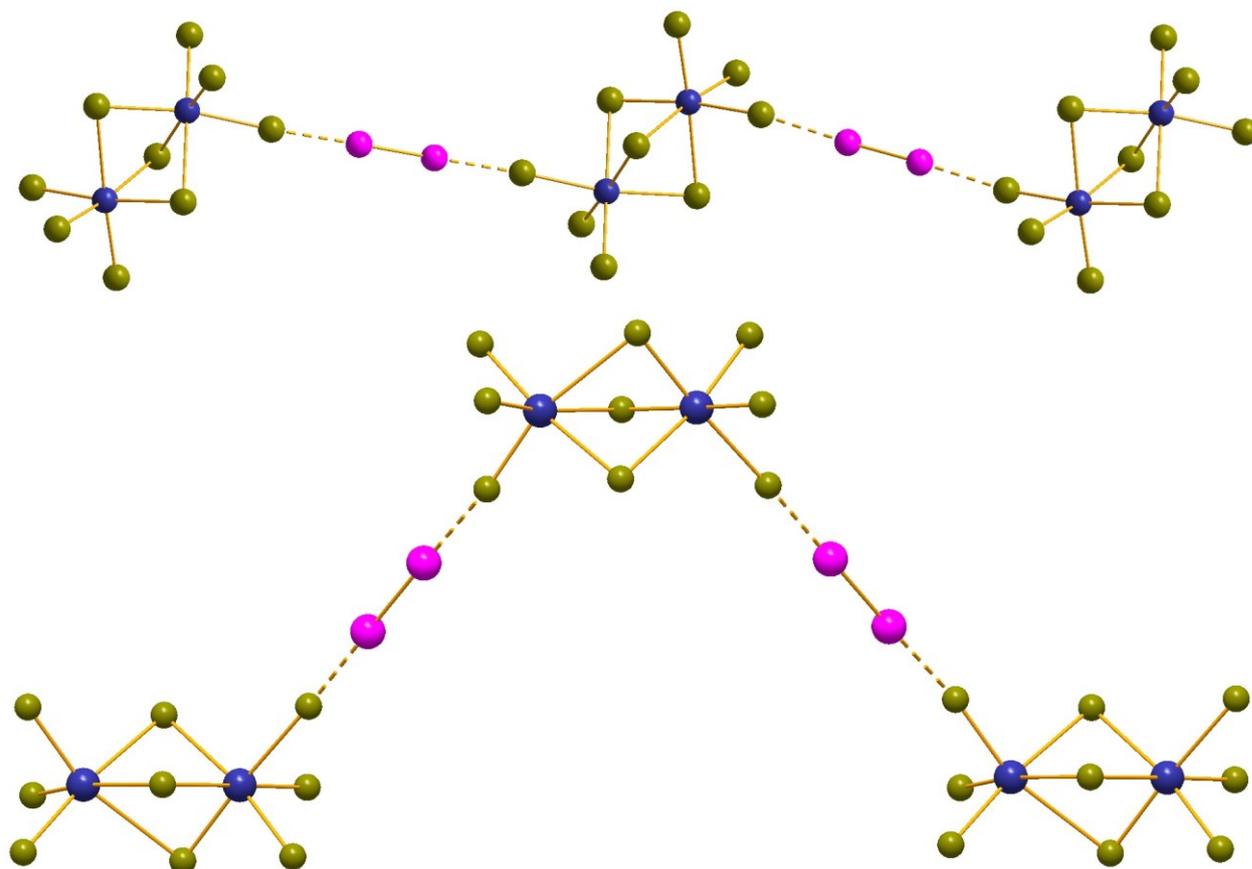


Рис. 33. Структуры анионов соединений $(TMA)_3\{[Sb_2Br_9](I_2)\}$ (*сверху*) и $(4-MePyH)_3\{[Sb_2Br_9](I_2)\}$ (*снизу*) [39].

Структура соединения $\{(Py)(CH_2)_2(Py)\}\{[SbBr_5](I_2)\}$ имеет несколько особенностей. Координационное число $Sb(III)$ равно пяти (лигандное окружение формирует искаженную тетрагональную пирамиду). Самый удалённый бромидный лиганд (расстояние $Sb-Br_{терм}$ 2.978 против 2.638-2.833 Å) связан с молекулой иода (расстояние $I \cdots Br$ составляет 2.953 Å) (Рис. 34). Согласно расчетам в рамках теории функционала плотности энергия контактов $I \cdots Br$ составляет от 1.6 до 6.9 ккал/моль. Все три соединения термически стабильны до температуры 100 °С; оценённая ширина запрещенной зоны для первого и третьего соединений меньше 1.5 эВ. На основе соединения состава $(TMA)_3\{[Sb_2Br_9](I_2)\}$ было создано тестовое устройство и оценены его вольтамперные характеристики. Значения фототока позволяют считать данное соединение многообещающим с точки зрения фотовольтаических свойств.

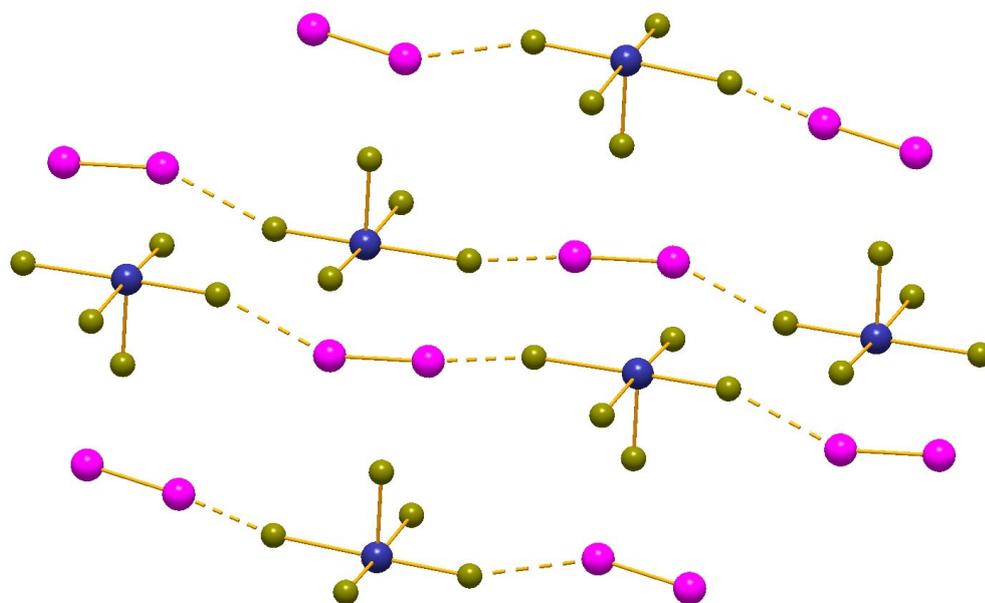


Рис. 34. Строение анионной части соединения $\{\text{Py}(\text{CH}_2)_2\text{Py}\}\{[\text{SbBr}_5](\text{I}_2)\}$ [39].

В 2010 году описано соединение, содержащее в своей структуре полииодидные фрагменты и хлорантимонатные анионы $\{(\text{CH}_2)_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\}^{2+}\{[\text{SbCl}_5](\text{I}_8)\}$ [61]. Три полииодидных фрагмента (два трииодидных аниона и молекула иода) благодаря контактам $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.635, 3.797 Å) формируют полимерные цепи (Рис. 35, *a*). Структура имеет слоистое строение. Слои катионов тетраметилендиаммония чередуются с анионными слоями, ориентированными вдоль кристаллографической оси *a* и содержащими пентакоординированные комплексные анионы $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ и полииодидные фрагменты (Рис. 35, *б*). Полииодидная часть никак не связана с хлорантимонатным анионом, контактов $\text{I}\cdots\text{Cl}$ на расстояниях меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для этих атомов (3.73 Å [92]) обнаружить не удаётся. Авторы статьи отмечают наличие взаимодействий $\text{Sb}\cdots\text{I}$ (4.294 и 3.820 Å).

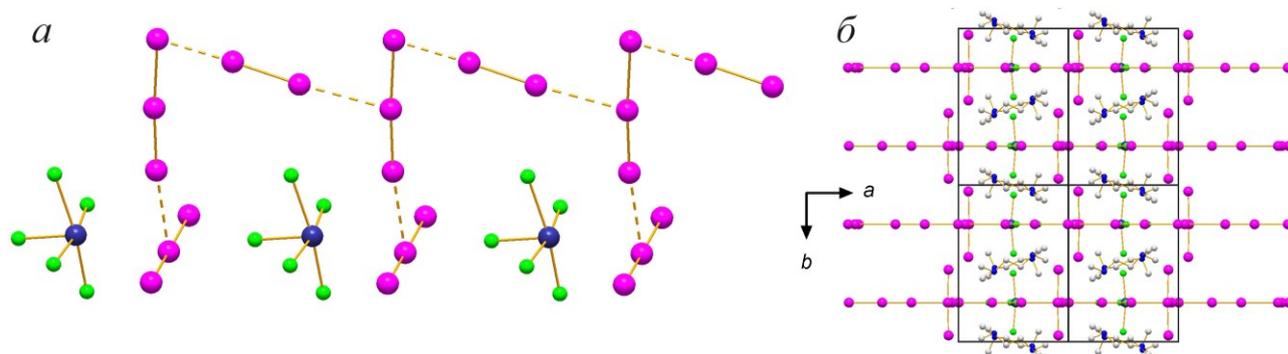


Рис. 35. *a* – полииодидная зигзагообразная цепь и анионы $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ в структуре соединения $\{(\text{CH}_2)_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\}^{2+}\{[\text{SbCl}_5](\text{I}_8)\}$ [61]; *б* – кристаллическая упаковка того же соединения вдоль оси *c*.

В 2022 году группой профессора Шевелькова А.В. был получен и охарактеризован полииодоантимонат состава $(\text{HripeH}_2)_2\{[\text{Sb}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)\}$ (HripeH_2 – дипротонированный 1,4-диазациклогептан или гомопиперазин) [63]. В его структуре анионы $[\text{Sb}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ сформированы

соединенными по общему ребру октаэдрами, расстояния $\text{Sb-I}_{\text{терм}}$ и $\text{Sb-I}_{\mu 2}$ равны 2.80-3.01 Å и 3.12, 3.34 Å соответственно. Молекулы иода связывают иодоантимонатные анионы в зигзагообразные цепи (Рис. 36) на расстояниях 3.42 Å. Длина связи I-I в молекуле иода 2.73 Å, больше, чем в кристаллическом иоде. Гомопиперазиниевые катионы связывают цепочки водородными связями (2.76-2.90 Å) в трёхмерный каркас. Соединение стабильно до 130 °С и имеет ширину запрещённой зоны 1.41 эВ. Спектр КР полииодометаллата демонстрирует широкую асимметричную полосу около 165 см^{-1} . Разложение спектра на отдельные моды колебаний даёт пять пиков. Один из них около 176 см^{-1} может быть отнесён к валентным колебаниям молекул иода, полосы около 163, 150 и 140 см^{-1} – валентным колебаниям иодоантимонатных анионов.

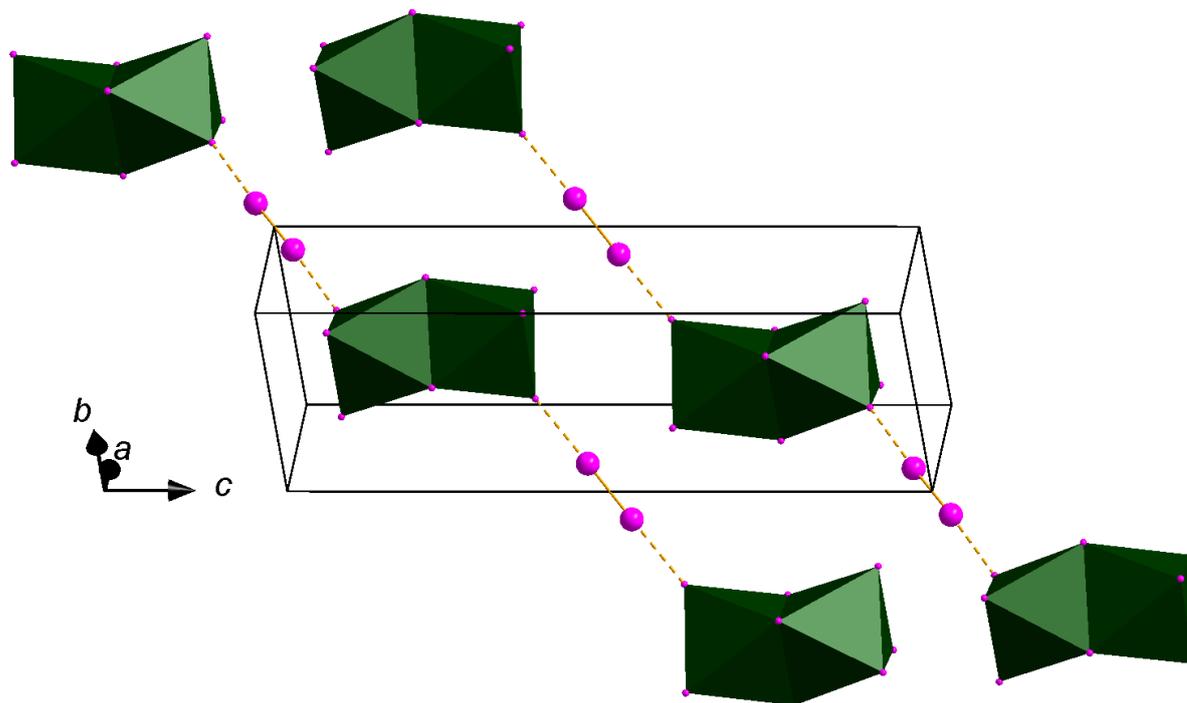


Рис. 36. Фрагмент структуры соединения $(\text{HpipeH}_2)_2\{[\text{Sb}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)\}$ [63].

1.2.3. Полигалогениды селена

В 1996 году описан первый полибромид селена [181]. Взаимодействие селена, брома и соли триметилфенилammония в ацетонитриле привело к получению соединения состава $(\text{Me}_3\text{PhN})_2\{[\text{Se}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)\}$. Биядерные анионы $[\text{Se}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$ образованы двумя октаэдрами $\{\text{SeBr}_6\}$, связанными через общее ребро. Расстояния $\text{Se-Br}_{\text{терм}}$ и $\text{Se-Br}_{\mu 2}$ равны 2.384-2.573 и 2.792-2.943 Å соответственно. Молекулы брома контактируют с двумя терминальными бромидными лигандами (Рис. 37). Расстояние $\text{Br}_{\text{Br}2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ равно 3.098 Å; длина связи в координированной молекуле брома составляет 2.339 Å. В другой работе была продемонстрирована возможность образования серии изоструктурных смешанных бромидов и полибромидов Te(IV) и Se(IV) с катионом триметилфенилammония [182]. Всего с данным катионом получено три соединения: два комплекса Se(IV) и Te(IV) , а также смешанное соединение состава

$(\text{Me}_3\text{PhN})_2\{[\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)\}$. В последнем комплексе 25% атомов селена изоморфно замещено на теллур; расстояние в молекуле брома немного отличается от соединения Te(IV) (2.332 Å) и Se(IV) (2.339 Å) и составляет 2.336 Å. Расстояние $\text{Br}_{\text{Br}_2}\cdots\text{Br}^-$ равно 3.070 Å против 3.122 и 3.097 Å в чистых изоформах Te и Se соответственно. Анионы $[\text{Se}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$ связаны между собой короткими контактами $\text{Br}_{\text{Br}_{10}2}\cdots\text{Br}_{\text{TePM}}$ (3.247, 3.411). Таким образом, общий мотив структуры трёхмерный.

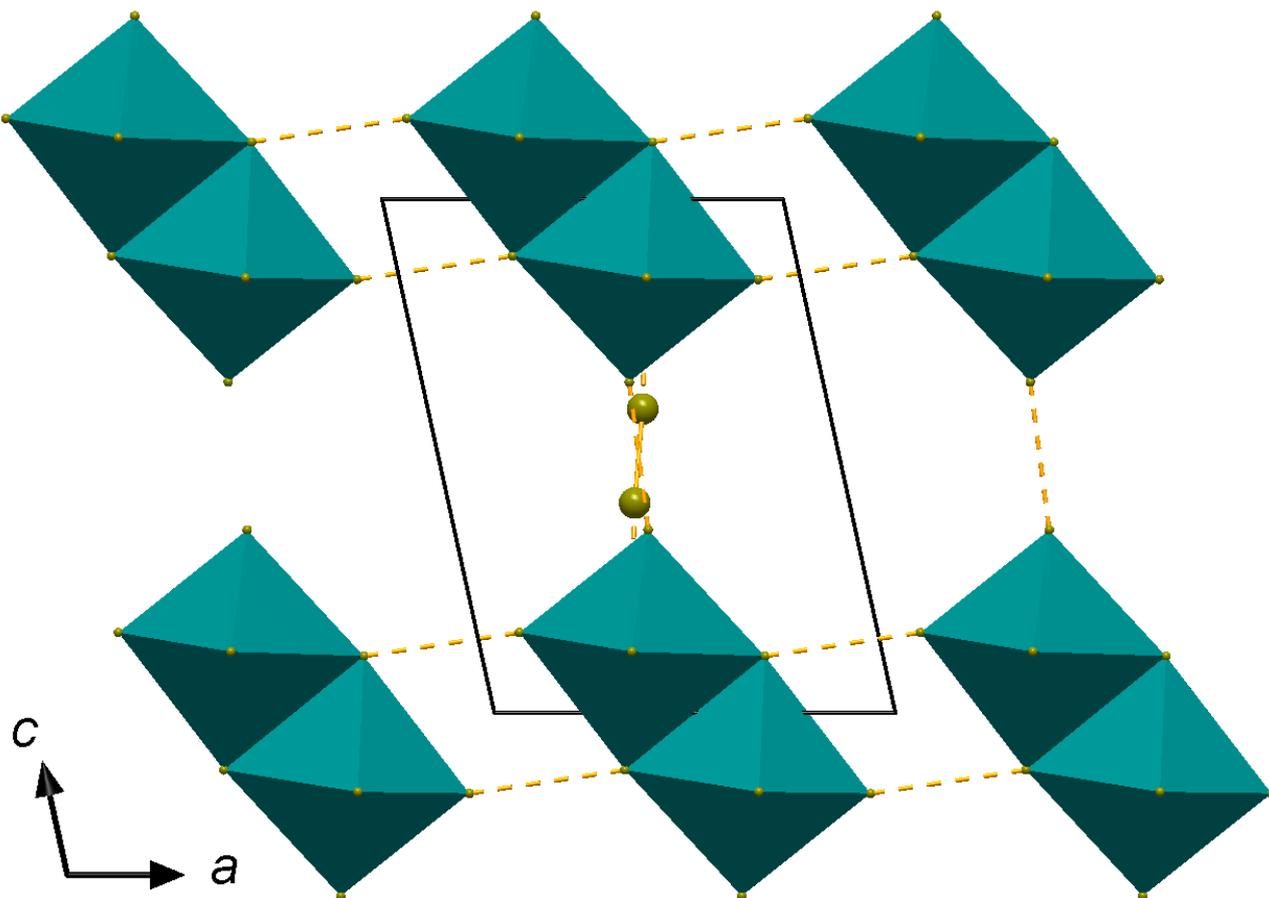


Рис. 37. Строение фрагмента анионной части соединения $(\text{Me}_3\text{PhN})_2\{[\text{Se}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)\}$ [181].

В другой работе взаимодействие N,N-диметил-2-селеномочевины с бромом в дихлорметане привело к получению красных кристаллов полибромоселената состава $\{(\text{H}_2\text{N})(\text{Me}_2\text{N})\text{CBr}\}_5\{[\text{SeBr}_6][\text{Se}_2\text{Br}_9](\text{Br}_3)_2\}$ [183]. В структуре представлены три различных аниона – октаэдрические моноядерные $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ с расстояниями $\text{Se}-\text{Br}_{\text{TePM}}$ 2.567-2.582 Å, биядерный анион $[\text{Se}_2\text{Br}_9]^-$ ($\text{Se}-\text{Br}_{\text{TePM}}$ – 2.375-2.398 Å, $\text{Se}-\text{Br}_{\text{Br}_3}$ – 2.843-2.868 Å) и два асимметричных трибромидных аниона (Br_3^-) (2.427, 2.744 Å) (Рис. 38, а). Трибромидный анион участвует в нековалентных контактах с октаэдрическим анионом (расстояния $\text{Br}_{\text{TePM}}\cdots\text{Br}_{(\text{Br}_3)} - 3.344$ Å) и биядерными анионами (два контакта длиной 3.056 и 3.585 Å). Благодаря этим контактам анионная часть имеет трёхмерный структурный мотив (Рис. 38, б). Атомы брома катионов также вовлечены в нековалентные контакты, однако разупорядочение катионов затрудняет анализ взаимодействий с их участием.

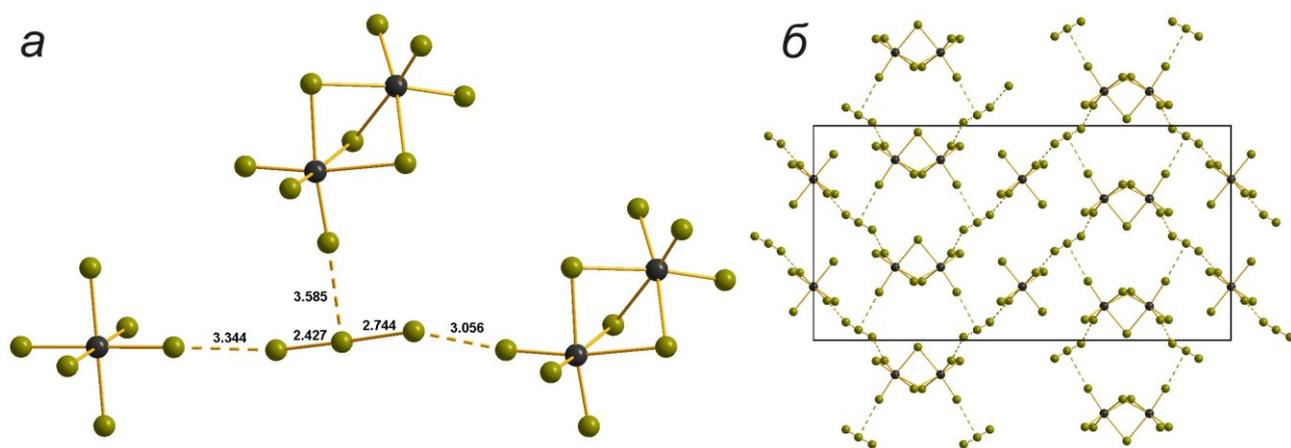


Рис. 38. Строение нековалентных контактов в соединении $\{(H_2N)(Me_2N)CBr\}_5\{[SeBr_6][Se_2Br_9](Br_3)_2\}$ [183] (а); трёхмерная супрамолекулярная сеть, сформированная нековалентными контактами вдоль оси *a* (б). Атомы селена чёрные.

1.2.4. Полигалогениды олова

Среди всех галогенидных соединений олова перовскитоподобные структуры состава A_2SnX_4 и $ASnX_3$ особенно интересны с точки зрения потенциального применения в фотовольтаике. Первостепенное значение для электронных свойств слоистых перовскитов имеет катионный слой: меняя строение катионной части, можно изменять значение ШЗЗ, что было продемонстрировано в нескольких работах [184–188].

В статье 1991 года [62] впервые описано два изоструктурных полихлорометаллата Pd(IV) и Sn(IV) состава $(TMA)_2\{[MCl_6](Cl_2)_x\}$. Кристаллическая структура была определена только для полихлоропалладата, фазовый состав полихлорида олова был подтвержден методом РФА. Содержание хлора для обоих соединений было определено при помощи элементного анализа. Значение *x* для полихлоростанната приблизительно равно 0.6.

Соединения олова, содержащие полигалогенидные фрагменты представлены сравнительно небольшим числом структур. До начала нашей работы в CCDC было представлено всего семь подобных соединений. Четыре из них – триодидные соли различных комплексов олова [189–192], не имеющих каких-либо супрамолекулярных контактов. Данные соединения не рассматриваются в данном литературном обзоре.

Достаточно подробно описаны два полибромиды олова(IV) [60]. Синтез проводили взаимодействием $MgBr_2$ (первый эксперимент) или $MnBr_2$ (второй эксперимент), SnI_4 , Br_2 и краун-эфира (18-краун-6) в ионной жидкости. Первое соединение состава $(BMIm)_2\{[SnBr_6](Br_2)\}$ было получено из системы с $MgBr_2$ (BMIm – 1-бутил-3-метилимидазолий). Ожидалось, что объёмный катион $[(18\text{-краун-6})Mg]^{2+}$ будет способствовать сборке широкого ряда анионов сложного состава, как это было описано для соединений Zn(II) [193,194], но координированный краун-эфир в структуре отсутствует. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии;

зигзагообразные цепочки, образованные октаэдрическими анионами $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и молекулами брома расположены вдоль кристаллографической оси c ; между цепями расположены катионы имидазолия (Рис. 39). Расстояние $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляет 3.244 Å. По результатам термогравиметрического анализа было установлено, что данное соединение проявляет высокую термическую стабильность: потеря массы начинается при 250 °С.

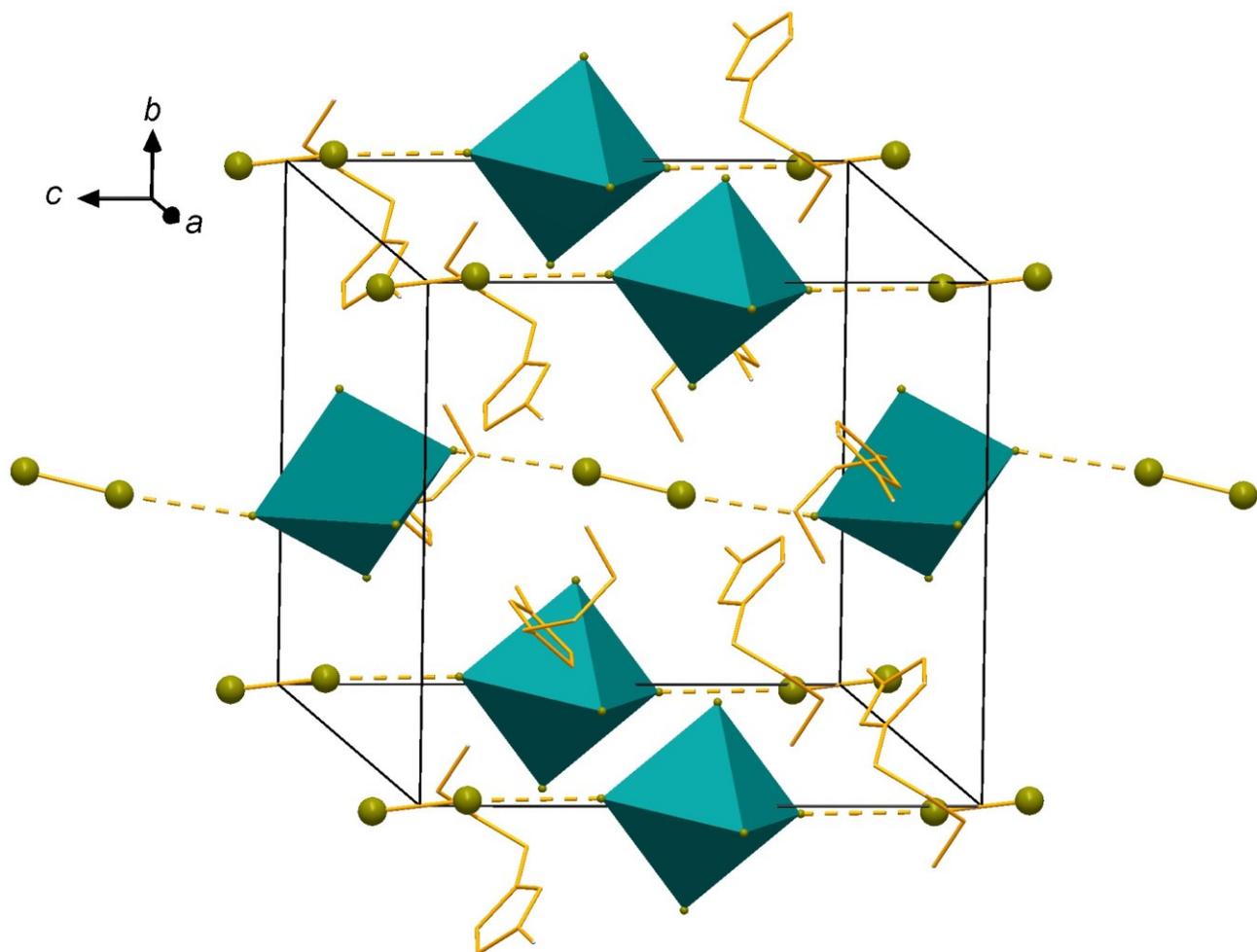


Рис. 39. Строение элементарной ячейки соединения $(\text{BMIm})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$ [60].

Второе соединение состава $[(18\text{-краун-6})\text{MnBr}]_4\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_2)_{4.5}\}$, кристаллизуется в триклинной сингонии. Mn^{2+} координирован сильно искаженной молекулой краун-эфира и бромидным анионом, который разупорядочен по двум позициям (Рис. 40). В структуре присутствуют два неэквивалентных катиона $[(18\text{-краун-6})\text{MnBr}]^+$. Одна из молекул брома разупорядочена по двум позициям, расположенным крест-накрест друг относительно друга; расстояния $\text{Br}-\text{Br}$ равны 2.328 и 3.324 Å. Вторая молекула разупорядочена по трём позициям с расстояниями $\text{Br}-\text{Br}$ 2.336, 2.316 и 2.324 Å. В свою очередь, разупорядоченные по трём позициям молекулы связаны дополнительной молекулой брома; примечательно, что углы рассматриваемых связей сильно меньше 180° . Длина межмолекулярных контактов $\text{Br} \cdots \text{Br}$ варьируется в диапазоне 2.530-3.060 Å. Если учитывать более удалённые контакты (3.377 Å), то

анионную часть в целом можно рассматривать как бесконечную двухмерную плоскость. Также можно отметить незначительные контакты между анионом $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и молекулой брома на расстоянии 3.628 Å. Второе соединение не демонстрирует особенной термической стабильности: разложение начинается уже при комнатной температуре при выделении из маточного раствора.

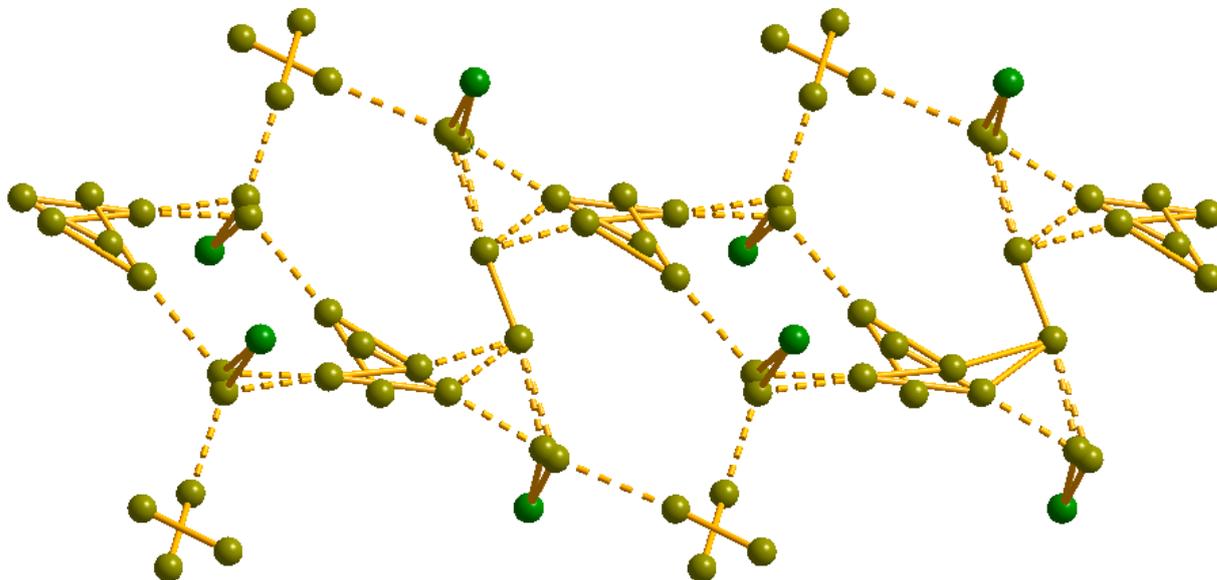


Рис. 40. Разупорядочение молекул брома и контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в соединении $[(18\text{-краун-}6)\text{MnBr}]_4\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_2)_{4.5}\}$ [60].

В 2023 году, после характеристики серии полибромидов олова (см. раздел 4.3) было описано соединение состава $\text{T}_2\{[\text{Sn}_3\text{Br}_{18}](\text{Br}_2)_{0.5}\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, где $\text{T} = 1,3,5\text{-трис(4-аминофенил)бензол}$ [195]. В отличие от двух предыдущих соединений, авторам данной статьи удалось получить его в среде бромоводородной кислоты. В структуре представлены октаэдрические анионы $[\text{SnBr}_6]^{2-}$, бромидные лиганды которых формируют ВС с молекулами воды. Молекула брома имеет заселённость меньше единицы и разупорядочена по двум позициям (заселенности составляют 0.293 и 0.139). Анализ нековалентных контактов на расстояниях меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов брома (3.66 Å) обнаруживает только слабые взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$ длиной 3.613 Å (Рис. 41). Кроме этого, молекула брома связана ВС с аммонийными группами катиона. Соединение стабильно на воздухе, была проведена его характеристика оптическими методами. Рассчитанная из спектров диффузного отражения величина ШЗЗ составляет 2.40 эВ. Спектр фотолюминесценции данного соединения имеет уширенную полосу эмиссии около 710 нм (полуширина 200 нм). В спектре возбуждения люминесценции полоса расположена около 350 нм. Авторы связывают её с поглощением изолированных октаэдрических анионов $[\text{SnBr}_6]^{2-}$.

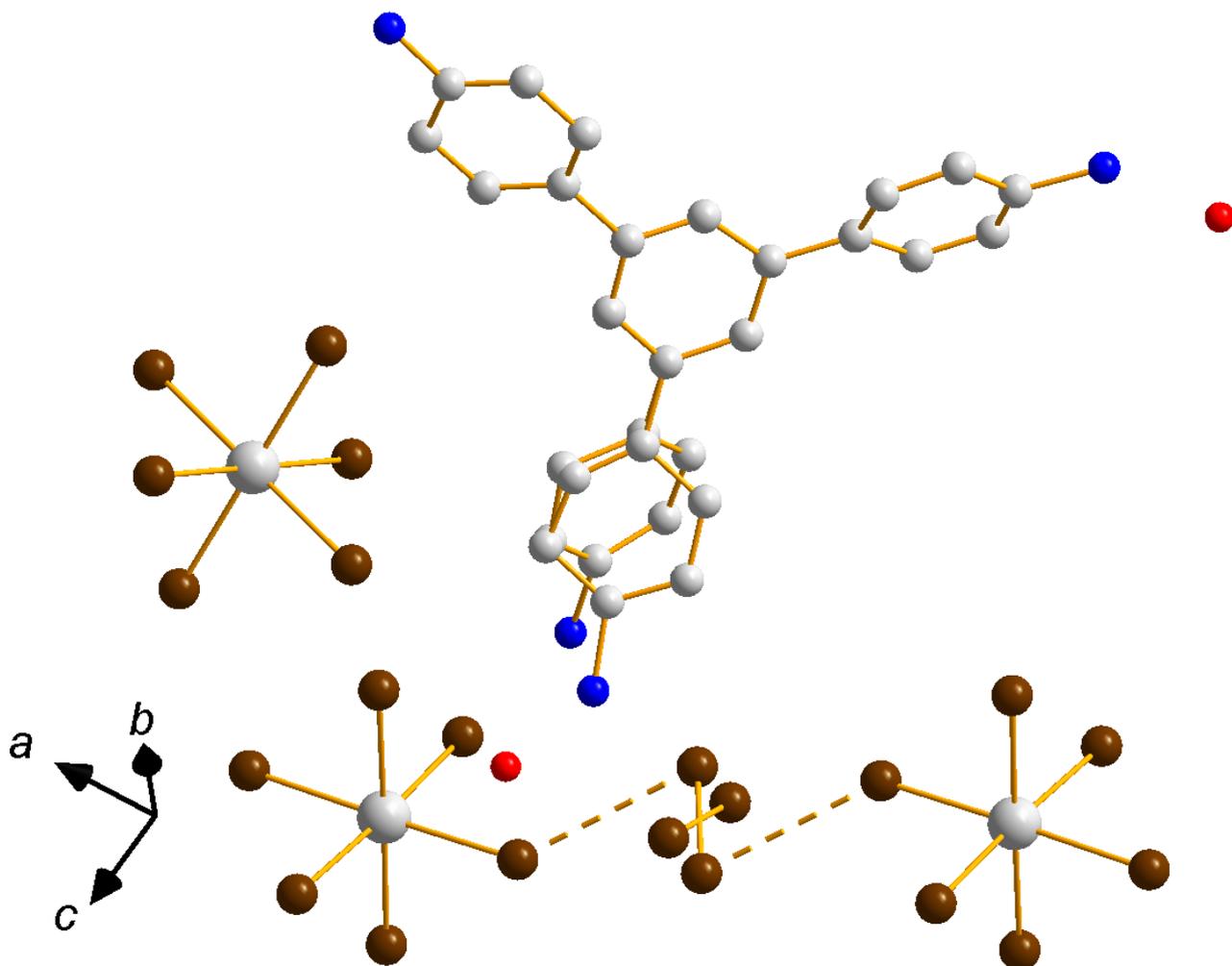


Рис. 41. Фрагмент структуры соединения $T_2Sn_3Br_{18} \cdot 4H_2O \cdot 0.5Br_2$ [195]. Один из 4-аминофенильных фрагментов разупорядочен.

1.2.5. Полигалогениды теллура

Для теллура(IV) характерны моноядерные дискретные октаэдрические комплексы; крупные анионы с числом атомов теллура(IV) больше четырёх [196] не описаны в литературе. Наличие у галогентеллуридов необычных физических свойств, например, термохромизма [5,197-200] вызывает определенный интерес.

Один из первых полигалогенметаллатов теллура(IV), состав которого записывается как $(Me_3NH)_2\{[TeI_5](I)_2\}$, был представлен в 1986 году Кириямой и соавторами [201]. Октаэдры $\{TeI_6\}$ через общие вершины связаны в полимерную цепь ($Te-I_{терм} = 2.933 \text{ \AA}$, $Te-\mu_2-I = 3.100, 3.124 \text{ \AA}$), расположенную вдоль направления c (Рис. 42). Полииодидный фрагмент представляет собой линейные цепи с практическими одинаковыми расстояниями I-I ($3.091, 3.133 \text{ \AA}$), также расположенные вдоль оси c .

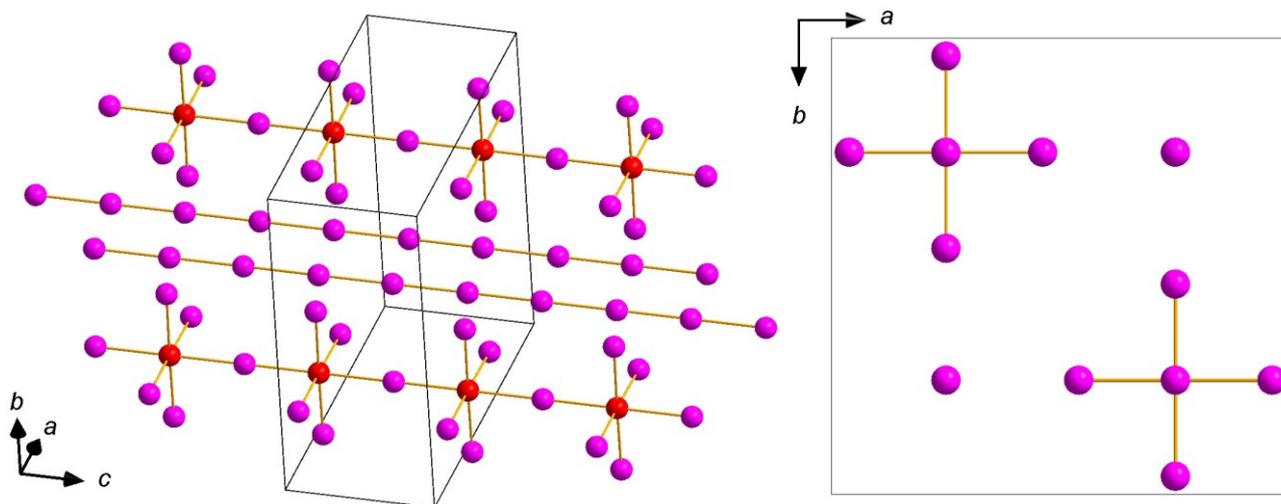


Рис. 42. Фрагмент структуры полииодотеллулата $(Me_3NH)_2\{[TeI_5](I)_2\}$ [201]. Катионы триметиламмония не показаны.

Полигалоген-галогенметаллатный комплекс Te(IV) состава $(TMA)_2\{[TeI_6](I)_2\}$ был синтезирован той же группой [202]. Атом теллура координирован шестью иодидными лигандами, длина связей Te-I составляет 2.933, 3.017 и 2.857 Å. Искаженные дискретные комплексные анионы $[TeI_6]^{2-}$ связываются молекулами иода в бесконечные зигзагообразные цепочки; расстояние $I_{I_2} \cdots I_{терм}$ равно 2.748 Å, против 2.678 Å в твёрдом иоде (Рис. 43). В этом соединении был обнаружен фазовый переход при 234 К с энтальпией 2.4 кДж/моль.

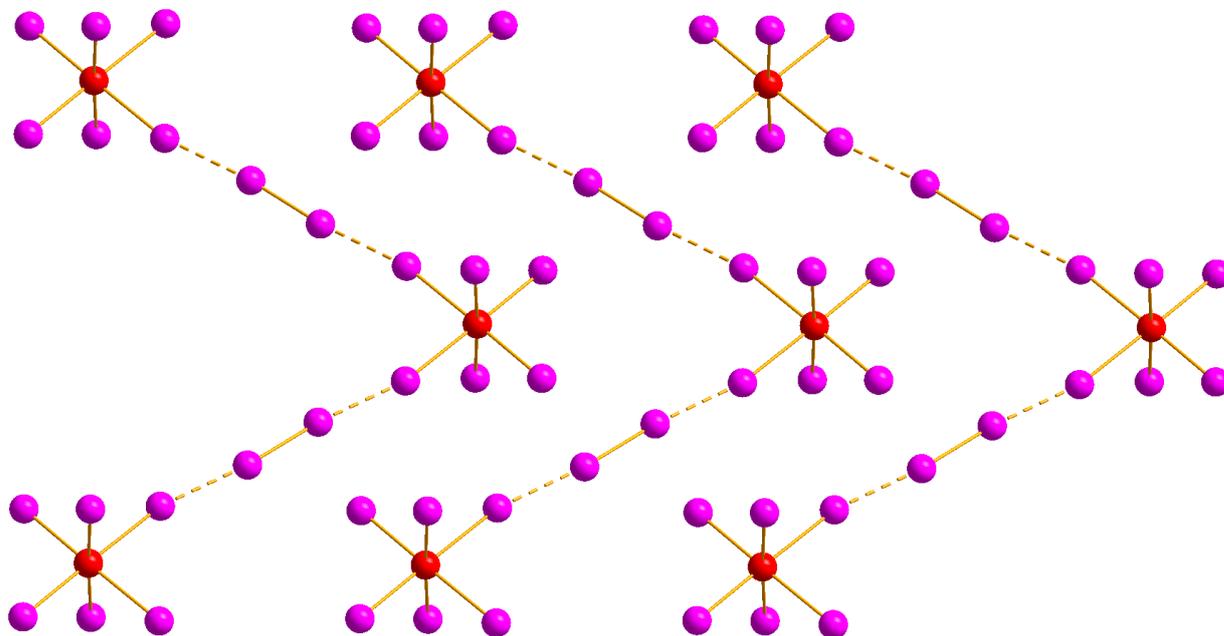


Рис. 43. Структура анионной части полииод-иодотеллулатов состава $(Cat)_2\{[TeI_6](I)_2\}$ (Cat = TMA, PyH) [202].

В 2010 году с пиридиниевым катионом описано соединение такого же состава и строения [203]. Схема синтеза отличается от предыдущего соединения: целью авторов статьи, вероятно, было получение металлоорганических соединений теллура; взаимодействием $(PyH)[(tmp)TeI_2]$

(tmp – 2,3,5,6-тетрамтилфенил) с иодом в толуоле был получен темный осадок, который затем растворили в дихлорметане. При добавлении воды на поверхности раздела фаз были получены кристаллы полииод-иодотеллулата(IV) $(\text{PyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$. Длина связей $\text{Te}-\text{I}_{\text{терм}}$ в искаженных октаэдрических анионах составляет 2.844-3.046 Å. Длина связи в молекуле иода больше, чем в полииодиде с катионом тетраметиламмония, и составляет 2.771 Å, зигзагообразные цепи сформированы контактами $\text{I}_{12}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ на расстояниях 3.282 Å. Можно отметить также наличие более удалённых контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ ближе к сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов (Рис. 44). Если учитывать их, структура имеет трёхмерный мотив.

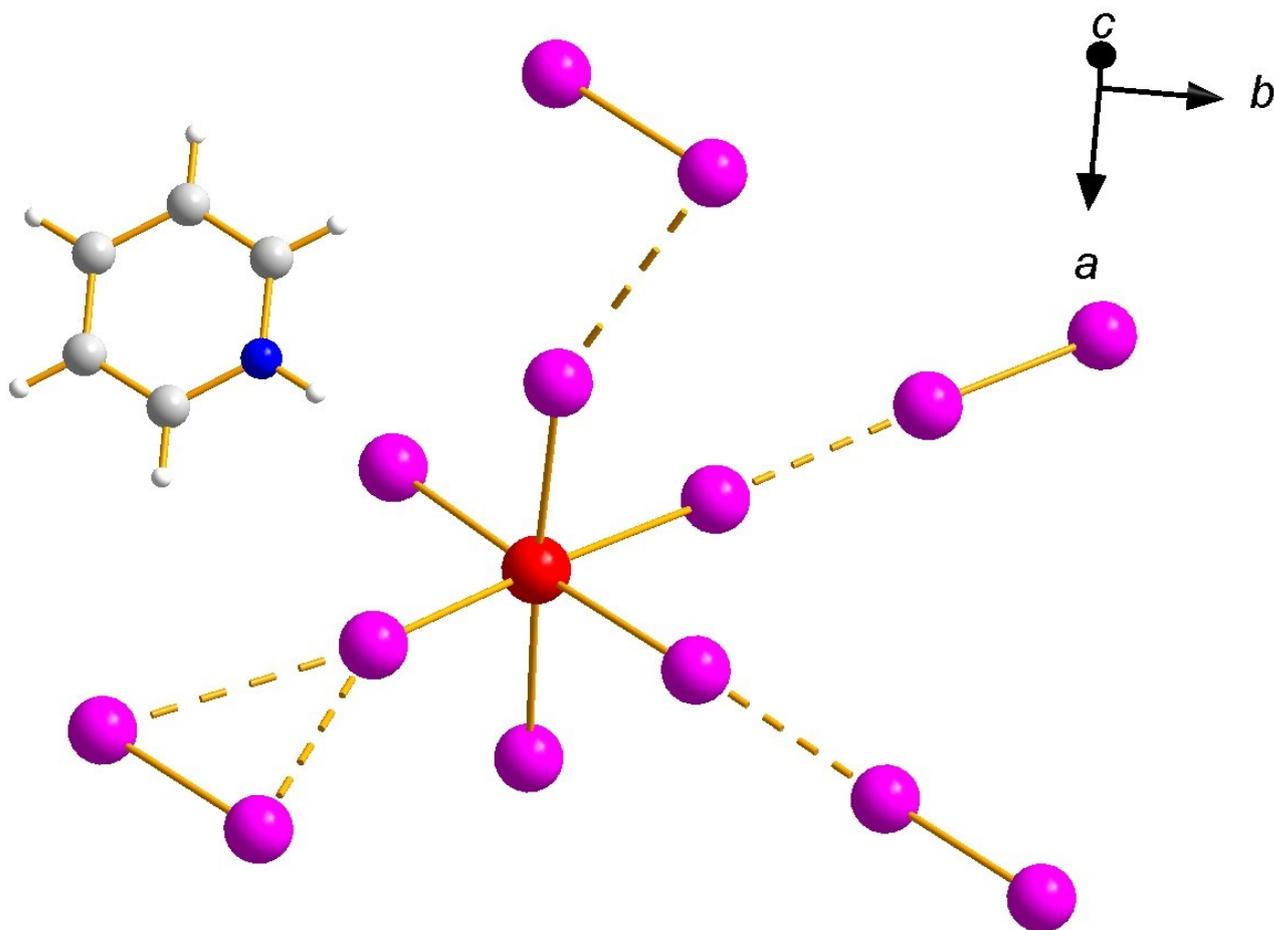


Рис. 44. Строение нековалентных контактов в соединении $(\text{PyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$.

Все вышеприведённые статьи не описывают каких-либо физико-химических свойств, ограничиваясь структурной характеристикой. Целью же недавно вышедшей статьи [59], напротив, стала целенаправленная модификация иодотеллулатов(IV) путём включения в структуру полигалогенидных фрагментов (Таблица 1). Включение их привело к значительному снижению ширины запрещенной зоны (1.18-1.25 эВ в полигалогенметаллатах против 1.42 эВ для иодотеллулата $(4\text{-BrPy})_2[\text{TeI}_6]$).

Таблица 1. Значения ШЗЗ и длины связей в соединениях работы [59].

Соединение	ШЗЗ, эВ	Расстояние Te-I, Å
$(\text{PyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$	1.20	2.834, 2.920, 3.046
$(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$	1.21	2.814-3.092
$(4\text{-IPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$	1.25	2.954
$(\text{HPyz})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)_2\}$	1.18	2.840-3.083
$(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_3)\}$	(соединение нестабильно)	2.872-3.000
$(4\text{-BrPyH})_2[\text{TeI}_6]$	1.42	2.872, 2.966, 3.000

Стоит остановиться на структуре полученных полииодидов подробнее, поскольку каждый из них отличается своим строением. Структура полииодотеллурата(IV) с пиридином состава $(\text{PyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$ для данной статьи была получена заново при другой температуре и немного отличается кристаллографическими параметрами от опубликованной в работе [203]. В соединении с 4-хлорпиридинием за счет контактов $\text{I}_{12}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ (3.287, 3.353 Å) формируются зигзагообразные цепи, которые затем сшиваются в плоскости более слабыми контактами на расстояниях ближе к сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов для атомов иода (3.957 Å). Атомы хлора в катионе также вовлечены во взаимодействия, однако расстояния $\text{I}\cdots\text{Cl}$ несколько превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (3.770 против 3.73 Å).

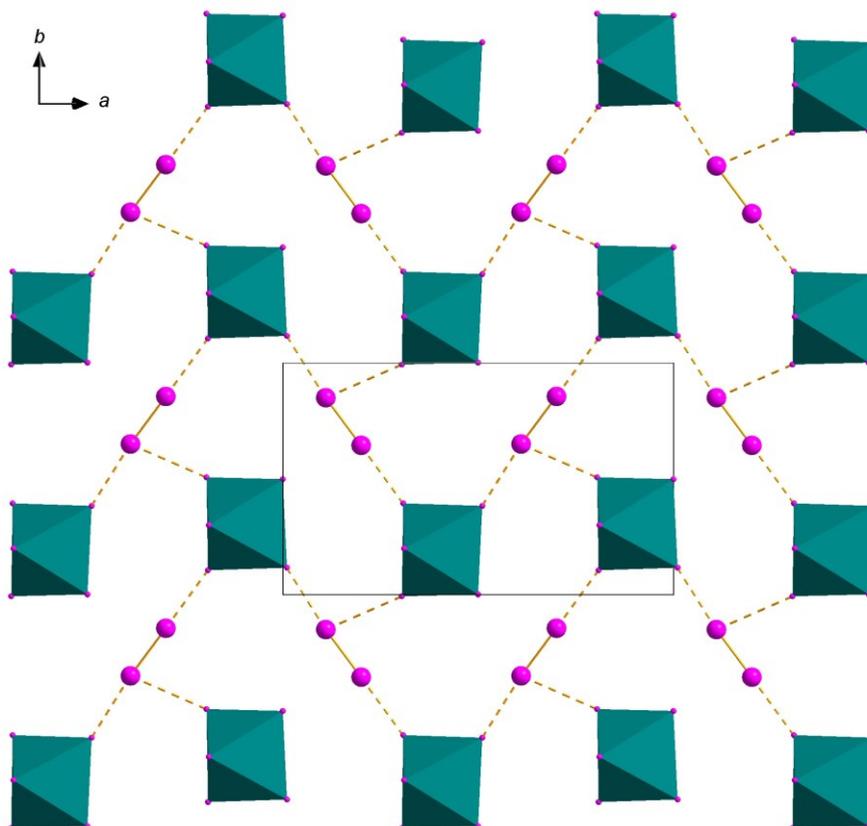


Рис. 45. Структура нековалентных контактов, формирующих двухмерный структурный мотив в соединении состава $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$ [59].

$(4\text{-IPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$ кристаллизуется в тригональной ПГС $P3_2$, в отличие от двух предыдущих соединений, которые принадлежат моноклинным сингониям. В независимой части ячейки представлено три кристаллографически независимых комплекса аниона $[\text{TeI}_6]^{2-}$, шесть катионов 4-иодпиридиния и три молекулы иода. Столь значительное количество строительных блоков ведет к формированию широкого разнообразия нековалентных взаимодействий. Между анионами $[\text{TeI}_6]^{2-}$ и молекулами иода можно обнаружить более короткие контакты типа **I** (3.365-3.410 Å, Рис. 46, *a*), так и более дальние типа **II** (3.830-3.919 Å), формирующие трёхмерный супрамолекулярный каркас (Рис. 46, *б*). Атомы иода 4-иодпиридиниевых катионов формируют контакты (3.790, 3.867 и 3.830 Å для неразупорядоченных катионов).

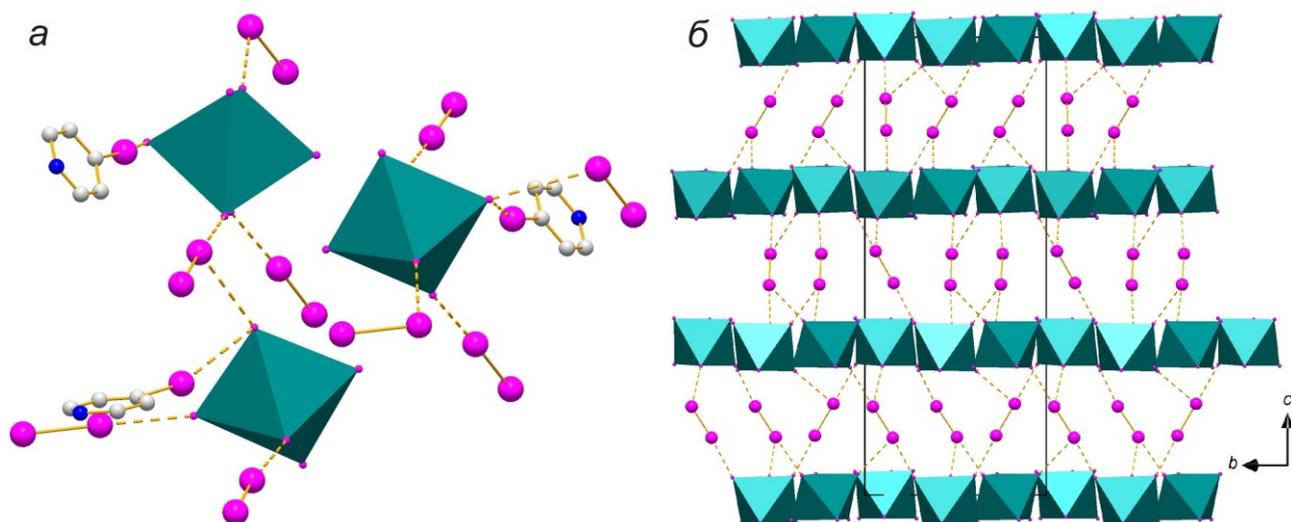


Рис. 46. Строение контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ молекул иода и неразупорядоченных катионов с анионами $[\text{TeI}_6]^{2-}$ (*a*); кристаллическая упаковка аниона вдоль направления *a* (*б*) в структурах из работы [59].

Атомы водорода не показаны.

В отличие от трёх предыдущих полииодидов два следующих, $(\text{HPyz})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)_2\}$ и $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_3)\}$, были синтезированы при комнатной температуре на воздухе путём растворения TeO_2 с пирозином или 4-хлорпиридином в 2М HI. Оба соединения нековалентными контактами $\text{I}\cdots\text{I}$ формируют трёхмерные структурные мотивы. Основной структурной особенностью полииодида $(\text{HPyz})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)_2\}$ являются контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ между иодотеллуридными октаэдрами (3.582 Å). На один октаэдр приходится по две молекулы иода (Рис. 47, *a*). Пирозиниевые катионы водородными связями (расстояния $\text{N-H}\cdots\text{I}$ составляют 1.946, 1.966 Å; $\text{N-N} - 2.788 - 2.807$ Å) формируют одномерные полимерные цепи. $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_3)\}$ – второе соединение в этой работе с 4-хлорпиридином. Асимметричные иодидные анионы (расстояния I-I равны 2.858, 2.972 Å) нековалентными взаимодействиями связаны с $[\text{TeI}_6]^{2-}$ на расстояниях (3.630, 3.744 Å). В отличие от $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$, в данном соединении можно обнаружить контакты $\text{Cl}\cdots\text{I}$ короче ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.647, 3.699 Å), а если принять во внимание ещё один контакт 3.757 Å, то в структуре можно выделить одномерные полимерные

цепи (Рис. 47, б). Два дальних контакта $I \cdots I$ (3.866, 3.921 Å) связывают полученные цепи в трёхмерный супрамолекулярный мотив.

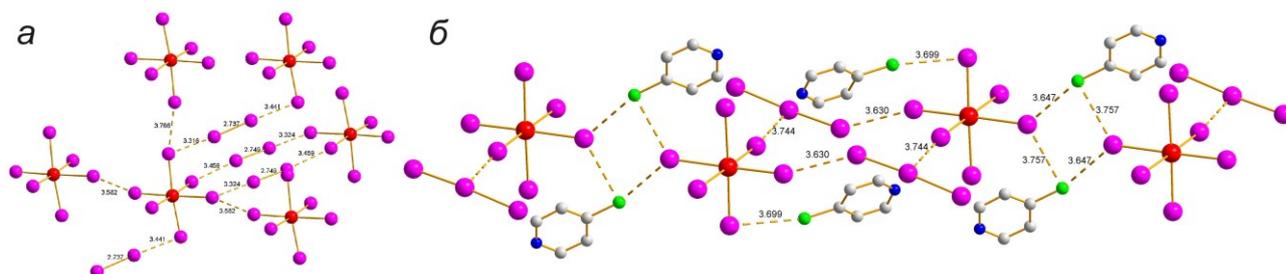


Рис. 47. Строение нековалентных контактов в структуре соединений $(\text{HPyz})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)_2\}$ (а); одномерные полимерные цепи, сформированные контактами $I \cdots I$ и $\text{Cl} \cdots I$ в $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_3)\}$ (б) [59].

Не так давно Усольцевым А.Н. и другими был синтезирован ряд полибромотеллуратов(IV) с катионами производных алкиламмония [56] и пиридиния [57,58]. Анионная часть соединений состоит из дискретных октаэдров $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и молекул брома. В зависимости от структурного мотива, полученные соединения можно разделить на три группы. Первая группа является наиболее распространенной: она представлена в четырёх соединениях (катионы – TMA^+ , PyH^+ , 4-MePyH^+ , и 2-ClPyH^+). Комплексные анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ связаны в зигзагообразные цепи молекулами брома (Рис. 48). Стоит отметить значительное искажение октаэдрических анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$; наблюдается увеличение длины связей $\text{Te}-\text{Br}_{\text{терм}}$ для контактирующих с молекулами брома бромидных лигандов, (2.821 против 2.605-2.694 Å в соединении с PyH^+ , 2.717-2.943 против 2.563-2.688 Å – 4-MePyH^+ ; 2.751-2.752 против 2.643-2.688 Å – TMA^+ ; 2.899 против 2.567-2.584 Å – 2-ClPyH^+). Расстояния $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 3.089, 3.094-3.231, 3.037-3.052 и 3.183 Å для соединений с катионами TMA^+ , PyH^+ , 4-MePyH^+ , и 2-ClPyH^+ соответственно; длины связей $\text{Br}-\text{Br}$ в молекулах брома схожи (2.338, 2.330-2.340, 2.325 и 2.329 Å соответственно).

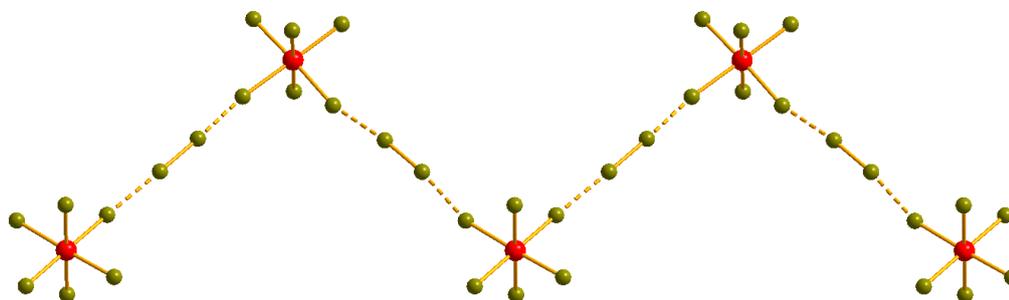


Рис. 48. Структура анионной части соединений состава $(\text{Cat})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$.

В соединении с катионом тетраэтиламмония (Et_4N^+) [56] структура аниона имеет сходное строение с анионами соединений, описанных выше, но молекула брома разупорядочена по четырем позициям (Рис. 49). Разупорядочение катиона также достаточно сильно, что затрудняет

оценку геометрии структуры и дальнейшее её изучение квантовохимическими методами. Расстояние $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляет 3.256 Å. Расстояние в разупорядоченных молекулах брома составляет 2.309 Å.

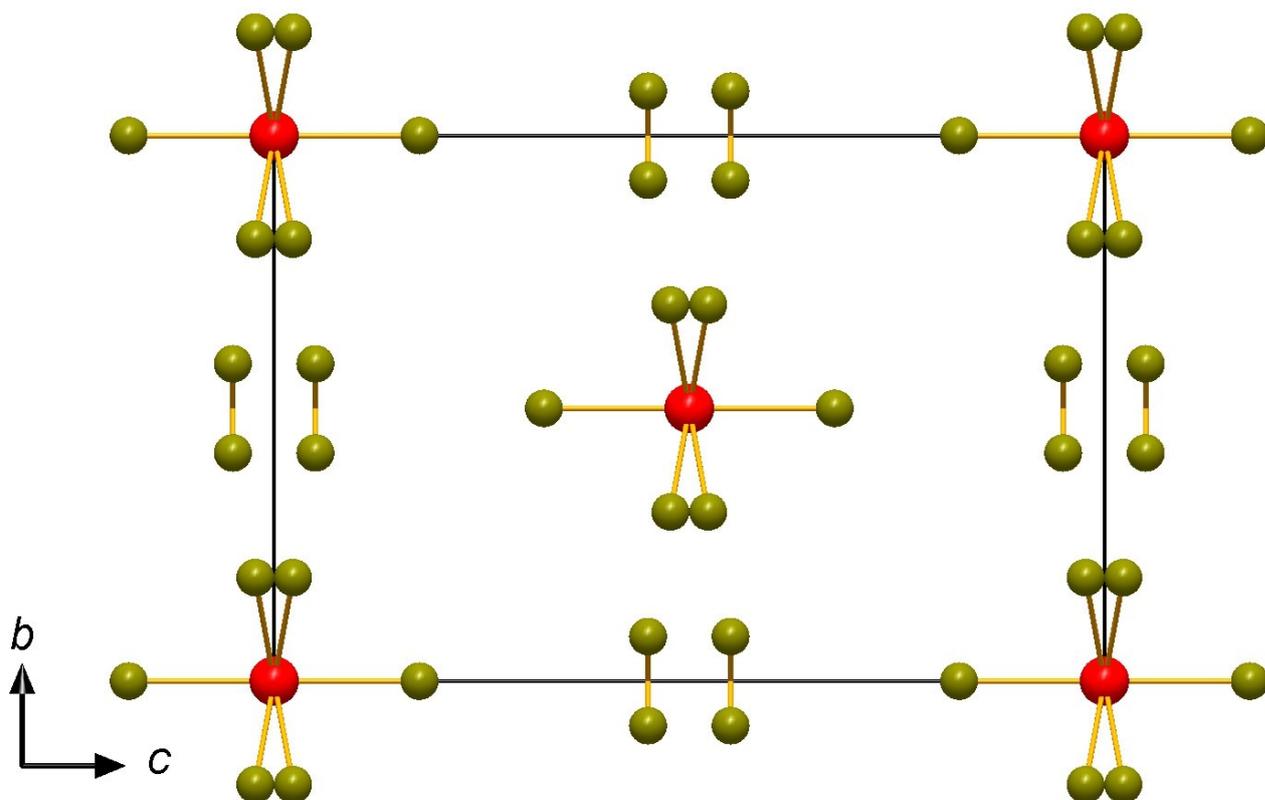


Рис. 49. Структура анионной части соединения $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ [56].

Другой структурный тип полибромотеллурата представлен в соединениях с 1-метилпиридинием и 2-метилпиридинием [57]. Анионная часть имеет цепочечное строение, но взаимная ориентация комплексных анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и молекул брома отличается (Рис. 50). Различие длин связей $\text{Te}-\text{Br}_{\text{терм}}$ в $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (2.643-2.728 Å) невелико. В структуре соединения с 2-метилпиридинием наблюдается неравное разупорядочение молекул брома по трём позициям (заселённость 0.8:0.1:0.1); упаковка может быть представлена как суперпозиция цепочек, ориентированных по трём направлениям. Для части с занятостью позиций равной 0.8, расстояние $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляет 3.131 Å, угол $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}-\text{Br}_{\text{Br}_2} = 173.9^\circ$. Расстояние в молекуле брома равно 2.322 Å. В соединении с 1-метилпиридинием длина контакта $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляет 3.105 Å, длина связи в молекуле брома равна 2.329 Å.

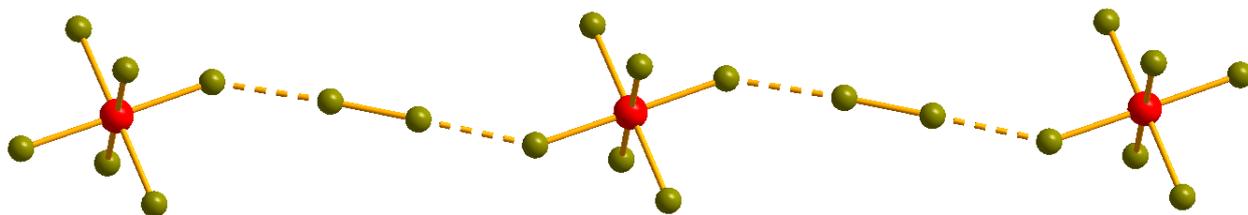


Рис. 50. Структура линейного аниона соединений $(\text{Cat})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ ($\text{Cat} = 1\text{-MePy}^+, 2\text{-MePyH}^+$) [57].

Наиболее необычное строение аниона в полибромотеллурате с катионом триметиламмония (Рис. 51) [56]. Помимо того, что анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ связаны молекулами брома в зигзагообразные цепи (расстояния $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ 3.004-3.046 Å), присутствуют дополнительные, более слабые контакты длиной 3.584 Å. С учетом этих контактов, данное соединение имеет двухмерное строение, схожее с $(4\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeI}_6](\text{I}_2)\}$ (см. выше).

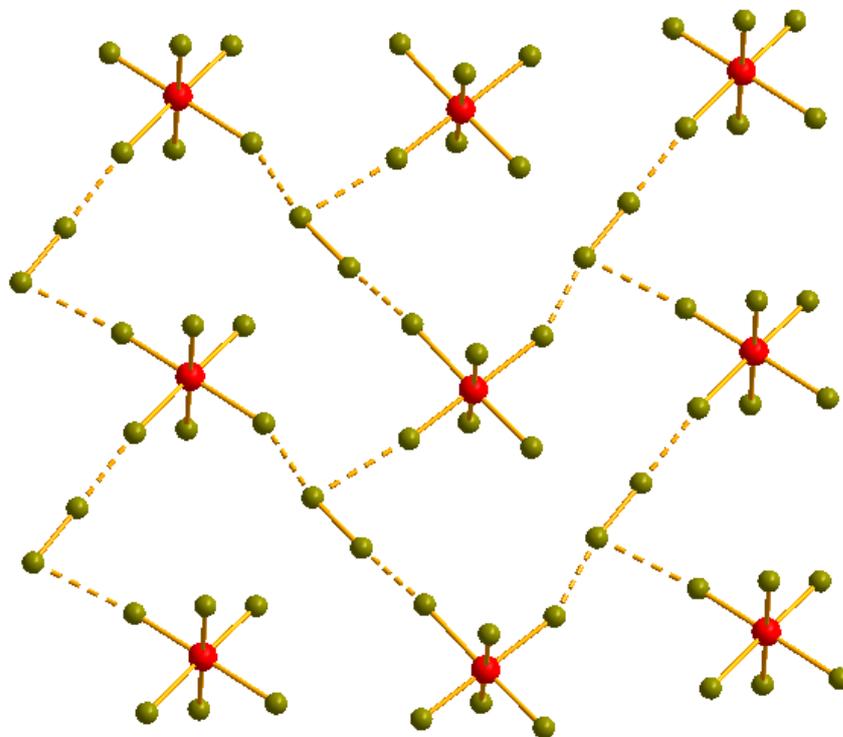


Рис. 51. Структура контактов в анионной подрешётке соединения $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ [56].

Также стоит отметить, что термическая стабильность полибромотеллуридов, содержащих катионы алкиламмонийного ряда гораздо выше, чем у пиридиниевых аналогов, разложение которых начинается сразу при выделении из маточного раствора. Наибольшей термической стабильностью обладает соединение с катионом TMA^+ : потеря массы начинается при температуре около 150 °С. Для соединений с Me_3NH^+ и Et_4N^+ разложение начинается при 70 и 110 °С соответственно.

В соединении с 2-хлорпиридином [58] в сборке кристаллической структуры, помимо вышеописанных контактов $\text{Br} \cdots \text{Br}$ (расстояние 3.183 Å), участвуют галогенные контакты между катионом и анионом (Рис. 52); длина контактов $\text{Cl} \cdots \text{Br}$ составляет 3.430 Å, что немногим меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов Cl и Br (3.58 Å). Методами теории функционала плотности рассчитана энергия этих контактов: в зависимости от подхода, она варьируется в пределах 1.6-2.1 ккал/моль. Дополнительные контакты $\text{N-H} \cdots \text{Br}$ и $\text{CH} \cdots \text{Br}$ (2.434 и 2.826 Å соответственно) являются распространёнными для данного типа соединений.

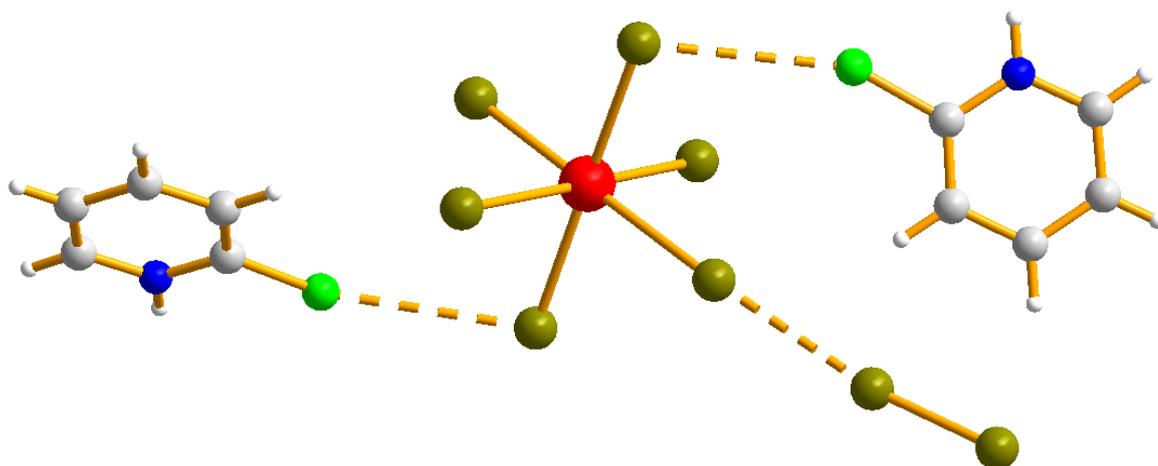


Рис. 52. Строение контактов $\text{Br}\cdots\text{Br}$, и $\text{Cl}\cdots\text{Br}$ в соединении $(2\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ [58].

Полибромотеллулат с необычным анионом биядерного строения был получен в реакции с триметилфениламмонием [204]; как уже было сказано выше, полибромотеллулат с таким катионом изоструктурен полибромоселенату. Биядерные анионы $[\text{Te}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$, образованы двумя октаэдрами $\{\text{TeBr}_6\}$ связанными по общей грани (Рис. 53). Мостиковые молекулы брома связывают между собой два аниона $[\text{Te}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$ и образуют полимерную цепь. Расстояния $\text{Te}-\text{Br}_{\mu 2}$ равны 2.959-2.967 Å, $\text{Te}-\text{Br}_{\text{терм}} - 2.538\text{-}2.692$ Å контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2}\cdots\text{Br}_{\text{терм}} - 3.122$ Å.

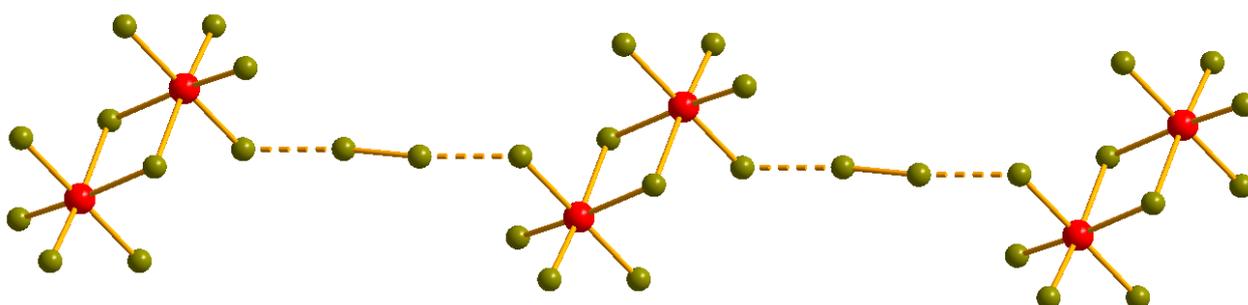


Рис. 53. Структура анионной часть соединения $(\text{Me}_3\text{PhN})_2\{[\text{Te}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)\}$ [204].

Смешанногалогенидные полигалогенид-галогентеллулаты представлены двумя видами соединений – полибromo-хлоротеллулатами и полииодо-бромотеллулатами состава $(\text{Cat})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{Br}_2)\}$ и $(\text{Cat})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ соответственно. Полибromo-хлоротеллулатные производные представлены пятью соединениями. В прошлом веке был описан полибromo-хлоротеллулат биядерного строения с катионом триметилфениламмония [205]; соединение изоструктурно аналогичным полибромидам селена и теллура: расстояния $\text{Br}_{\text{Br}_2}\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$ равны 3.034 Å. Четыре других соединения описаны сравнительно недавно, в 2020 году [206]. Анионные части данных полигалогенидов $\text{Te}(\text{IV})$ с катионами Me_3NH^+ , PyH^+ и 4-MePyH^+ представляют собой зигзагообразные цепи октаэдрических анионов $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, связанных молекулами брома (Рис. 54). Контакты $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ имеют длину 2.929-2.995, 3.091 и 3.070-3.102 Å соответственно.

Кроме того, в соединении с катионом 4-МеРyН⁺ молекулы брома разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0.25:0.75 соответственно.

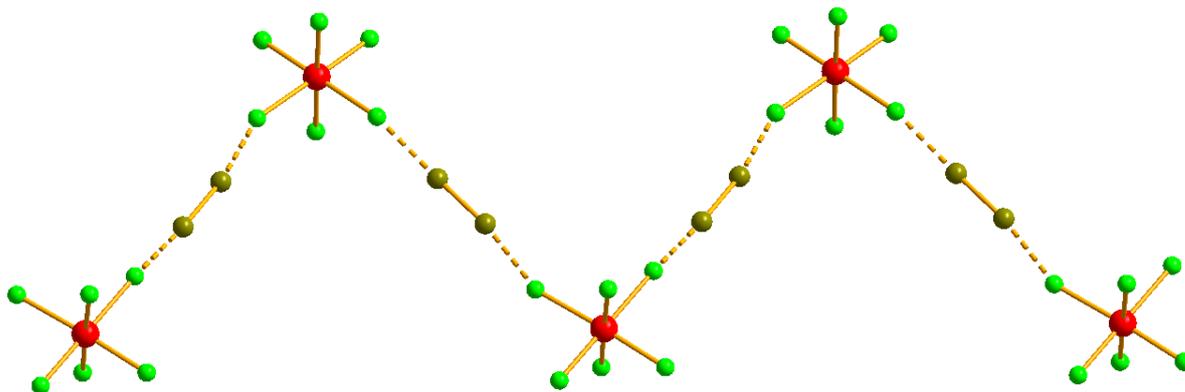


Рис. 54. Структура фрагмента анионной части соединений состава $(Cat)_2\{[TeCl_6](Br_2)\}$ [206].

В структуре полибromo-хлоротеллулата с 1-МеРy⁺ (Рис. 55) образуются линейные цепи состава $\{[TeCl_6](Br_2)\}^{2-}$ с расстоянием Cl...Br 3.073 Å. Данные по термической стабильности для данных соединений получить не удалось: полибromo-хлоротеллулаты разлагаются при выделении из маточного раствора.

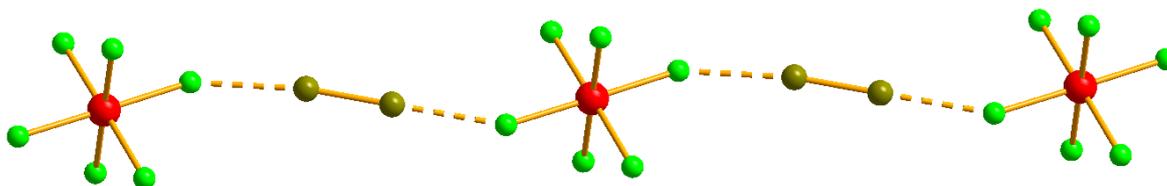


Рис. 55. Структура фрагмента анионной части соединения $(1-MePy)_2\{[TeCl_6](Br_2)\}$ [206].

Второй вид смешанногалогенидных соединений Te(IV) – полииодо-бромотеллулаты состава $(Cat)_2\{[TeBr_6](I_2)\}$ [40]; описано восемь соединений такого типа. Ширина запрещённой зоны для серии соединений – 1.41-1.74 эВ. Примечателен тот факт, что данные соединения демонстрируют высокую термическую стабильность: соединение с TMA⁺ разлагается при температуре свыше 340 °С (Рис. 56). Была проведена серия экспериментов для оценки фотовольтаических свойств полииодо-бромотеллулатов. Три соединения были отобраны для получения тестовых фотовольтаических устройств. Для дальнейшего практического применения необходимо более высокое качество пленок полигалогентеллулатов, используемых в устройствах; тем не менее, подтвержден большой потенциал таких соединений в качестве фотовольтаических материалов.

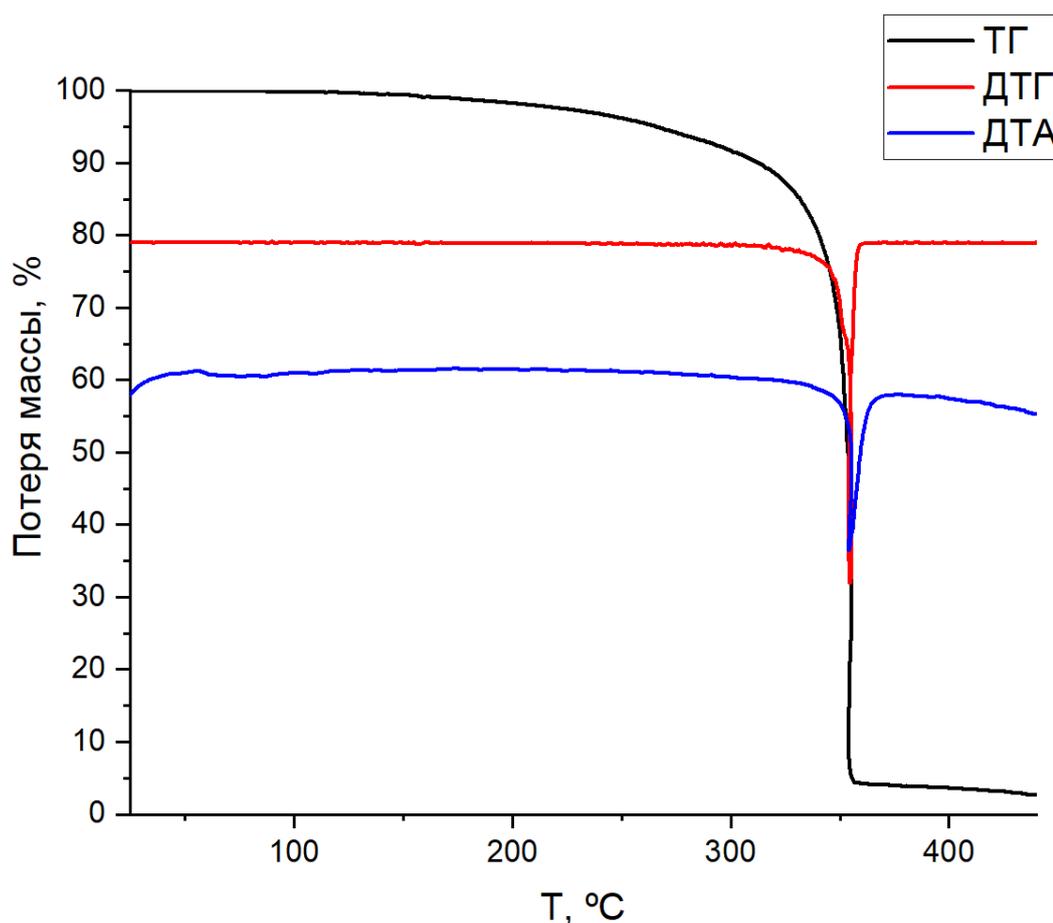


Рис. 56. Кривые ТГА соединения $(\text{TMA})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$.

Стоит отметить структурное разнообразие анионных структур полученных полииодо-бромотеллуридов (Рис. 57): полученные соединения можно разделить на четыре типа в зависимости от способа связывания анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и молекул иода. Первый тип (**Тип I** на Рис. 57) наиболее распространён – получено четыре соединения (Cat= TMA^+ , PyH^+ , 4-MePyH^+ , 1-MePy^+) с полимерными анионами зигзагообразного строения. Комплекс с 2-MePyH^+ также можно отнести к первому типу, однако его анионная часть сильно искажена: угол $\text{Te-Br}\cdots\text{I}$ равен 134.8° (для сравнения тот же угол в соединении с TMA^+ равен 166.2°). Анионы линейного строения образуются в соединении состава $(3\text{-MePyH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ (**Тип II** на Рис. 57). В анионной части соединения с 1-MeDMAP^+ молекула иода разупорядочена по двум позициям; образуется структура двумерного строения (Рис. 57, **Тип III**). В структуре полииодо-бромотеллурида $(1,2\text{-MePy})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ (Рис. 57, **Тип IV**) молекулы иода, разупорядоченные по трём позициям, соединяют анионы в трёхмерную супрамолекулярную структуру.

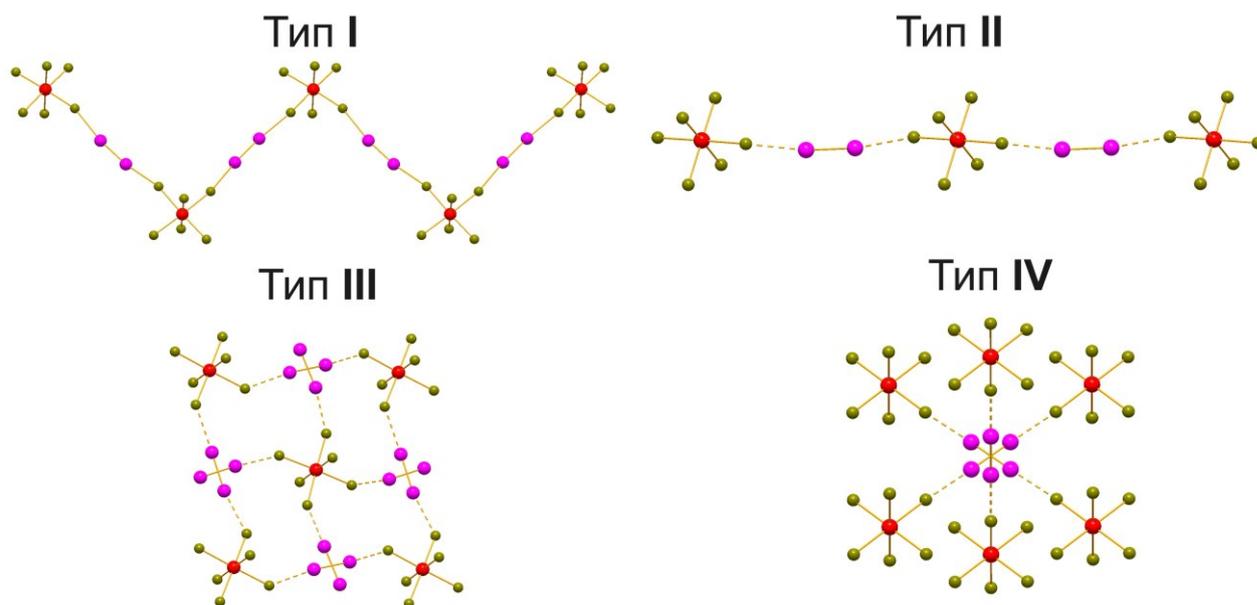


Рис. 57. Типы структур анионной части соединений состава $(Cat)_2\{[TeBr_6](I_2)\}$ в работе [40].

Недавно химия полихлорметаллатов получила дальнейшее развитие: нашей группой было синтезировано два соединения состава $(Cat)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ ($Cat = TMA^+$ и $1-MePy^+$) [207]. Термическая стабильность данных соединений сильно различается: соединение с производным пиридиния после выделения его из маточного раствора разлагается в течение нескольких минут. Напротив, второе соединение в сухом виде хранится по меньшей мере несколько месяцев, и разлагается при нагревании свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$. Соединение $(1-MePy)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ изоструктурно соответствующему полибромиду Te(IV); расстояния Cl-Cl в молекуле хлора равны 2.002 \AA , контакты $Cl_{Cl_2} \cdots Cl_{терм} - 3.155\text{ \AA}$ соответственно. Комплекс $(TMA)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ имеет необычно высокосимметричную кубическую решётку со сходными хлоротеллурату(IV) параметрами. По результатам РСА, соединение содержит молекулы хлора (расстояние $Cl_{Cl_2}-Cl_{Cl_2}$ равно 2.007 \AA) разупорядоченные по трём позициям с равной заселённостью. Контакты $Cl_{Cl_2} \cdots Cl_{терм} - 2.951\text{ \AA}$ позволяют рассматривать структуру как трёхмерную (Рис. 58).

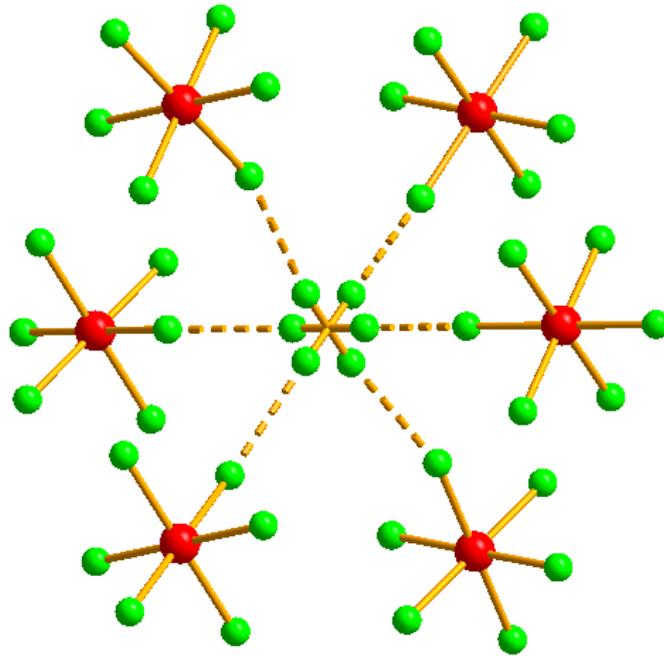


Рис. 58. Структура контактов Cl...Cl и разупорядочение молекул хлора в полихлоротеллурате $(TMA)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ [207].

2. Экспериментальная часть

Исходные вещества, используемые в экспериментах:

Коммерчески доступные реагенты, в скобках указана чистота: соединения p-элементов: Bi_2O_3 , Sb_2O_3 ($\approx 98\%$), $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, SnBr_2 , галогены: Вектон, ч.), I_2 ($\geq 99\%$); кислоты: HI (Вектон, 57%-водный раствор), HBr (46% p-p, Союзхимпром, ч.д.а.), концентрированная (в экспериментах использовались как в концентрированном виде, так и в виде приготовленного 2M раствора); соединения пиридинового ряда: пиридин, 2-метилпиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 3-хлорпиридин, 4-диметиламинопиридин (степень чистоты ч.д.а. и выше, Sigma Aldrich или Реахим); алкиламмонийные соли: тетраметиламмоний бромистый (Реахим, ч.), триметиламина гидрохлорид (Реахим, ч.); растворители: диэтиловый эфир (ч.д.а), ацетонитрил (ч.д.а), дистиллированная вода; Алкилирующие агенты: метил иодистый (Chemical Line, ч.), этил иодистый (Sigma, 99%). Вспомогательные реагенты: нитрат серебра (ПЗДМ-Втормет, $>99\%$), иодид 1-этил-4-диметиламинопиридиния (синтезирован в лаборатории).

Ряд органических солей пиридиния был синтезирован в ходе экспериментов алкилированием исходных азотсодержащих оснований соответствующими галогеналканами.

Установление кристаллической структуры методом РСА проводилось на дифрактометрах New Xcalibur (Agilent Technologies) и Bruker D8 Venture. Интегрирование сигналов дифракционного отражения, осуществление поправки на поглощение и определение параметров кристаллической ячейки проводились с использованием программных пакетов CrysAlisPro (Agilent Technologies) и Bruker APEX3 Software Suite (APEX3 v.2019.1- 0, SADABS v.2016/2, TWINABS v.2012/2, SAINT v.8.40a). Решение и расшифровка кристаллических структур проводились прямыми методами и были уточнены методом наименьших квадратов по сумме $|F_{hkl}|^2$ в анизотропном приближении (SHELX 2014/7; Sheldrick, 2014) с помощью программ ShelXle и программы OLEX [208]. Атомы водорода уточнялись в геометрически вычисленных положениях (в рамках модели “наездника”). Интерпретация кристаллографических результатов (анализ кристаллической структуры образцов, длин связей) проводилась с помощью программы Diamond 3 (с использованием файлов формата .CIF).

Получение дифрактограмм поликристаллов проводилось на порошковом дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, $\lambda=1.5425 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, 2θ -диапазон: $5-50^\circ$) и Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda=1.5425 \text{ \AA}$, LYNXEYE XE-T линейный детектор, 2θ -диапазон: $4-50^\circ$, шаг 0.03°). Поликристаллические образцы тщательно измельчались и забивались с гексаном в агатовой ступке, и полученную суспензию осаждали на полированной стороне стандартного кварцевого держателя. Дифракционные данные индицировались путём сравнения с данными монокристалльного дифракционного эксперимента.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TИ 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). Измерения проводились в потоке гелия в температурном интервале 25-500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин; скорость потока газа составляла 60 мл/мин; в экспериментах использовались открытые тигли из оксида алюминия. В графический, удобный для интерпретации вид термограммы (ТГА, ДТГА) переводились с помощью стандартных графических редакторов, а также программного комплекса Origin.

Спектры КР регистрировались в диапазоне 0-550 см⁻¹ Фурье-спектрометром LabramRAM HR Evolution (Horiba Scientific), оборудованным He-Ne и Nd:YAG-лазерами ($\lambda = 633$ и 1064 нм соответственно) и Ge-детектором.

Элементный (СНН) анализ проводился на анализаторе Euro NA 3000 (EuroVector).

Измерения спектров диффузного отражения порошков проводились с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра «Колибри-2» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

Все квантовохимические расчеты (single-point calculations) были основаны на теории функционала плотности (DFT). В качестве начальных координат атомов были взяты данные рентгеноструктурного анализа. В расчетах использовались различные функционалы в зависимости от типа соединения (ω B97X-D3, ω B97XD и MO6) [209–211]. Скалярные релятивистские расчеты Дугласа-Кролла-Гесса выполнялись с использованием базисных множеств DZP-DKH [212,213] для всех атомов в структурах соединений **A2**, **A3**, **A4**, **F3**, **F6**, **G1-G5**. В случае соединения **E1** использовались базисные наборы SARC-ZORA-TZVP (для атомов висмута) и ZORA-SVP (для всех остальных атомов) [214,215]. Для соединения **F8** использовался базисный набор 6-311++G**. Для расчетов использовались программные пакеты Gaussian09, ORCA (версия 4.2.1). Для всех структур производилось вычисление значений следующих параметров: электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, лапласиан $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$; расчет плотности энергии N_b , плотности потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$, лагранжиана кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ и последующая количественная оценка энергии взаимодействия $X_{X2} \cdots X_{терм}$ осуществлялась по четырём методикам, описанным в работах [216–218]. Для визуализации электронного перекрытия атомов был проведен анализ градиента плотности (RDG) [219] построены диаграммы распределения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, на которых отмечены критические точки (bond critical points), соответствующие точкам экстремума электронной плотности. Также построены диаграммы RDG-изоповерхностей. Топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера (метод QTAIM [220]) проводился при помощи программы Multiwfn (версия 3.6) [221].

Синтез соли 1-MePyI. В стакан объёмом 50 мл приливаются 7 мл ацетонитрила, небольшой избыток пиридина (2.53 мл, 31 ммоль) и иодистый метил (1.7 мл, 27 ммоль). Синтез проводится в течении 12 часов при нагревании до 50 °С и постоянном перемешивании. Выпавший осадок фильтруется, дважды промывается диэтиловым эфиром и сушится под вакуумом. Состав и чистота были подтверждены элементным анализом. Выход – 88%.

Синтез соли 1-EtPyI. В плоскодонную колбу объёмом 50 мл приливаются 4 мл ацетонитрила, пиридин (2.50 мл, 31 ммоль) и иодистый этил (2.17 мл, 27 ммоль). Синтез проводится в течении суток при нагревании до 40 °С и постоянном перемешивании. Выпавший осадок фильтруем, промываем диэтиловым эфиром два раза и высушиваем. Полученное вещество чрезвычайно гигроскопично, поэтому хранится в эксикаторе. Состав и чистота были подтверждены элементным анализом. Выход – 64%.

Синтез соли 1-Me-3-ClPyI. В стакан объёмом 50 мл приливаются 10 мл ацетонитрила, 3-хлорпиридин (3.55 мл, 37 ммоль) и иодистый метил (2.02 мл, 32 ммоль). Синтез проводится в течении суток при нагревании до 60 °С и постоянном перемешивании. Выпавший осадок фильтруется, дважды промывается диэтиловым эфиром и сушится под вакуумом. Состав и чистота были подтверждены элементным анализом. Выход – 69%.

Синтез соли 1,3-diMePyI. В стакан объёмом 50 мл приливаются 10 мл ацетонитрила, 3-метилпиридин (3.47 мл, 35 ммоль) и иодистый метил (1.90 мл, 31 ммоль). Синтез проводится в течении суток при нагревании до 60 °С и постоянном перемешивании. Выпавший осадок фильтруется, дважды промывается диэтиловым эфиром и сушится под вакуумом. Состав и чистота были подтверждены элементным анализом. Выход – 90%.

Синтез соли 1,4-diMePyI. В стакан объёмом 50 мл приливаются 10 мл ацетонитрила, 4-метилпиридин (3.24 мл, 33 ммоль) и иодистый метил (1.87 мл, 30 ммоль). Синтез проводится в течении суток при нагревании до 60 °С и постоянном перемешивании. Выпавший осадок фильтруется, дважды промывается диэтиловым эфиром и сушится под вакуумом. Состав и чистота были подтверждены элементным анализом. Выход – 90%.

Иодид 1-метил-4-диметиламинопиридиния был синтезирован коллегами по методике, схожей с вышеприведенными.

2.1. Синтез полииодидных комплексов висмута(III) и сурьмы(III)

(1-Me-3-ClPy)₃{[Bi₂I₈(I₃)]}, A1. 70 мг Bi₂O₃ (0.15 ммоль), 114.7 мг (0.3 ммоль) 1-метил-3-хлорпиридиния иодистого и 50 мг (0.2 ммоль) иода растворяли в 3 мл CH₃CN и 1 мл иодоводородной кислоты при нагревании 60 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора образуются черные кристаллы.

Выход: 59%. В расчете на $C_{18}H_{21}N_3Cl_3Bi_2I_{11}$ вычислено, %: С 9.8; Н 1.0; N 1.9; найдено, %: С 10.1; Н 1.1; N 1.8.

(1-EtPy)₃{[Bi₂I₉](I₂)_{0.75}}, **A2.** 46.6 мг Bi_2O_3 (0.1 ммоль), 76.5 мг (0.3 ммоль) 1-этилпиридиния иодистого и 25 мг (0.1 ммоль) иода растворяли в 3 мл CH_3CN и 1 мл иодоводородной кислоты при нагревании 80 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. В течение суток образуются темно-вишневые кристаллы. Выход: 59%. В расчете на $C_{18}H_{21}N_3Cl_3Bi_2I_{11}$ вычислено, %: С 9.8; Н 1.0; N 1.9; найдено, %: С 10.1; Н 1.1; N 1.8.

(1,4-diMePy)₃{[Bi₂I₉](I₂)₃}, **A3.** 80 мг Bi_2O_3 (0.17 ммоль), 121 мг (0.3 ммоль) 1,4-диметилпиридиния иодистого и 100 мг (0.4 ммоль) иода растворяли в 2 мл CH_3CN и 1 мл иодоводородной кислоты при нагревании 80 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении раствора образуются черные кристаллы. Выход: 63%. В расчете на $C_{21}H_{30}N_3Bi_2I_{15}$ вычислено, %: С 9.5; Н 1.1; N 1.6; найдено, %: С 9.6; Н 1.2; N 1.5.

(1-EtDMAP)₃{[Bi₂I₉](I₂)₃}, **A4.** 46.6 мг Bi_2O_3 (0.1 ммоль), 83 мг (0.3 ммоль) 4-диметиламин-1-этилпиридиния иодистого и 76 мг (0.3 ммоль) иода растворяли в 3 мл CH_3CN и 1 мл иодоводородной кислоты при нагревании 80 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора образуются черные кристаллы. Выход: 67%. В расчете на $C_{27}H_{45}N_6Bi_2I_{15}$ вычислено, %: С 11.7; Н 1.6; N 3.0; найдено, %: С 11.1; Н 1.7; N 2.8.

(1-MePy)₃{[Bi₂I₉](I₂)}, **A5.** 46.6 мг Bi_2O_3 (0.1 ммоль), 67 мг (0.3 ммоль) N-метилпиридиния иодистого и 25 мг (0.1 ммоль) иода растворяли в 3.5 мл концентрированной иодоводородной кислоты при 70 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора в течение суток образуются черные кристаллы. Выход: 79%. В расчете на $C_{18}H_{24}N_3Bi_2I_{11}$ вычислено, %: С 10.3; Н 1.2; N 2.0; найдено, %: С 10.4; Н 1.3; N 2.1.

(TMA)₃{[Bi₂I₉](I₂)}, **A6.** 93 мг Bi_2O_3 (0.2 ммоль), 121 мг (0.3 ммоль) иодида тетраметиламмония и 51 мг (0.2 ммоль) иода растворяли в 5 мл концентрированной иодоводородной кислоты при 70 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора образуются черные кристаллы. Выход: 82%. В расчете на $C_{12}H_{36}N_3Bi_2I_{11}$ вычислено, %: С 7.1; Н 1.8; N 2.1; найдено, %: С 7.2; Н 1.9; N 2.2.

(1-MePy)₃{[Sb₂I₉](I₂)}, **B1.** 29 мг Sb_2O_3 (0.1 ммоль), 67 мг (0.3 ммоль) N-метилпиридиния иодистого и 25 мг (0.1 ммоль) иода растворяли в 3.5 мл концентрированной иодоводородной кислоты при 70 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора в течение суток образуются черные кристаллы. Выход: 64%. В расчете на $C_{18}H_{24}N_3Sb_2I_{11}$ вычислено, %: С 11.3; Н 1.3; N 2.2; найдено, %: С 11.3; Н 1.3; N 2.3.

(1,3-diMePy)₃{[Sb₂I₉](I₂)}, **B2.** 30 мг Sb_2O_3 (0.1 ммоль), 70.5 мг (0.3 ммоль) 1,3-диметилпиридиния иодистого и 25 мг (0.1 ммоль) иода растворяли в 6 мл концентрированной

иодоводородной кислоты при 70 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. При частичном упаривании раствора образуются черные кристаллы. Выход: 52%. В расчете на $C_{18}H_{24}N_3Sb_2I_{11}$ вычислено, %: С 12.8; Н 1.5; N 2.1; найдено, %: С 12.9; Н 1.4; N 2.1.

(ТМА)₃{[Sb₂I₉](I₂)}, **В3.** 58 мг Sb_2O_3 (0.2 ммоль), 121 мг (0.3 ммоль) иодида тетраметиламмония и 51 мг (0.2 ммоль) иода растворяли в 4.5 мл концентрированной иодоводородной кислоты при 70 °С в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Формируются черные кристаллы. Выход: 79%. В расчете на $C_{12}H_{36}N_3Sb_2I_{11}$ вычислено, %: С 7.7; Н 1.9; N 2.3; найдено, %: С 7.9; Н 2.0; N 2.4.

2.2. Синтез полииодо-бромостаннатов

(4-MePy)₂{[SnBr₆](I₂)}, **С1.** 120 мг $SnBr_2$ (0.43 ммоль) растворили в 3 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С и добавили 220 мг (0.87 ммоль) иода. Раствор охлаждали до комнатной температуры, затем добавили 85 мкл 4-метилпиридина (0.87 ммоль) и выдерживали в плотно закрытом флаконе при температуре 5 °С. Через несколько часов были получены темно-красные кристаллы. Выход 50%. В расчете на $C_{12}H_{16}N_2SnBr_6I_2$ вычислено, %: С 13.9; Н 1.6; N 2.7; найдено, %: С 13.8; Н 1.7; N 2.7.

(1-MePy)₂{[SnBr₆](I₂)}, **С2.** 192 мг (0.87 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 4 мл дистиллированной воды и прибавляли 168 мг (0.98 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл концентрированной бромоводородной кислоты и отфильтровывали бромид серебра на бумажном фильтре. Раствор упаривали досуха при нагревании. После упаривания осадок растворили в 4 мл концентрированной бромоводородной кислоты при нагревании до 70 °С, добавляли 120 мг (0.43 ммоль) бромида олова(II) и 220 мг (0.87 ммоль) иода. Далее полученный раствор отфильтровали, охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор выдерживали при температуре 5 °С. Через сутки были получены темно-красные кристаллы. Выход 57%. В расчете на $C_{12}H_{16}N_2SnBr_6I_2$ вычислено, %: С 13.9; Н 1.6; N 2.7; найдено, %: С 14.0; Н 1.5; N 2.7.

(ТМА)₂{[SnBr₆](I₂)}, **С3.** 60 мг $SnBr_2$ (0.21 ммоль) растворили в 3 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С и добавили 110 мг I_2 (0.42 ммоль). Затем к реакционной смеси добавили раствор 66 мг тетраметиламмония бромистого в 2 мл концентрированной бромоводородной кислоты. Полученный раствор отфильтровали, медленно охладили до комнатной температуры, а затем выдерживали при температуре 5 °С. Через несколько часов были получены темно-красные кристаллы. Выход 55%. В расчете на $C_8H_{24}N_2SnBr_6I_2$ вычислено, %: С 9.6; Н 2.4; N 2.8; найдено, %: С 9.6; Н 2.5; N 2.9.

2.3. Синтез полибромидных комплексов олова(IV)

(TMA)₂{[SnBr₆](Br₂)}, **D1.** 120 мг (0.43 ммоль) SnBr₂ и 132 мг (0.86 ммоль) тетраметиламмония бромистого растворили в 5 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С. В раствор добавили по каплям бром. Реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов были получены оранжевые кристаллы. Выход 55%. В расчете на C₈H₂₄N₂SnBr₈ вычислено, %: С 10.6; Н 2.7; N 3.1; найдено, %: С 10.6; Н 2.6; N 3.0.

(1-MePy)₂{[SnBr₆](Br₂)}, **D2.** 192 мг (0.87 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 4 мл дистиллированной воды и прибавляли 168 мг (0.98 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл концентрированной бромоводородной кислоты и отфильтровывали бромид серебра на бумажном фильтре. Раствор упаривали досуха при нагревании. После упаривания осадок растворили в 4 мл концентрированной бромоводородной кислоты при нагревании до 70 °С и добавляли 120 мг (0.43 ммоль) бромид олова(II). После чего аккуратно добавляли бром по каплям. Далее флакон с полученным раствором плотно закрывали крышкой и охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор выдерживали при температуре 5 °С. Через сутки были получены оранжевые кристаллы. Выход 47%. В расчете на C₁₂H₁₆N₂SnBr₈ вычислено, %: С 15.2; Н 1.7; N 3.0; найдено, %: С 15.3; Н 1.6; N 3.1.

(Me₃NH)₂{[SnBr₆](Br₂)}, **D3.** 60 мг (0.22 ммоль) SnBr₂ и 62 мг (0.44 ммоль) триметиламмония бромистого растворили в 3 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С. В раствор добавили по каплям бром. Реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов были получены оранжевые кристаллы.

(2-MePyH)₂{[SnBr₆](Br₂)}, **D4.** 120 мг SnBr₂ (0.43 ммоль) растворили в 4 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С и добавили по каплям бром. Раствор охлаждали до комнатной температуры, затем добавили 85 мкл 2-метилпиридина (0.86 ммоль) и выдерживали в плотно закрытом флаконе при температуре 5 °С. Через несколько часов были получены оранжевые кристаллы.

(4-MePyH)₆{[SnBr₆]₂(Br₅)₂}, **D5.** 120 мг SnBr₂ (0.43 ммоль) растворили в 3 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 70 °С и добавили по каплям бром. Раствор охлаждали до комнатной температуры, затем добавили 85 мкл 4-метилпиридина (0.86 ммоль) и выдерживали в плотно закрытом флаконе при температуре 5 °С. Через несколько часов были получены оранжевые кристаллы.

2.4. Синтез полибром-хлоровисмутата

(1-MePy)₃{[Bi₂Cl₉](Br₂)}, E1. 221 мг (1 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого раствора в 5 мл дистиллированной воды и прибавляли 204 мг (1.2 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 1 мл концентрированной HCl и отфильтровывали хлорид серебра на бумажном фильтре. Раствор упаривали досуха при нагревании. После упаривания осадок растворили в 3 мл концентрированной HCl при нагревании до 50 °С и добавляли 154 мг (0.333 ммоль) оксида висмута(III). После чего аккуратно добавляли бром по каплям. Далее флакон с полученным раствором плотно закрывали крышкой и охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор выдерживали при температуре 5 °С. Через сутки были получены оранжевые кристаллы. Выход 47%.

2.5. Синтез полихлоридных комплексов постпереходных элементов

(TMA)₂{[SnCl₆](Cl₂)_{0.96}}, F1. 150 мг (0.66 ммоль) двухводного хлорида олова(II) и 145 мг (1.32 ммоль) тетраметиламмония хлористого растворили в 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты. При температуре 60 °С через раствор продули газообразный хлор. Образовался белый осадок. Осадок отфильтровали, через фильтрат снова продули газообразный хлор, флакон с фильтратом медленно охладили и оставили при 5 °С. Через сутки были получены хорошо огранённые прозрачные кристаллы. Выход 58%. В расчете на C₈H₂₄N₂SnCl₈ вычислено, %: С 17.5; Н 4.4; N 5.1; найдено, %: С 10.7; Н 4.5; N 5.2.

(Me₃NH)₂{[SnCl₆](Cl₂)}, F2. 50 мг (0.22 ммоль) двухводного хлорида олова(II) и 42 мг (0.44 ммоль) триметиламмония хлористого растворили в 4 мл концентрированной хлороводородной кислоты при температуре 60 °С. Через раствор продули газообразный хлор. При медленном охлаждении флакона с раствором через час были получены хорошо огранённые прозрачные кристаллы.

(1-MePy)₂{[SnCl₆](Cl₂)}, F3. 196 мг (0.89 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого раствора в 5 мл дистиллированной воды и прибавили 170 мг (1 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавили 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты и отфильтровали хлорид серебра на бумажном фильтре. Раствор упарили досуха при нагревании. После упаривания осадок растворили в 2.5 мл концентрированной хлороводородной кислоты и добавили 100 мг (0.45 ммоль) двухводного хлорида олова(II). При нагревании до 60 °С через раствор продули газообразный хлор. Флакон с раствором плотно закрыли крышкой и медленно охладили до комнатной температуры. Через сутки были получены прозрачные хорошо огранённые кристаллы.

(TMA)₂{[PbCl₆](Cl₂)_{0.88}} и **(TMA)₂{[PbCl₆](Cl₂)_{0.62}}**, **F4**. 111 мг (0,5 ммоль) оксида свинца(II) и 110 мг (1 ммоль) тетраметиламмония хлористого растворили в 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании в 70 °С продували газообразный хлор. После чего флакон плотно закрывали крышкой и медленно охлаждали. Были получены жёлтые кристаллы (x = 0.88). При выдерживании образца под маточным раствором в течение нескольких часов в открытом флаконе были получены кристаллы с меньшим содержанием хлора (x = 0.62). Выход: 65%. В расчете на C₈H₂₄N₂PbCl₈ вычислено, %: С 15.0; Н 3.8; N 4.4; найдено, %: С 15.2; Н 3.8; N 4.5.

(Me₃NH)₂{[SnCl₆](Cl₂)}, **F5**. 111 мг (0.22 ммоль) оксида свинца(II) и 42 мг (0.42 ммоль) триметиламмония хлористого растворили в 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты при температуре 60 °С. Через раствор продули газообразный хлор. При медленном охлаждении флакона с раствором через час были получены хорошо огранённые прозрачные кристаллы.

(1-MePy)₂{[PbCl₆](Cl₂)}, **F6**. 221 мг (1 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворили в 5 мл дистиллированной воды и прибавляли 204 мг (1.2 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 1 мл концентрированной хлороводородной кислоты и отфильтровывали хлорид серебра на бумажном фильтре. Раствор упаривали досуха при нагревании. После упаривания осадок растворяли в 5 мл концентрированной HCl и добавляли 110 мг (0.5 ммоль) оксида свинца (II). Далее при температуре 70 °С и продували газообразный хлор. После чего флакон плотно закрывали крышкой и медленно охлаждали. Были получены жёлтые кристаллы.

(TMA)₃{[Bi₂Cl₉](Cl₂)}, **F7**. 93,2 мг (0.2 ммоль) оксида висмута(III) и 44 мг (0.4 ммоль) тетраметиламмония хлористого растворили в 4 мл концентрированной HCl. При температуре в 60 °С через раствор продували газообразный хлор. При медленном охлаждении флакона с раствором были получены прозрачные кристаллы. Выход 50%. В расчете на C₁₂H₃₆N₃Bi₂Cl₁₁ вычислено, %: С 14.0; Н 3.5; N 4.1; найдено, %: С 14.1; Н 3.6; N 4.2.

(TMA)₃{[Se₂Cl₇O₂](Cl₂)}, **F8**. 800 мг (7.2 ммоль) оксида селена(IV) и 1183 мг (10.8 ммоль) тетраметиламмония хлористого растворили в 3.5 мл концентрированной хлороводородной кислоты. При температуре 60 °С через раствор продули газообразный хлор. Образовалось большое количество белого осадка. Раствор с осадком охладили до комнатной температуры, отфильтровали, после чего через фильтрат снова продули газообразный хлор. Флакон с фильтратом оставили на сутки при 5 °С. Были получены прозрачные кристаллы. Выход 40%. В расчете на C₁₂H₃₆N₃O₂Cl₉Se₂ вычислено, %: С 19.7; Н 5.0; N 5.7; найдено, %: С 19.6; Н 5.1; N 5.4.

2.6. Синтез полииодо-хлорометаллатов теллура(IV)

(1-MePy)₂{[TeCl₆](I₂)}, G1. 221 мг (1 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворили в 7 мл дистиллированной воды. Далее к раствору был добавлен избыток (187 мг, 1.1 ммоль) нитрата серебра в виде раствора в 5 мл воды. Полученный иодид серебра отфильтровывали, после чего к раствору добавляли 1.5 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Раствор снова профильтровывали, затем упарили досуха. Полученный осадок был растворен в 3.5 мл концентрированной HCl при 60 °C, после чего добавили 80 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV). После полного растворения реагентов было добавлено 127 мг (0.5 ммоль) иода и 1 мл ацетонитрила. После полного растворения смесь медленно охлаждалась в закрытом флаконе до комнатной температуры. В течение 24 часов сформировались темно-красные кристаллы. Выход 45%. В расчете на C₁₂H₁₄N₂TeCl₆I₂ вычислено, %: C 18.5; H 1.8; N 3.6; найдено, %: C 18.5; H 1.8; N 3.5.

(PyH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G2. 80 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 80 мкл (1 ммоль) пиридина растворили в 4 мл концентрированной хлороводородной кислоты при 60 °C и добавлении 127 мг (0.5 ммоль) кристаллического иода. Полученный раствор медленно охлаждали в закрытом флаконе до комнатной температуры. В течение 24 часов сформировались темно-красные кристаллы. Выход 60%. В расчете на C₁₀H₁₂N₂TeCl₆I₂ вычислено, %: C 15.9; H 1.6; N 3.7; найдено, %: C 16.1; H 1.7; N 3.7.

(2-MePyH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G3. 80 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 99 мкл (1 ммоль) 2-метилпиридина растворяли в 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты при 60 °C и добавили 127 мг (0.5 ммоль) кристаллического иода. Полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. В течение 24 часов сформировались темно-красные кристаллы. Выход 55%. В расчете на C₁₂H₁₄N₂TeCl₆I₂ вычислено, %: C 18.5; H 1.8; N 3.6; найдено, %: C 18.4; H 1.9; N 3.5.

(4-MePyH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G4. 80 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 98 мкл (1 ммоль) 4-метилпиридина растворяли в 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты при 60 °C и добавили 127 мг (0.5 ммоль) кристаллического иода. Полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. В течение 24 часов сформировались темно-красные кристаллы.

(Me₃NH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G5. 80 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 95 мг (1 ммоль) хлорида триметиламмония растворяли в 2.5 мл концентрированной хлороводородной кислоты при 60 °C и добавили 127 мг (0.5 ммоль) кристаллического иода. После частичного упаривания иода, полученный раствор медленно охлаждали в закрытом флаконе до комнатной температуры. В течение 24 часов сформировались темно-красные блоки.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Полииодидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III)

3.1.1. Особенности методологии синтеза полииодометаллатов

Анализ литературных данных показал, что основным способом синтеза полигалогенидных соединений висмута и сурьмы является применение в качестве реакционной среды галогеноводородной кислоты в присутствии дигалогена, хотя возможно и применение органических растворителей [173]. Высокая стабильность соединений Bi(III) позволяет проводить синтез без применения инертной атмосферы. В качестве реакционной среды для синтеза полииодидов висмута (всех, кроме соединений **A5** и **A6**) нами была выбрана смесь иодоводородной кислоты с ацетонитрилом. Это было сделано по ряду причин:

- Получаемые соединения стабильны в данных условиях;
- Достаточно высокая полярность ацетонитрила обуславливает высокую растворимость соединений висмута с различными катионами;
- Низкая температура кипения ацетонитрила ($82\text{ }^{\circ}\text{C}$) делает возможным его медленное упаривание и постепенное изменение концентрации реагентов в растворе, что упрощает подготовку кристаллов надлежащего для РСА качества.

Все представленные полииодиды сурьмы (**B1-B3**) а также полииодиды висмута **A5** и **A6** были синтезированы в концентрированной иодоводородной кислоте без добавления 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, многие (2- MePy , 3- MePy , 4- MePy , 3- ClPy) коммерчески доступные пиридины могут быть легко подвергнуты функционализации реакцией N-алкилирования.

Важно отметить отсутствие явной корреляции между стехиометрией взятых в ходе реакции реагентов и составом продукта: все эксперименты проводились при мольном соотношении $\text{M/CatI} = 1:1$. В дальнейшем реакции были оптимизированы с учётом состава получаемых полииодидов, что приводило лишь к изменению выхода реакции без получения иных фаз. Напротив, для иодовисмутатов, полученных в растворе ацетонитрила отмечена возможность формирования анионов различного строения в зависимости от соотношения Bi/CatI [32]. Попытки синтеза полииодовисмутатов в растворе ацетонитрила, без добавления кислоты, ни к чему не привели: в ряде таких экспериментов были получены трииодидные соли катионов, что было подтверждено результатами РФА.

В случае катиона 1-метилпиридиния оказалось возможным получение двух различных полииодидов висмута(III): помимо ранее описанного полииодовисмутата $(1\text{-MePy})\{[\text{BiI}_4](\text{I}_2)_{0.5}\}$ [174] было получено новое соединение состава $(1\text{-MePy})_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)\}$ (A5). Новый полииодовисмутат был синтезирован в концентрированной иодоводородной кислоте, в то время как другой – в смеси ацетонитрила и иодоводородной кислоты в соотношении 3:1. Оба соединения были получены в виде отдельных фаз и охарактеризованы физико-химическими методами. В иных экспериментах, в которых были получены полииодометаллаты висмута(III) и сурьмы(III), формировалась только одна полигалогенидная фаза.

Всего в ходе работы было использовано свыше четырёх десятков различных катионов. Перечень экспериментов с висмутом, которые не привели к получению целевых продуктов, приведен далее (см. Приложение 1). Основным побочным продуктом синтеза являются галогенидные комплексы, не содержащие полииодидных фрагментов. От целевых продуктов их можно отличить визуально: как правило, иодовисмутаты(III) и иодоантимонаты(III) имеют цвет от оранжевого до тёмно-красного, в то время как целевые полииодидные комплексы представляют собой черные кристаллы с металлическим блеском. Дополнительно некоторые образцы были идентифицированы методом РФА.

В ряде экспериментов были получены органические трииодиды. Внешнее сходство данных соединений с полииодидами висмута и сурьмы делает невозможным их предварительную визуальную идентификацию. Характеризация данных соединений проводилась методом РСА; были получены структуры двух новых трииодидов органических катионов состава CatI_3 (Cat = 4-диметиламинопиридиний, 1-Ме-3-BrPy⁺) (Рис. 59).

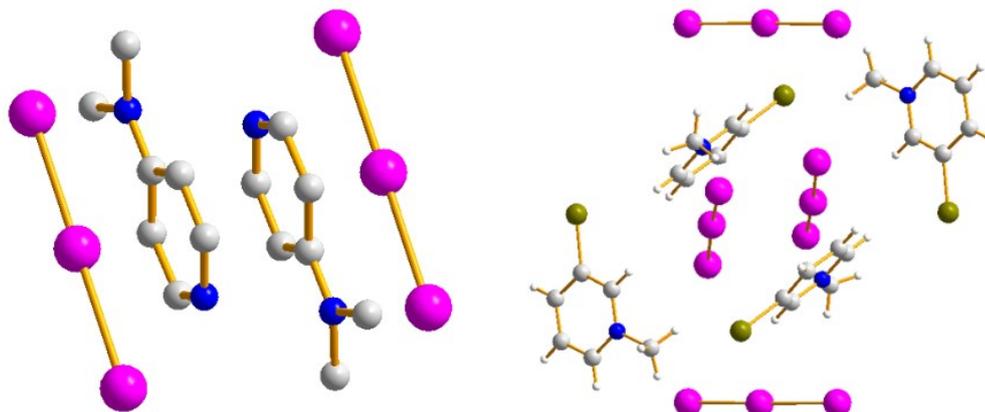


Рис. 59. Структуры новых охарактеризованных трииодидов.

3.1.2. Структурная характеристика полученных полииодидов

Данные о представленных в данном разделе соединениях также были опубликованы в ряде работ [222–225]. В ходе экспериментов суммарно получено и структурно охарактеризовано методом РСА одиннадцать различных соединений Bi(III) и Sb(III): шесть полииодовисмутатов и

три полииодоантимоната. До начала нашей работы не было описано ни одного полииодидного соединения Sb(III). В зависимости от строения анионной части, полученные соединения можно разделить на ряд структурных типов.

Первый структурный тип реализуется в соединении **A1** с катионом 1-метил-3-хлорпиридиния [224]. Он представляет собой дискретные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{I}_3)]^{3-}$. Его можно рассматривать как биядерный комплекс $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, в котором один из иодидных лигандов замещён на трииодидный (Рис. 60). Расстояния $\text{Bi}-\text{I}_{\mu 2}$ и $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ равны 3.079-3.398 и 2.909-2.985 Å соответственно. Похожие значения представлены в известных иодовисмутатах с биядерными анионами состава $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (3.15-3.39 и 2.88-3.05 Å соответственно [1]). Трииодидный лиганд несимметричен (расстояния I-I равны 2.779 и 3.076 Å); он более удалён от атома висмута: расстояние $\text{Bi}-\text{I}_{\text{I}_3}$ равно 3.102 Å. Угол I-I-I в трииодидном лиганде составляет 174.48°. Хлорзамещённый катион контактирует с одним из мостиковых иодидных атомов на расстоянии чуть меньшем суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.720 Å против 3.73 Å). 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 равен 3.96 Å), их можно отнести к эффектам кристаллической упаковки.

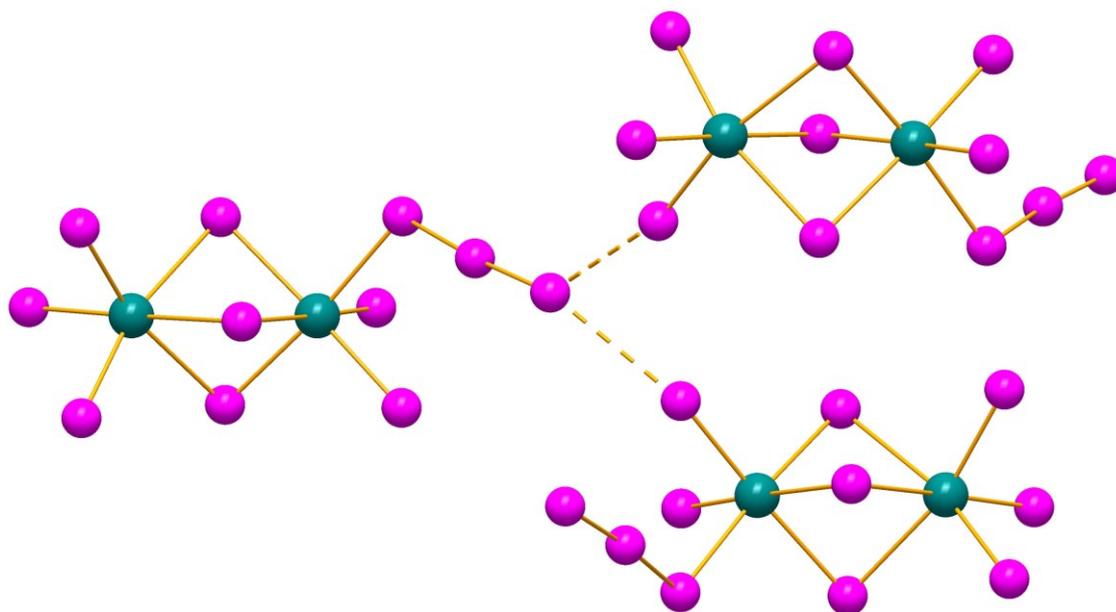


Рис. 60. Структура анионной части соединения **A1** с удалёнными контактами $\text{I}\cdots\text{I}$.

Второй структурный тип реализуется в соединениях **A2** (1-EtPy^+) [223], **A5** (1-MePy^+) и **B1** (1-MePy^+) [225]. Октаэдры $\{\text{MI}_6\}$ связываются через общую грань в биядерные анионы $[\text{M}_2\text{I}_9]^{3-}$, которые в свою очередь связываются молекулами иода в одномерную зигзагообразную цепь (Рис. 61). Стоит отметить, что данный структурный тип полигалогенидных соединений был описан ранее для четырёх полибромидов Bi(III) [43–45,47] и полибромиды Sb(III) [37]. Заселённость позиций молекул иода в соединении **A2** согласно данным РСА меньше единицы, в

отличие от соединений **A5** и **B1**. Помимо полииодовисмутата **A5**, с 1-МеРy⁺ в других условиях был получен полииодид висмута с анионной частью двухмерного строения [174].

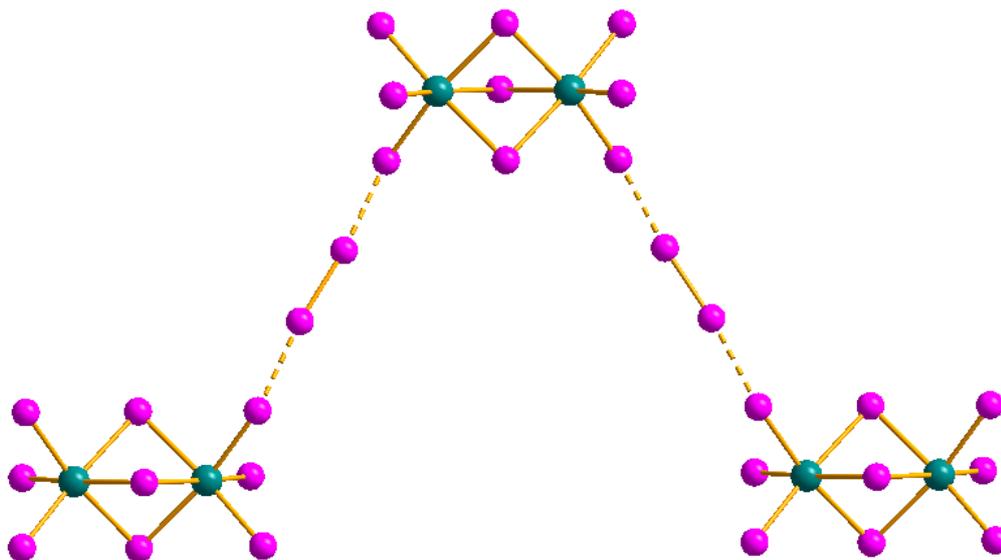


Рис. 61. Второй структурный тип в анионной части соединения $(1\text{-EtPy})_3\{\text{[Bi}_2\text{I}_9\text{](I}_2\text{)}_{0.75}\}$ (**A2**).

Структурная информация для данных соединений представлена ниже (Таблица 2). Из анализа кристаллохимических данных можно прийти к выводу, что соединения **A2**, **A5** и **B1** являются изоструктурными – они кристаллизуются в одной ПГС, имеют схожие параметры элементарной ячейки (например, число формульных единиц равно четырем, параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) 16.56, 23.32, 11.14 Å для соединения **A2** и 15.80, 22.99, 11.12 Å для **B1**). Фрагменты $\{\text{I}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_2\text{-I}_2 \cdots \text{I}_{\text{терм}}\}$ во всех соединениях имеют строение, близкое к линейному. Стоит отметить некоторое увеличение длины контакта $\text{I} \cdots \text{I}$ в соединениях **A5** и **B1**.

Таблица 2. Сравнение структурных данных соединений **A2**, **A5**, **B1** с соединениями данного структурного типа, полученными и опубликованными ранее.

Соединение	ПГС	Длина		$\angle \text{Xx}_2\text{-Xx}_2\text{-X}_{\text{терм}}, ^\circ$
		$\text{Xx}_2 \cdots \text{X}_{\text{терм}}, \text{Å}$	$\text{Xx}_2\text{-Xx}_2, \text{Å}$	
$(1\text{-MePy})_3\{\text{[Bi}_2\text{Br}_9\text{](Br}_2\text{)}\}$ [44]	Pcam	3.147, 3.295	2.316	168.79, 170.78
$(\text{PyH})_3\{\text{[Bi}_2\text{Br}_9\text{](Br}_2\text{)}\}$ [45]	P2 ₁ /m	3.139	2.319	171.87
$(4\text{-MePyH})_3\{\text{[Bi}_2\text{Br}_9\text{](Br}_2\text{)}\}$ [43]	C2/c	2.933, 3.191	2.317	173.06, 174.66, 176.46
$(\text{Et}_4\text{N})_3\{\text{[Bi}_2\text{Br}_9\text{](Br}_2\text{)}\}$ [47]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	3.256	2.314	165.98, 168.39
$(\text{TMA})_3\{\text{[Sb}_2\text{Br}_9\text{](Br}_2\text{)}\}$ [37]	P6 ₃ /mmc	2.891	2.313	179.42
A2 , $(1\text{-EtPy})_3\{\text{[Bi}_2\text{I}_9\text{](I}_2\text{)}_{0.75}\}$	Pnma	3.323	2.731	171.34
A5 , $(1\text{-MePy})_3\{\text{[Bi}_2\text{I}_9\text{](I}_2\text{)}\}$	Pnma	3.410	2.725	168.26
B1 , $(1\text{-MePy})_3\{\text{[Sb}_2\text{I}_9\text{](I}_2\text{)}\}$	Pnma	3.415	2.731	170.20

Третий тип представлен соединением состава $(1,3\text{-MePy})_3\{[\text{Sb}_2\text{I}_9](\text{I}_2)\}$ (**B2**). Оно также имеет анион полимерного зигзагообразного строения, но мотив связывания биядерных анионов с молекулами иода иной: с одним октаэдром $\{\text{SbI}_6\}$ контактируют две молекулы иода (Рис. 62). Расстояния $\text{I}_{12}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ равны 3.340-3.363 Å, длина связи в молекуле иода – 2.757-2.786 Å. Биядерный анион сильно искажен – расстояния Sb-I_{12} в соединении **B2** лежат в диапазоне 3.045-3.468 Å против 3.155-3.283 Å в соединении **B1**. Стоит также отметить, что формирование полииодида висмута с данным катионом также возможно [174], однако его строение значительным образом отличается. Соединение висмута(III) построено из тетрадерных анионов $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$, связанных между собой молекулами иода в одномерные цепи.

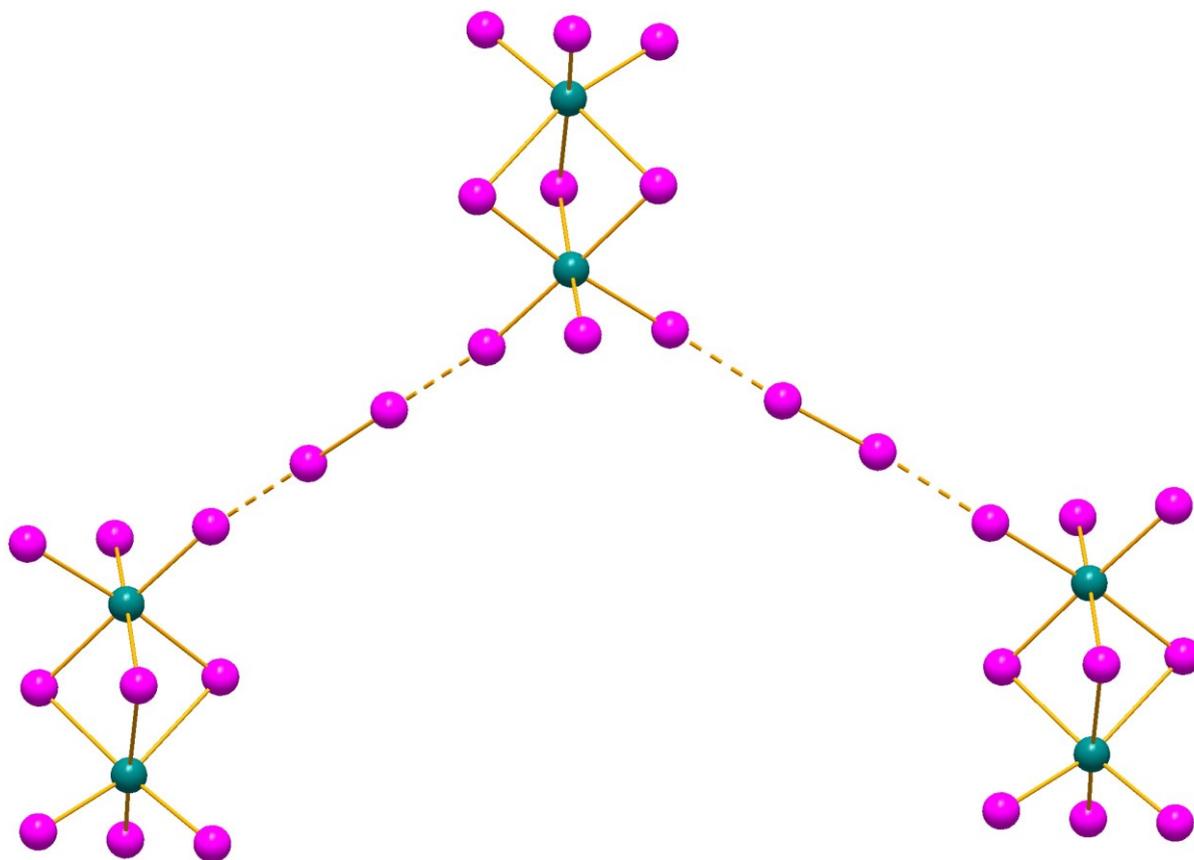


Рис. 62. Строение анионной части соединения **B2**.

Четвертый структурный тип представлен соединениями **A3** ($1,4\text{-diMePy}^+$) и **A4** (1-EtDMAP^+) [222]. Особенностью двух данных соединений является наличие наибольшего среди всех полученных соединений количества молекул иода в структуре. Комплексные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ связаны в линейные полимерные цепи супрамолекулярными контактами с тремя мостиковыми молекулами I_2 (Рис. 63). По данным РСА, длина связи $\text{I}_{12}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ изменяется в пределах 3.240-3.554 Å и 3.248-3.449 Å для соединения **A3** и **A4** соответственно. Длина связи в молекулах иода – 2.749-2.762 Å.

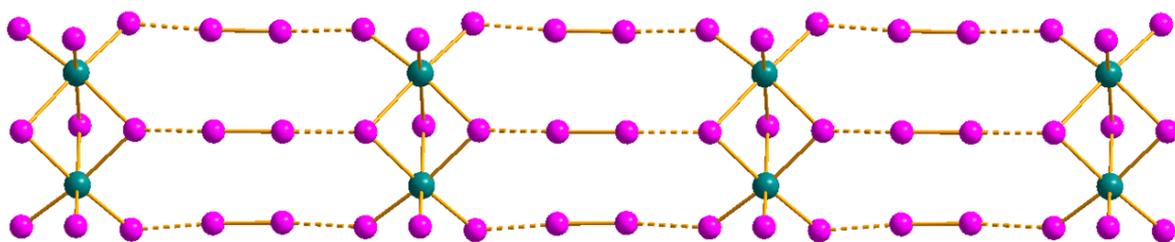


Рис. 63. Структура аниона $\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_3\}_n^{3n-}$ в соединениях **A3** и **A4**.

С тетраметиламмонийным катионом (TMA^+) формируются два соединения – полииодид висмута(III) **A6** и полииодид сурьмы(III) **B3** [225]. Ввиду низкого качества кристаллов данные рентгеноструктурного анализа были получены только для соединения **B3**. Поскольку ПЭЯ двух комплексов схожи, использование атомных координат соединения **B3** для уточнения **A6** приводит к структурной модели с R-фактором, равным примерно 12%. Биядерные анионы ($\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}} = 2.820\text{-}2.950 \text{ \AA}$, $\text{Bi}-\text{I}_{\mu 2} = 3.088\text{-}3.329 \text{ \AA}$) в структуре соединения **B2** разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.97/0.03. Молекулы иода связывают комплексные анионы в полимер, однако структурный мотив значительно отличается от соединений **A2**, **A5** и **B1** (Рис. 64) вследствие иного взаимного расположения строительных блоков. Схожий структурный тип наблюдался в полибромовисмутате $(\text{Me}_3\text{NH})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ [48]. Длина контактов $\text{I}_{12}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ составляет 3.259 \AA исходя из их геометрии (углы $\text{M}-\text{I}_{\text{терм}}-\text{I}_{12}$ и $\text{I}_{\text{терм}}-\text{I}_{12}-\text{I}_{12}$ равны $165.67\text{-}168.67^\circ$ и $175.48\text{-}177.55^\circ$ соответственно) их можно отнести к ГС **типа I**.

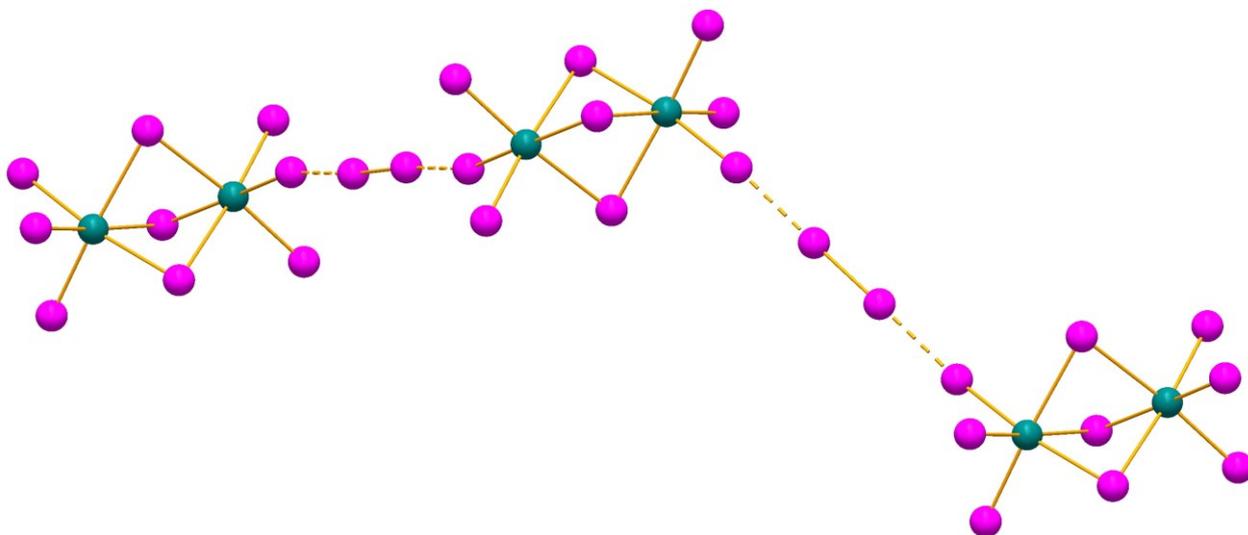


Рис. 64. Супрамолекулярные цепочки в структурах **A6** и **B3**.

3.1.3. Характеризация состава и свойств полииодидов

Для соединений **A1-A6**, **B1-B3** был проведен анализ фазового состава методом РФА. Сравнение данных экспериментов и теоретических рассчитанных дифрактограмм показало, что все без исключения соединения получены в чистом виде, что даёт возможность изучить термическую стабильность и оптические свойства. Обнаружено, что соединения стабильны в

сухом виде по меньшей мере в течение нескольких месяцев. Дифрактограммы некоторых соединений приведены на рисунке ниже (Рис. 65).

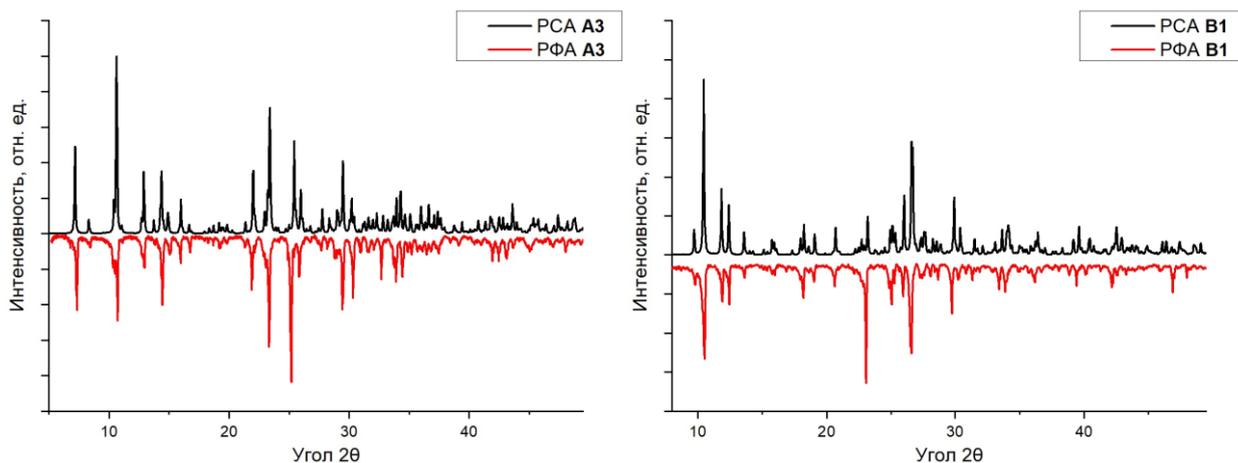


Рис. 65. Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным РСА (*сверху*) и полученные экспериментально (*снизу*); слева – А3, справа – В1.

Термогравиметрический анализ был проведен для всех полученных соединений. Кривые ТГА соединений Vi(III) отличает наличие первой ступени, соответствующей потере молекулы иода. Первая ступень разложения соединения А1 наблюдается в диапазоне 100-200 °С, потеря массы составляет 11%, что вполне согласуется с расчетным значением для потери одной молекулы иода (массовая доля 12%) (Рис. 66). Дальнейшее разложение комплекса начинается при температуре около 200 °С.

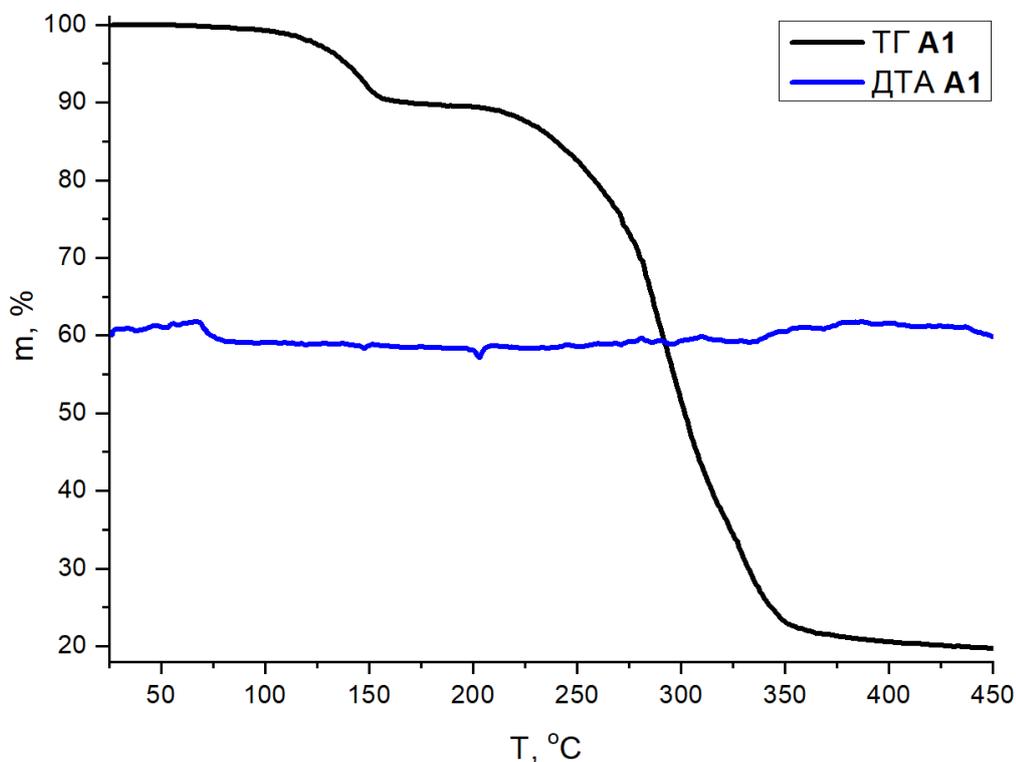


Рис. 66. Термогравиметрические кривые для соединения А1: ТГ (*черная кривая*) – потеря массы; ДТА (*синяя*) – термический эффект потери массы.

Термограммы двух изоструктурных соединений **A3**, **A4** достаточно схожи между собой. Потеря трех молекул иода начинается при 80 и 100 °С соответственно (Рис. 67). Потеря массы хорошо согласуется с ожидаемыми значениями для данных соединений (28.8 и 27.4% соответственно, для **A3** и **A4**) несмотря на то, что степень потери массы гораздо менее выражена, нежели в **A1**.

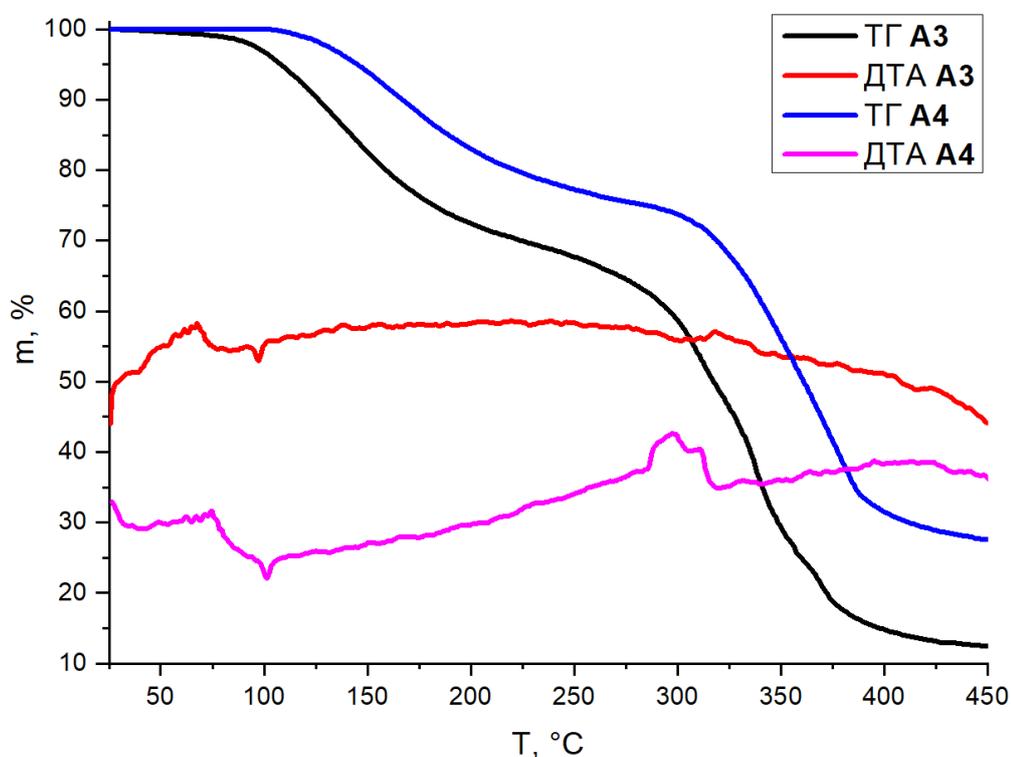


Рис. 67. Кривые ТГ и ДТА для соединений **A3** и **A4**.

Интересным является сравнение стабильности двух соединений висмута(III) с 1-метилпиридинием. Соединение **A5** с одномерным структурным мотивом аниона начинает разлагаться как минимум при температуре 120 °С. Для полииодовисмутата (1-MePy) {[BiI₄](I₂)_{0.5}} с анионом двухмерного строения, опубликованного ранее [174], потеря массы начинается уже при температуре 60 °С.

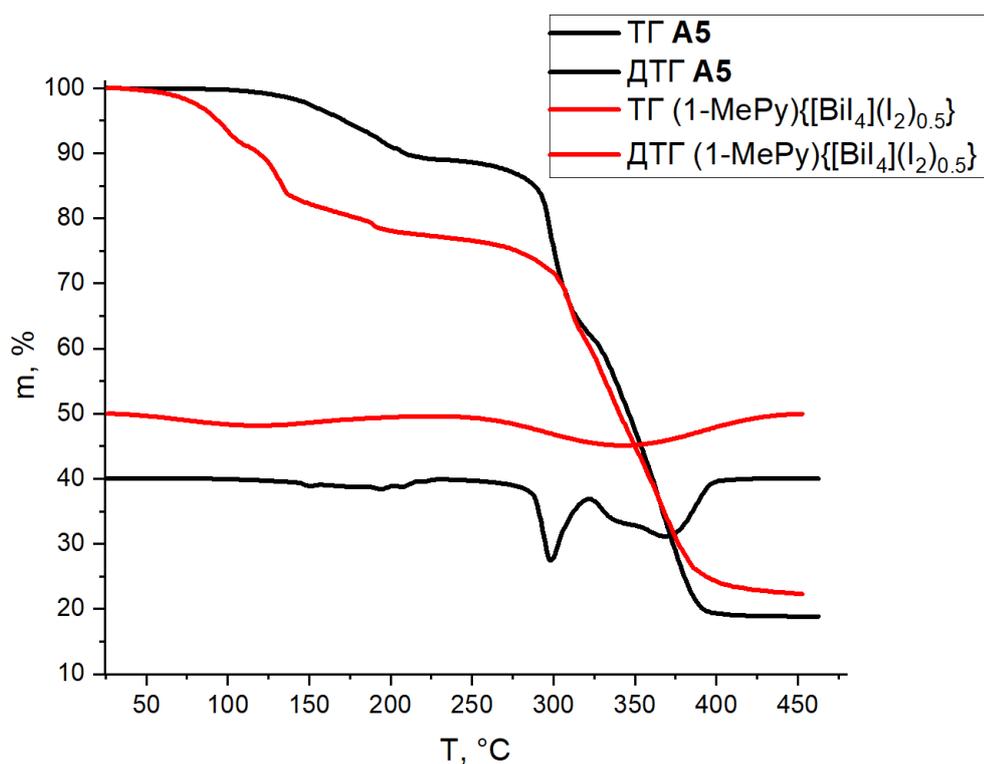


Рис. 68. Кривые ТГ и ДТА для соединений **A5** и $(1\text{-MePy})\{[\text{BiI}_4](\text{I}_2)_{0.5}\}$ [174].

На Рис. 69 приведены термограммы для соединений сурьмы(III) (**B3**) и висмута(III) (**A6**) с тетраметиламмонийным катионом. Соединение висмута (**A6**) начинает разлагаться при температуре около 90 °С с заметной степенью потери массы в диапазоне от 90 до 350 °С. Полиiodид сурьмы **B3** стабилен по меньшей мере до 120 °С, и его разложение происходит без каких-либо заметных ступеней.

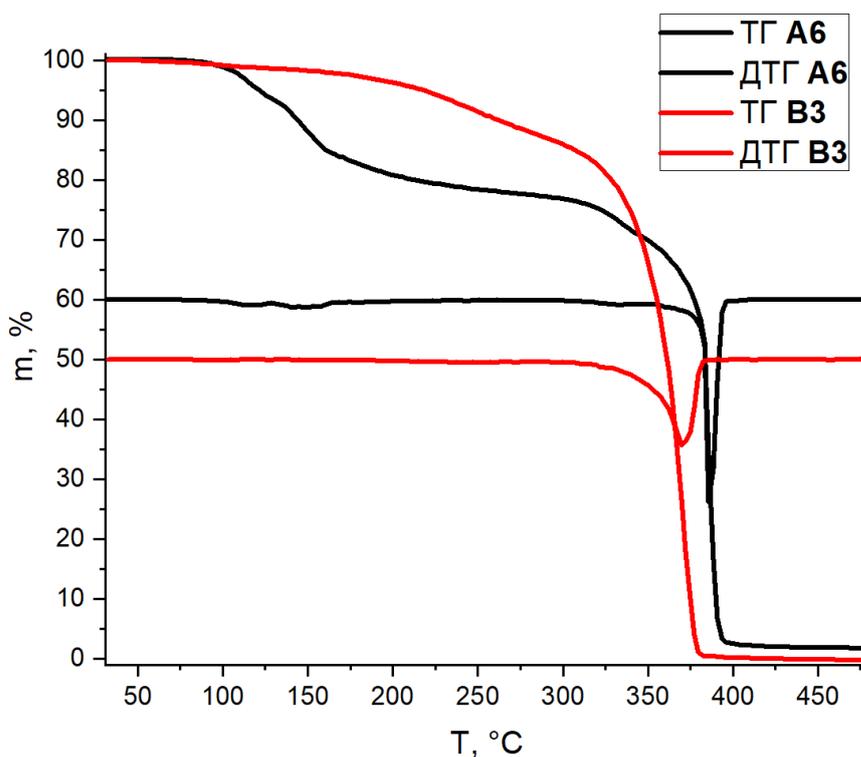


Рис. 69. Кривые ТГА для соединений **A6** и **B3**.

Спектроскопия КР является важным инструментом качественного анализа полигалогенидных соединений. Высокоинтенсивные пики валентных колебаний молекул иода в структурах данных соединений являются их характерной особенностью. Соответствующие этим колебаниям полосы находятся в диапазоне от 162 до 178 см^{-1} (Таблица 3), за счёт галогенного связывания они заметно смещены относительно колебаний в кристаллическом (180 см^{-1} [127]) и газообразном I_2 (213 см^{-1} [66]).

Таблица 3. Расстояния I-I в полигалогенидных фрагментах, полосы колебаний молекул иода, рассчитанные значения ШЗЗ и термическая стабильность для полииодидов Bi(III) и Sb(III).

Шифр	Состав соединения	Длина $X_{X2}-X_{X2}$, Å	КР, $\omega(I_2)$, см^{-1}	ШЗЗ (эВ)	Начало потери массы ($^{\circ}\text{C}$)
A1	(1-Me-3-ClPy) ₃ [Bi ₂ I ₈ (I ₃)]	2.779, 3.076	162	1.55	100
A2	(1-EtPy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) _{0.75} }	2.731	178	1.56	90
A3	(1,4-MePy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) ₃ }	2.746-2.749	173	1.55	80
A4	(1-EtDMAP) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂) ₃ }	2.755-2.762	174	1.63	100
A5	(1-MePy) ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂)}	2.725	178	1.49	110
A6	TMA ₃ {[Bi ₂ I ₉](I ₂)}	-	176	1.45	90
-	(1,3-diMePy) ₄ {[Bi ₄ I ₁₆](I ₂)} [174]	2.749	173	1.53	120
-	(1-MePy){[Bi ₄ I ₁₆](I ₂)} [174]	2.761	170	1.37	60
B1	(1-MePy) ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	2.731	176	1.42	100
B2	(1,3-diMePy) ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	2.757-2.786	165-171	1.40	125
B3	TMA ₃ {[Sb ₂ I ₉](I ₂)}	2.743-2.746	175	1.40	120

Приведенные в Таблице 3 значения полос колебаний молекул иода сравнимы с данными для полииодовисмутатов, полученных ранее [49,50,174]. Ниже представлен спектр соединения **A1** в диапазоне 50-250 см^{-1} (Рис. 70). Полоса колебаний молекулы иода в данном случае заметно смещена в сторону меньших волновых чисел за счет ослабления и удлинения соответствующей связи. Пик на 137 см^{-1} соответствует валентным колебаниям иодовисмутатных анионов, что было отмечено ранее для иодовисмутатов [31,226].

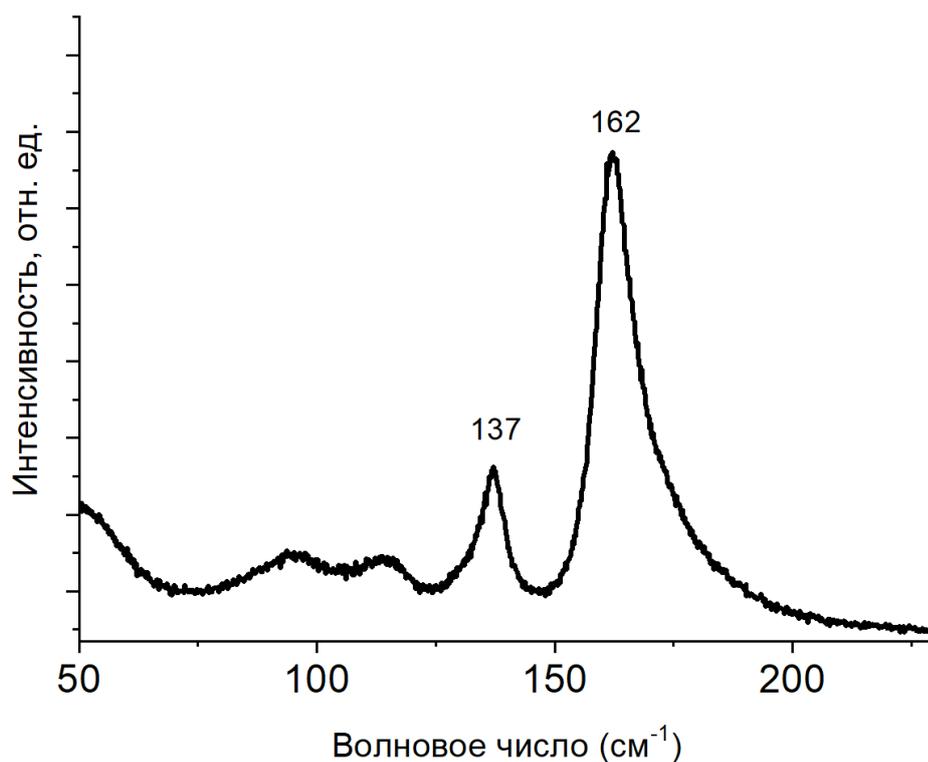


Рис. 70. Спектр комбинационного рассеяния соединения **A1** при комнатной температуре.

Спектры КР для двух изоструктурных полииодовисмутатов с наибольшим содержанием иода приведены на Рис. 71. Пики колебаний молекул иода (175 и 173 см^{-1} для **A3** и **A4** соответственно) смещены ниже значения для твёрдого I_2 , но заметно меньше, чем в **A1**.

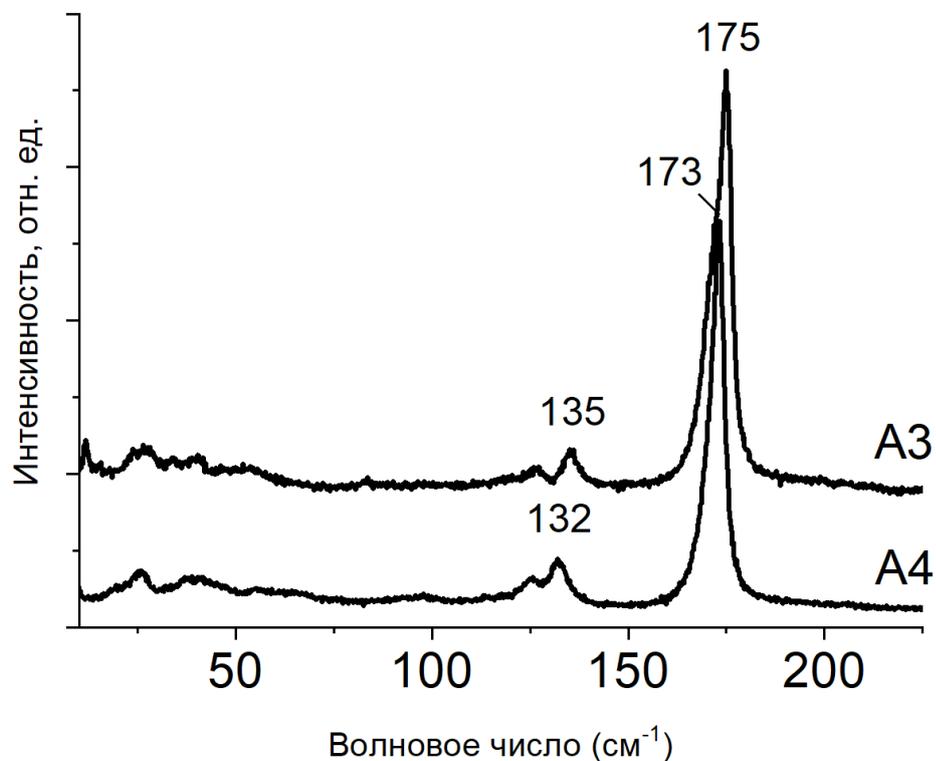


Рис. 71. Спектры КР соединений **A3** и **A4**.

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 [227]. Для всех полииодовисмутатов были получены **спектры диффузного отражения** (Рис. 72). Оценка величины ШЗЗ для этих соединений методом Кубелки-Мунка дает значения в диапазоне 1.45-1.63 эВ для полииодовисмутатов, что согласуется с данными, полученными ранее [50,174]. Соединение висмута **A6** с наименьшей величиной ШЗЗ в полученной серии наименее обладает достаточно высокой термической стабильностью, позволяет рассматривать его в качестве потенциального фотовольтаического материала. Стоит также отметить, что вышеприведенные значения ШЗЗ меньше, чем для иодовисмутатов, среди которых наименьшие значения были получены для серии соединений с неорганическими катионами (1.70-1.76 эВ) [31][166]. Значения ШЗЗ для полииодидов Sb(III) заметно меньше – 1.42 для **V1** и 1.40 эВ для **V2** и **V3**, что согласуется с данными, полученными ранее для смешанногалогенидных соединений Sb(III) [39] и также меньше значений, полученных для иодидных комплексов [26–28].

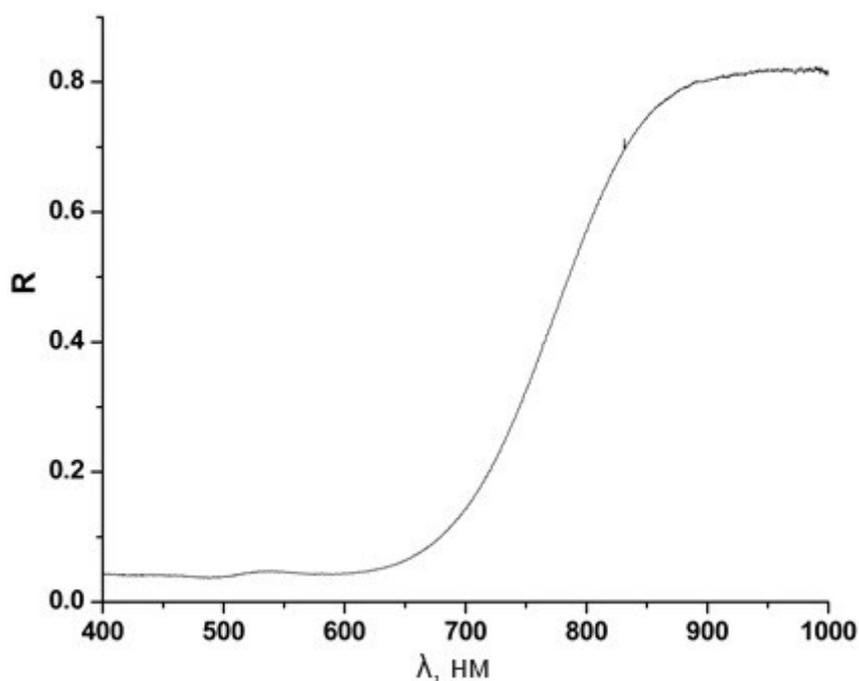


Рис. 72. Спектр диффузного отражения соединения A2.

Характеризация нековалентных взаимодействий в полииодидных фрагментах комплексов Vi(III). Квантовохимические расчеты широко применяются в координационной химии, в том числе для оценки энергий нековалентных взаимодействий в полигалогенидных фрагментах [129]. С целью определения энергий галогенной связи в полученных полииодидах Vi(III), были выполнены расчеты в рамках теории функционала плотности и топологический анализ распределения электронной плотности на основе теории Бейдера [220], для соединений

A2-A4 (см. Приложение 2). Для расчетов были использованы функционалы MO6 (**A2**) и ω B97XD (**A3**, **A4**) с базисным набором DZP-DKH. Анализ QTAIM демонстрирует наличие перекрывания электронных плотностей контактов I...I в критических точках максимума (Рис. 73) во всех исследованных соединениях. Низкая величина электронной плотности (0.008-0.027 Хартри), небольшие положительные значения лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (0.029-0.054 Хартри) и близкие к нулю значения плотности энергии **H** являются типичными для нековалентных взаимодействий [57]. Оцененная энергия данных взаимодействий лежит в диапазоне 3.2-8.1 ккал/моль, в зависимости от длины контакта I...I и способа оценки энергии связывания [216–218].

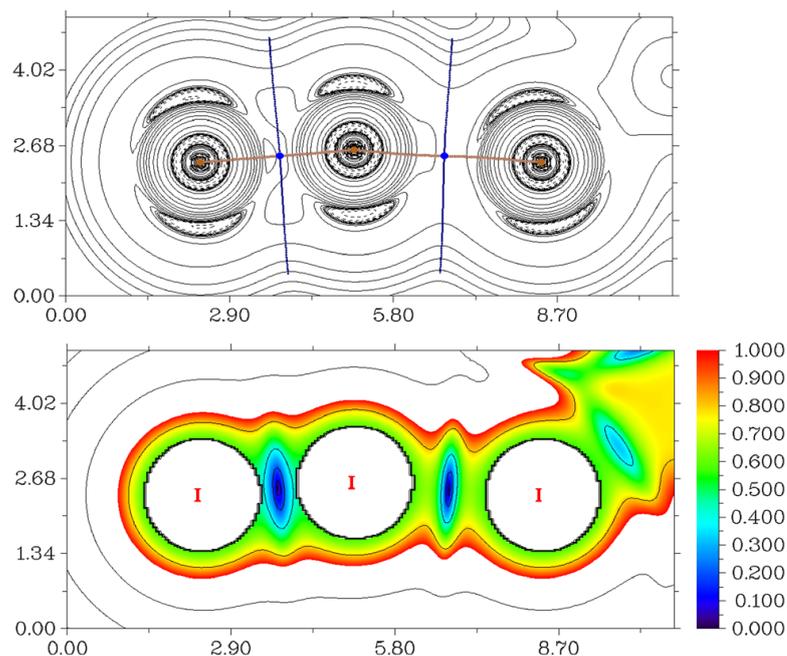


Рис. 73. Диаграмма распределения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и расчетная топология химических связей: ядерные (3,-3) и электронные (3,-1) критические точки указаны коричневым и синим цветами, соответственно (сверху); значения RDG-изоповерхностей в единицах Хартри (снизу). Данные приведены для контакта в соединении **A2**.

3.2. Полиидо-бромостаннаты(IV)

До начала исследования не было описано ни одного соединения, содержащего октаэдрические анионы $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и какие-либо полийодидные строительные блоки. Особенный интерес представляют ожидаемые оптические свойства, так как ранее было показано, что подобные соединения теллура состава $(\text{Cat})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ имеют ШЗЗ около 1.5 эВ [40]. Исходя из этого, было принято решение провести серию экспериментов, направленных на получение схожих по составу и строению соединений олова(IV). Полученные результаты были представлены в работе [228].

В качестве реакционной среды была выбрана концентрированная бромоводородная кислота. Sn^{2+} окислялся до Sn^{4+} добавляемым I_2 , но за счет большого избытка бромидных ионов образующиеся иодидные ионы не мешали получению целевого соединения.

3.2.1. Структурная характеристика полученных соединений

Три полученных соединения **C1-C3** имеют идентичный состав $(\text{Cat})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{I}_2)\}$ ($\text{Cat} = 4\text{-MePyH}^+$, 1-MePy^+ и TMA^+ соответственно) [228]. Соединения **C1** и **C2** имеют анионную часть полимерного линейного строения: комплексные анионы $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ через противоположные бромидные лиганды связаны с молекулами иода. Несмотря на схожее строение полимерных цепочек, ПГС и параметры элементарных ячеек данных соединений разные ($P2_1/n$ и $P4_32_12$ соответственно). Интересно отметить, что соединения теллура с данными катионами имеют анион зигзагообразного строения [40]. Расстояния $\text{I}_{12} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ равны 3.411-3.432 и 3.219 Å, длины связей I-I в молекуле иода 2.686 и 2.703 Å для **C1** и **C2** соответственно. Углы $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{терм}}-\text{Br}_{\text{Br}_2}$ существенно отличаются: 160.00° и 167.09° в **C1** против 143.46° в **C2**. Также стоит отметить наличие ВС между катионами и анионной частью в соединении **C1** на расстояниях 2.527, 2.834 Å (см. Приложение 3), что меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов H и Br (3.03 Å) [92].

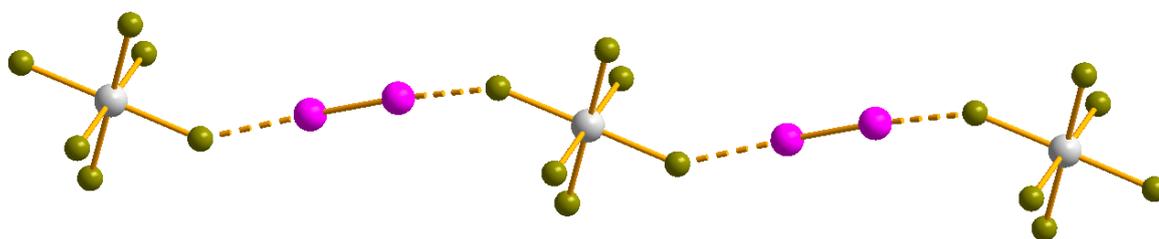


Рис. 74. Структура анионной части соединений **C1** и **C2**.

Смешанногалогенидное соединение с катионом TMA^+ изоструктурно соответствующему комплексу теллура, полученному ранее, и кристаллизуется в тетрагональной сингонии (ПГС $I4_1cd$). Молекулы иода разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.985 и 0.015. Анионная часть соединения **C3** представляет собой зигзагообразные цепи (с учетом молекул I_2 с

наибольшей заселенностью). Длина контактов $I \cdots Br_{\text{терм}}$ равна 3.204 Å. Длина связи I-I в молекуле иода равна 2.692 Å. Углы $Br_{\text{терм}} \cdots I_2-I_2$ равны 170.57° и 173.88°.

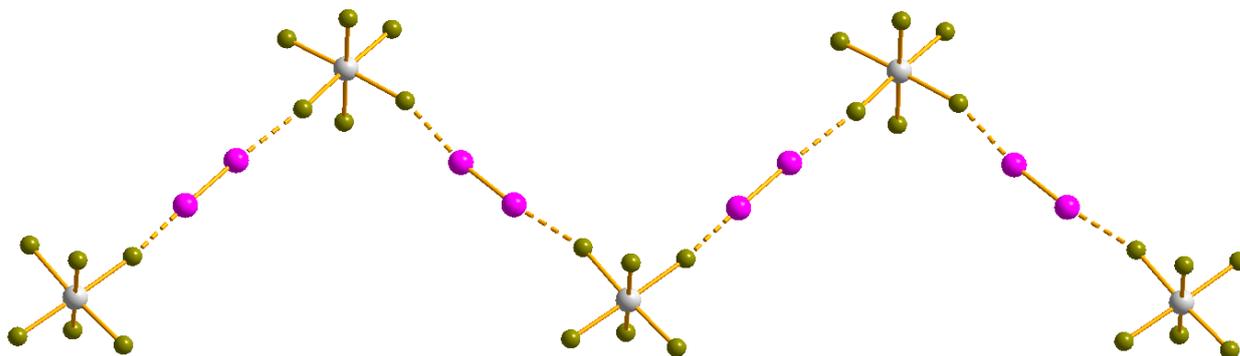


Рис. 75. Структура аниона соединения С3.

Для всех трёх соединений общей тенденцией является заметное удлинение связи Sn- $Br_{\text{терм}}$ для бромидного лиганда, связанного с молекулой иода (например, 2.585-2.590 против 2.641-2.643 Å в соединении С3).

3.2.2. Характеризация состава и свойств соединений олова

Все три соединения стабильны на воздухе при выделении из маточного раствора. Согласно данным РФА, образцы могут быть получены в чистом виде, однако соединение С1 обладает заметно меньшей долговременной стабильностью. Оно разлагается через несколько десятков минут, теряя включенные в структуру молекулы иода. Термогравиметрический анализ соединений подтверждает значительное различную стабильность соединений С1-С3. Разложение соединения С1 начинается уже при 50 °С. Исходя из термограммы, можно выделить этап, предположительно соответствующий потере молекулы иода, продолжающийся до 170 °С, полный распад соединения происходит при 240 °С (Рис. 76).

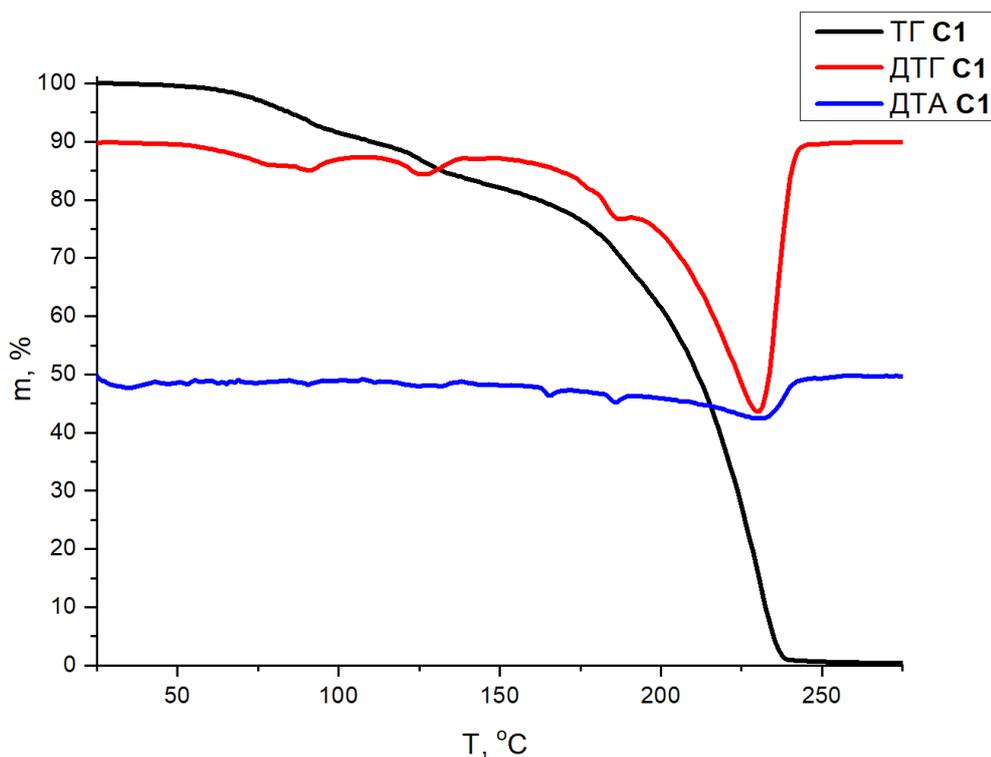


Рис. 76. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединения С1.

В кривых ТГА соединения С2 также присутствует ступень, соответствующая потере молекулы иода. Две ступени в диапазоне температур 80-220 °С с общей потерей массы в 26% вполне соответствуют теоретическому значению ($\approx 24\%$ иода в соединении). Комплекс полностью разлагается при температуре более 300 °С (Рис. 77).

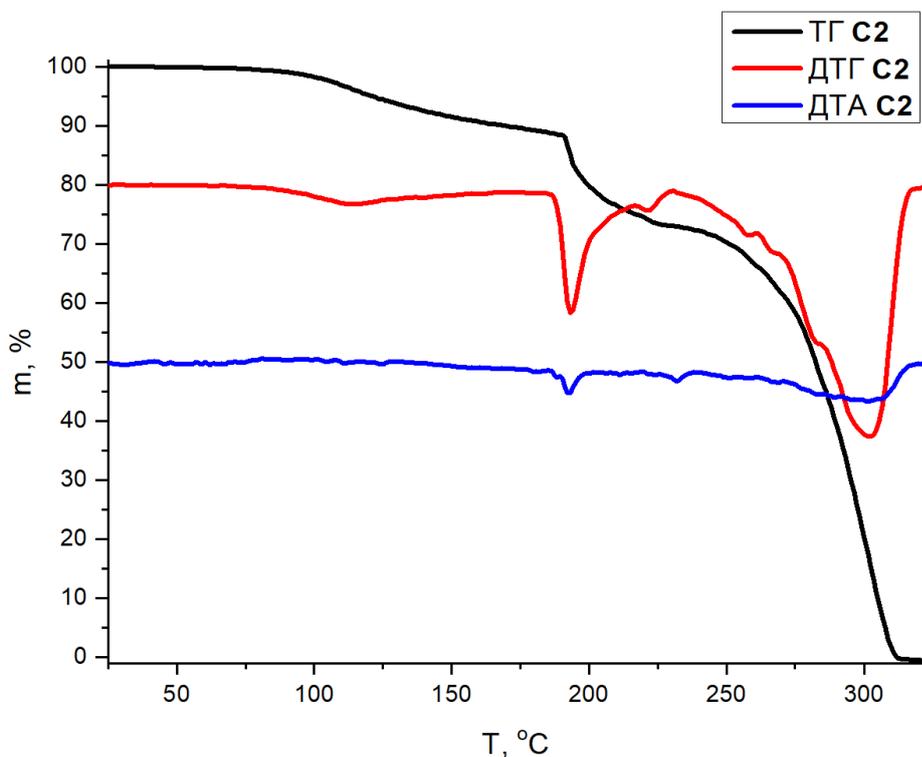


Рис. 77. Кривые ТГА для соединения $(1\text{-MePy})_2\{\text{[SnBr}_6\text{](I}_2)\}$, С2.

Наиболее стабильным является соединение с тетраметиламмонийным катионом (C3). Процесс разложения его начинается при температуре около 125 °С и продолжается до 300 °С. В целом стоит отметить, что полученные соединения Sn(IV) менее стабильны, чем комплексы Te(IV) с аналогичными катионами. Также наблюдается общая закономерность для соединений Te(IV) и Sn(IV): соединения с тетраалкиламмонийными катионами значительно более стабильны, чем комплексы с производными пиридина [40,56,57].

Спектры КР данных соединений схожи между собой. Пики, соответствующие колебаниям молекул иода, находятся примерно в одном диапазоне (198, 196 и 200 см⁻¹ для C1, C2 и C3 соответственно (Рис. 78). Пики в районах 140-145 и 182-184 см⁻¹ относятся к колебаниям октаэдрических анионов [SnBr₆]²⁻.

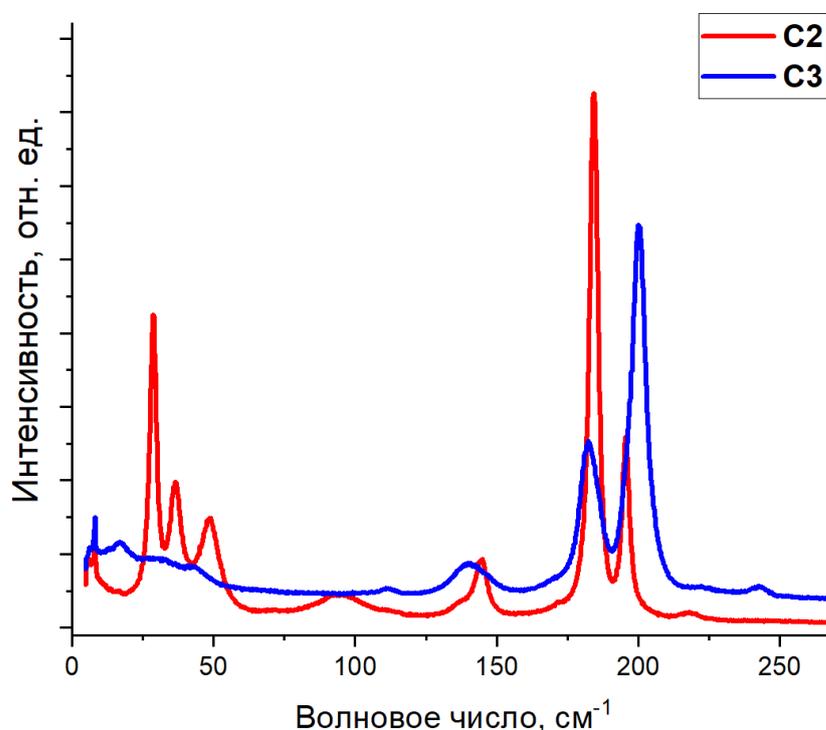


Рис. 78. Спектр комбинационного рассеяния соединений C2, C3 при комнатной температуре.

Для полученных полийодо-бромостаннатов записаны спектры диффузного отражения. Оценка величины ШЗЗ дает значения 1.52, 1.69 и 1.68 эВ для комплексов C1, C2 и C3 соответственно. Стоит отметить, что вышеприведенные значения ШЗЗ схожи со значениями полученными для серии соединений теллура(IV) состава (Cat)₂{[TeBr₆](I₂)} (1.41-1.74 эВ) [40].

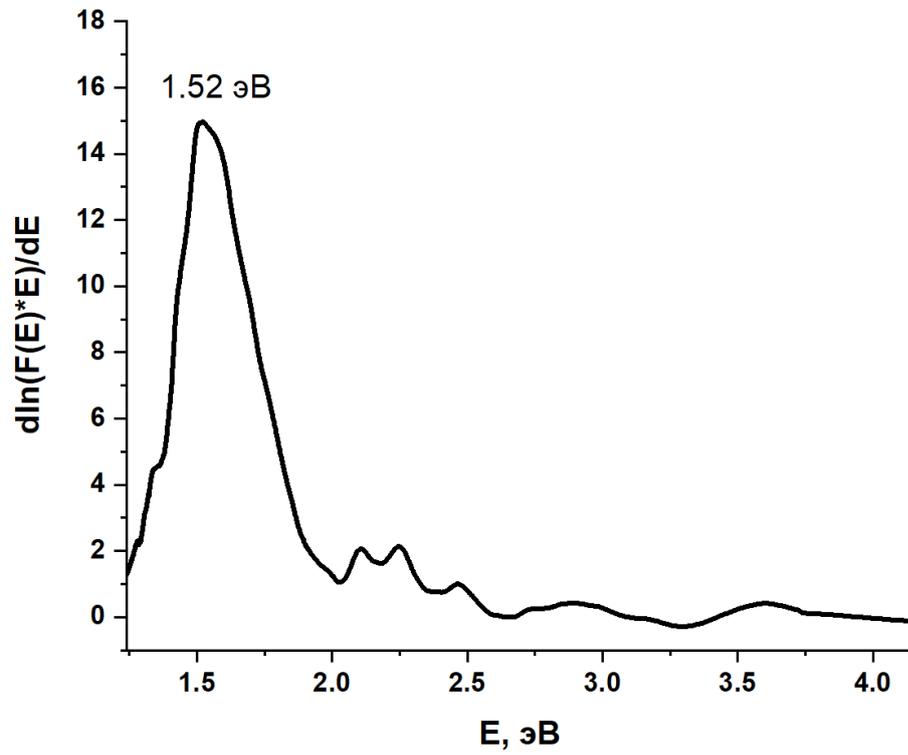


Рис. 79. Результаты пересчета спектров диффузного отражения для соединения C1.

3.3. Полибромидные комплексы олова(IV)

До начала работы в литературе было описано два полибромида олова(IV) [60]. Синтез данных соединений проводился в ионной жидкости. В 2023 году было получено ещё одно полибромидное соединение [195], синтезированное в растворе бромоводородной кислоты. В качестве реакционной среды нами была выбрана концентрированная бромоводородная кислота, поскольку в ней получались монокристаллы подходящего для РСА качества. Схожим образом, в 2М бромоводородной кислоте, была получена серия полибромидных соединений теллура(IV) с различными катионами [56–58]. В качестве катионов нами были выбраны производные пиридинол, а также ряд алкиламмонийных солей. Список из более чем двадцати проведенных экспериментов приведен в *Приложении 4*. В большинстве случаев результатом было получение бромостаннатного комплекса (прозрачные или жёлтые кристаллы) с соответствующим катионом. Их характеристика не проводилась. Результаты работы также представлены в работе [229].

3.3.1. Структурная характеристика полученных соединений

Анион соединения **D1** состава $\text{TMA}_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$ имеет трёхмерное строение (Рис. 80). В структуре есть две кристаллографически независимых молекулы брома, они разупорядочены по двум позициям с заселённостями 0.928/0.072 и 0.953/0.047. Расстояния Br-Br равны 2.306-2.318 и 2.292-2.344 Å. Контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 3.095-3.106 и 3.084-3.086 Å для молекул брома с заселенностями 0.928 и 0.953. Молекулы Br_2 располагаются перпендикулярно друг другу, за счет чего формируется трёхмерный супрамолекулярный мотив.

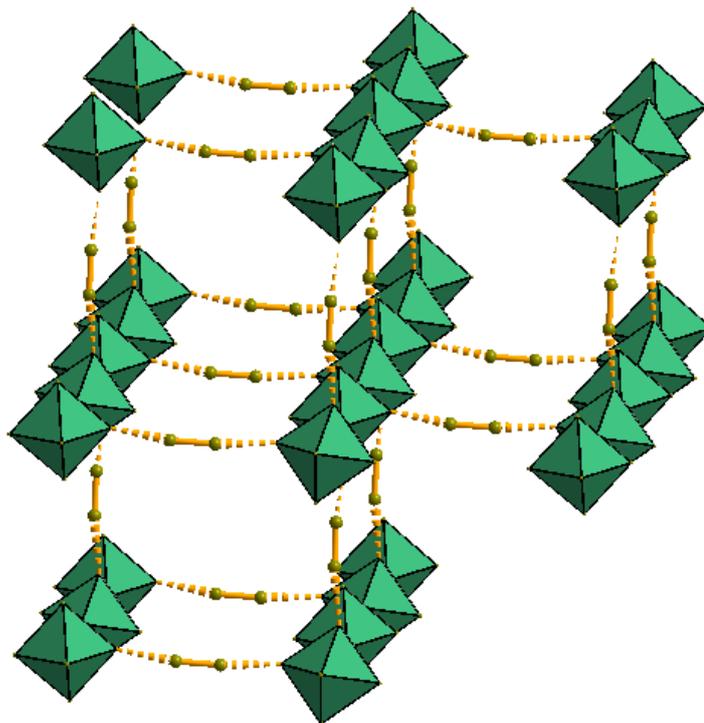


Рис. 80. Структура анионной части соединения **D1**

(показаны только молекулы брома с заселённостями 0.928 и 0.953).

Анионная часть соединений **D2** и **D3** представляет собой прямые полимерные цепи, сформированные контактами между молекулами брома и октаэдрическими анионами $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ (Рис. 81). Расстояния Br-Br в молекуле равны 2.320 и 2.304 Å для **D2** и **D3** соответственно. Контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 3.153 и 3.105 Å для **D2** и **D3** соответственно. В соединении **D2** цепи немного более изогнуты: соответствующие углы $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ составляют 147.70 и 156.94 ° углы $\text{Br}-\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ – 175.14 и 169.96 ° для **D2** и **D3**.

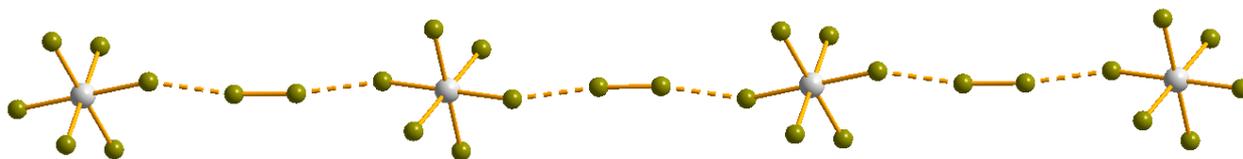


Рис. 81. Анионная часть соединения **D3** (показаны только молекулы брома с заселённостью 0.930).

Ниже приведены некоторые структурные данные полученных комплексов **C2**, **D1-D5** и двух полибромидов теллура (Таблица 4). Исходя из этих данных можно отметить, что с катионом 1-МеPy⁺ формируется целая серия изоструктурных соединений (полииодо-бромостаннат(IV) **C2**, полибромид **D2** и ряд соединений теллура, в числе которых полибромид $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ [57,207]. В соединениях с 1-МеPy⁺ цепи сильно искажены – углы $\text{M}-\text{X}_{\text{терм}} \cdots \text{X}_{\text{X}_2}$ 147.70° и 146.77° соответственно для **D2** и соединения теллура.

Таблица 4. Сравнение структурных данных соединений **D1-D5** с соединениями данного структурного типа, с полученными ранее.

Соединение	ПГС	Параметры $a, b, c, \text{Å}$	Параметры $\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$
C2 , $(1\text{-MePy})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{I}_2)\}$	P4 ₃ 2 ₁ 2	9.6792(2), 9.6792(2), 25.5585(8)	90, 90, 90
D1 , $(1\text{-MePy})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$	Fdd2	26.497(3), 26.657(3), 26.278(3)	90, 90, 90
D2 , $(\text{TMA})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$	P4 ₁ 2 ₁ 2	9.4484(2), 9.4484(2), 25.6794(9)	90, 90, 90
D3 , $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$	C2/c	17.3339(2), 9.6422(1), 14.3765(2)	90, 117.040(15), 90
D4 , $(2\text{-MePyH})_2\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}$	I2/a	14.9308(7), 11.2925(5), 15.0876(8)	90, 112.950(6), 90
D5 , $(4\text{-MePyH})_6\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}$	P-1	10.1367(2), 13.5909(3), 14.0199(3)	109.062(1), 109.749(1), 96.555(1)
$(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$, [57]	P4 ₃ 2 ₁ 2	9.46401(16), 9.46401(16), 25.7682(7)	90, 90, 90
$(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$, [57]	I2/a	14.9365(9), 11.3520(6), 15.1862(10)	90, 113.086(8), 90

В структуре соединения с 2-метилпиридинием (**D4**) молекула брома разупорядочена по трём позициям с заселенностями 0.950/0.025/0.025. Расстояния Br-Br в молекуле равны 2.297-2.305 Å. 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. Если рассматривать только молекулы с наибольшей заселенностью, то анионная часть данного соединения представляет собой прямые полимерные цепи, схожие с теми, что представлены в структурах полибромидов **D2** и **D3**. Углы $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}2}$ и $\text{Br}-\text{Br}_{\text{Br}2} \cdots \text{Br}_{\text{терм}}$ в соединении **D3** составляют 163.71 и 173.53 ° соответственно. Соединения **D2** и **D4** изоструктурны аналогичным соединениям теллура, опубликованным ранее [57].

В эксперименте с 4-МеРy был получен полибромид состава $(4\text{-MePyH})_6\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}$. Два октаэдрических аниона $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ и два пентабромидных аниона $(\text{Br}_5)^-$ посредством галогенной связи собираются в крупную дискретную структуру (Рис. 82). 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, такое удлинение связи в молекулах брома будет заметно в спектре КР. Угол $\text{Br}_{\text{Br}2} \cdots \text{Br}^- \cdots \text{Br}_{\text{Br}2}$ равен 108.38°.

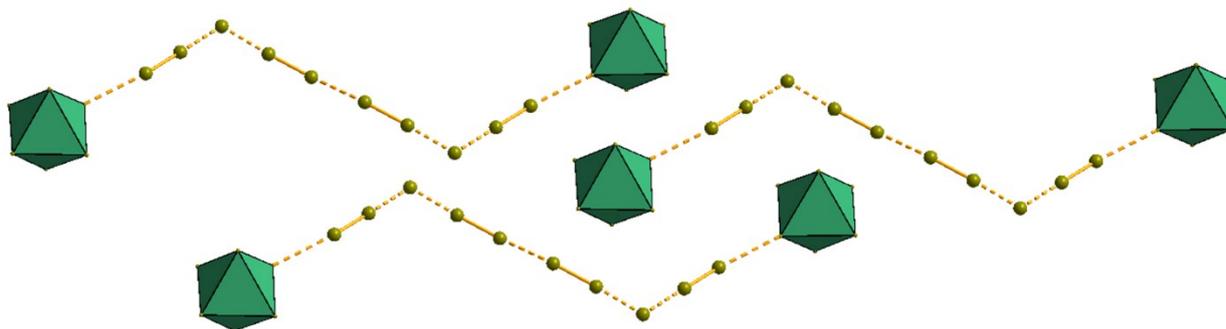


Рис. 82. Структура анионной части соединения **D5**.

Стоит отметить, что весь анион в целом не является плоским, симметрия супрамолекулярного ассоциата $\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}^{6-}$ – C_i – центр инверсии находится на линии контакта двух $\{\text{Br}_5\}$ (см. Приложение 5). По всей видимости, немаловажное значение для формирования такой структуры имеют ВС между катионами и анионной частью (расстояния $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Br}$ – 2.596, 2.703, 2.771, 2.782 Å; $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Br}$ – 2.905 Å) (см. Приложение 6).

Во всех случаях анионы $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ заметно искажены; наблюдается удлинение связей Sn-Br для бромидных лигандов, связанных с молекулами брома (например, 2.560-2.600 и 2.636 Å в соединении **D2**).

3.3.2. Характеризация состава и свойств полибромидов олова(IV)

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 и получены в чистом виде (Рис. 83), что позволило изучить их термическую стабильность.

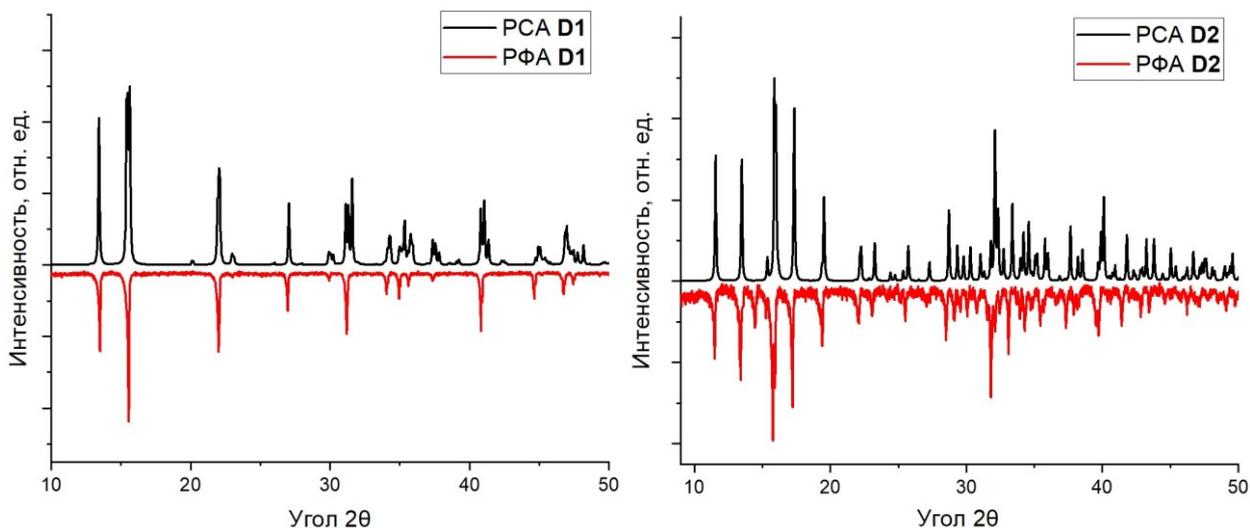


Рис. 83. Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным PCA (чёрный) и полученные экспериментально (красный); слева – **D1**, справа – **D2**.

Полибромид олова с алкиламмонийным катионом (**D1**) демонстрирует наибольшую стабильность – разложение начинается при температуре свыше 150 °С. На термограмме ярко выражена только одна ступень, заканчивающаяся при температуре 230 °С.

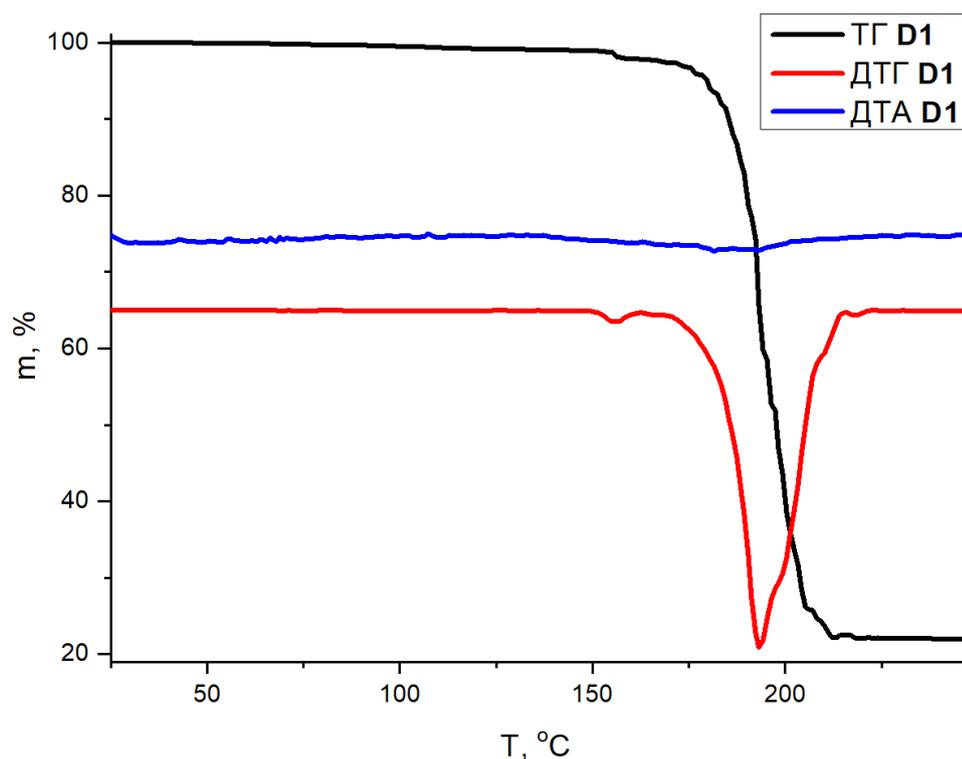


Рис. 84. Кривые ТГА для соединения **D1**.

Разложение комплекса **D2** начинается при температуре ≈ 100 °С, что несколько меньше, чем для **D1** (Рис. 84). Для серии полибромидов Te(IV) наблюдается схожая тенденция: Полибромиды с алкиламмонийными катионами заметно стабильнее аналогичных соединений с производными пиридина [56,57]. Первая ступень потери массы, продолжающаяся до температуры 200 °С (18%) соответствует потере молекул брома (рассчитанное значение 16%). Полное разложение соединения заканчивается при температуре 320 °С.

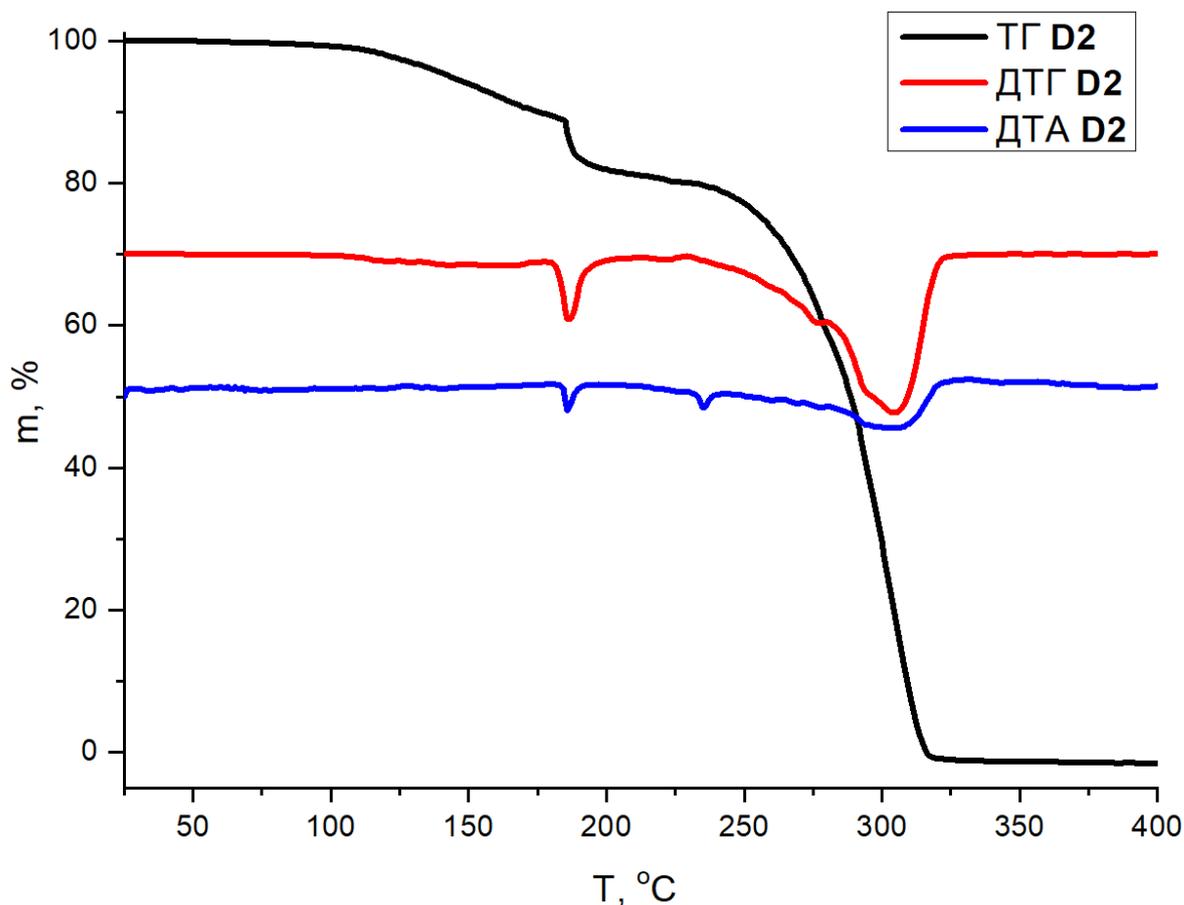


Рис. 85. Кривые ТГА для соединения **D2**.

Несмотря на низкую стабильность полибромидов **D3-D5**, спектры КР были записаны для всех пяти соединений (Таблица 5). Характерная для всех полибромидов полоса колебаний молекул брома лежит в диапазоне от 283 до 291 cm^{-1} в спектрах соединений **D1-D4**. Комплекс **D5** заметно отличается от остальных. Полоса около 242 cm^{-1} соответствует колебанию заметно более крупного аниона (Br_5) (Рис. 86). Рассчитанная ШЗЗ для соединений **D1, D2** хорошо соотносится с данными, полученными ранее [56]. Для нестабильных соединений исследование термической стабильности и оценка ШЗЗ не проводились. При замене молекулы дигалогена с брома на иод ширина запрещенной зоны понижается по меньшей мере на 0.3 эВ.

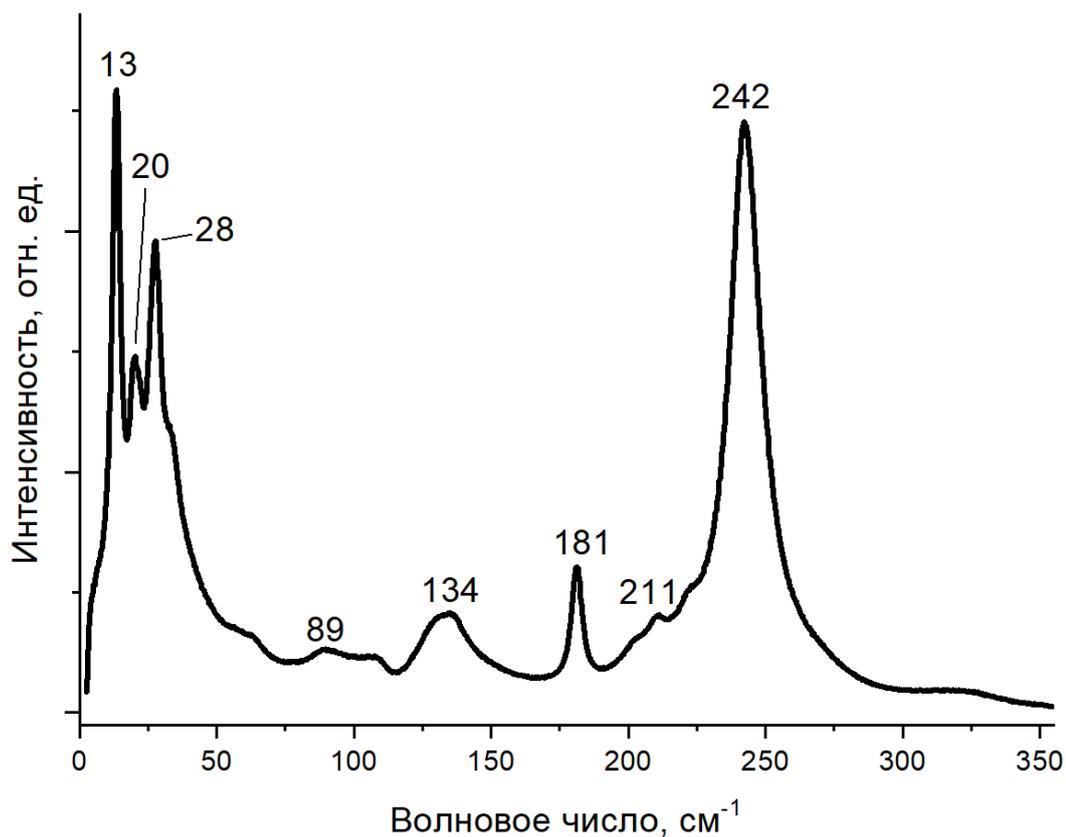


Рис. 86. Спектр комбинационного рассеяния соединения **D5** при комнатной температуре.

Таблица 5. Информация спектров КР и рассчитанные ШЗЗ для соединений **D1-D5**.

Шифр	Катион	Анион	Длина $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$, Å	КР, $\omega(\text{Br}_2)$, cm^{-1}	ШЗЗ (эВ)
D1	TMA^+	$\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2-}$	2.292-2.344	291	2.22
D2	1-MePy^+	$\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2-}$	2.318	283	2.09
D3	Me_3NH^+	$\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2-}$	2.297	289	-
D4	2-MePyH^+	$\{[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2-}$	2.305	283	-
D5	4-MePyH^+	$\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}^{6-}$	2.384-2.418	242	-

1.3. Полибромо-хлоровисмутат

В дополнение к серии из трёх ранее полученных полибромо-хлоровисмутатов [179], в рамках данного исследования был получен смешанногалогенидный комплекс висмута состава $(1\text{-MePy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Br}_2)\}$ (**E1**) [230]. В качестве реакционной среды была выбрана концентрированная хлороводородная кислота с добавлением Br_2 . Не так давно был описан синтез серии полибромо-хлоротеллуридов(IV) в схожих условиях [206].

Со структурной точки зрения, интересным было бы сравнить данный комплекс с соответствующим полибромовисмутатом состава $(1\text{-MePy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ [44]. Кроме общего состава и стехиометрии, данные соединения имеют схожие параметры элементарной ячейки (a, b, c – 14.42, 10.41, 21.85 Å для **E1** и 15.10, 10.68, 22.75 Å для ранее описанного полибромида), но кристаллизуются в разных ПГС ($R\text{ca}2_1$ и $R\text{cam}$ соответственно). Изоструктурными в кристаллографическом понимании данные соединения считать нельзя, тем более что мотив связывания строительных блоков нековалентными контактами отличается: биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ связываются с молекулами брома (Рис. 87), но не в зигзагообразные цепи, как в случае полибромида. Такой способ связывания полибромидных фрагментов с галогенвисмутатным анионом встречался ранее в соединении состава $(\text{Me}_3\text{NH})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ [231], а также в полииодидах висмута(III) и сурьмы(III), описанных выше (см. раздел 4.1.2.). Расстояния $\text{Bi}-\text{Cl}_{\text{терм}}$ и $\text{Bi}-\text{Cl}_{\text{ц2}}$ в соединении **E1** составляют 2.512-2.624 и 2.825-3.008 Å соответственно. Контакты $\text{Br}_{\text{Br}_2} \cdots \text{Cl}_{\text{терм}}$ составляют 3.067-3.176 Å, длина связи в молекуле брома – 2.304 Å. Соответствующие углы при нековалентном контакте равны 147.01-155.78 и 169.35-171.33 ° для $\text{Bi}-\text{Cl}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ и $\text{Cl}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}-\text{Br}_{\text{Br}_2}$ соответственно.

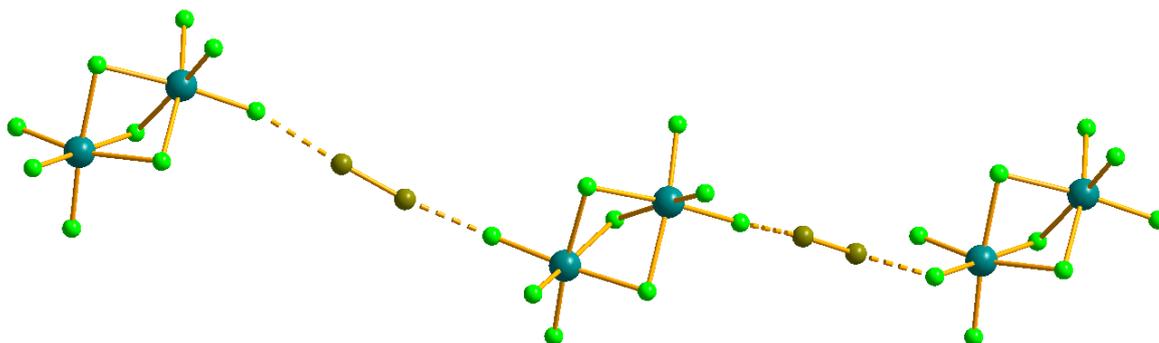


Рис. 87. Структура анионной части соединения **E1**.

В отличие от трех полученных ранее полибромо-хлоровисмутатов, неустойчивых на воздухе, соединение **E1** демонстрирует умеренную стабильность, в его дифрактограмме после примерно получаса после извлечения полученного осадка из раствора всё еще сохраняется большое количество фазы **E1** (Рис. 88). Через сутки образец всё еще сохраняет оранжевый цвет, визуально заметное обесцвечивание достигается примерно через 7 дней.

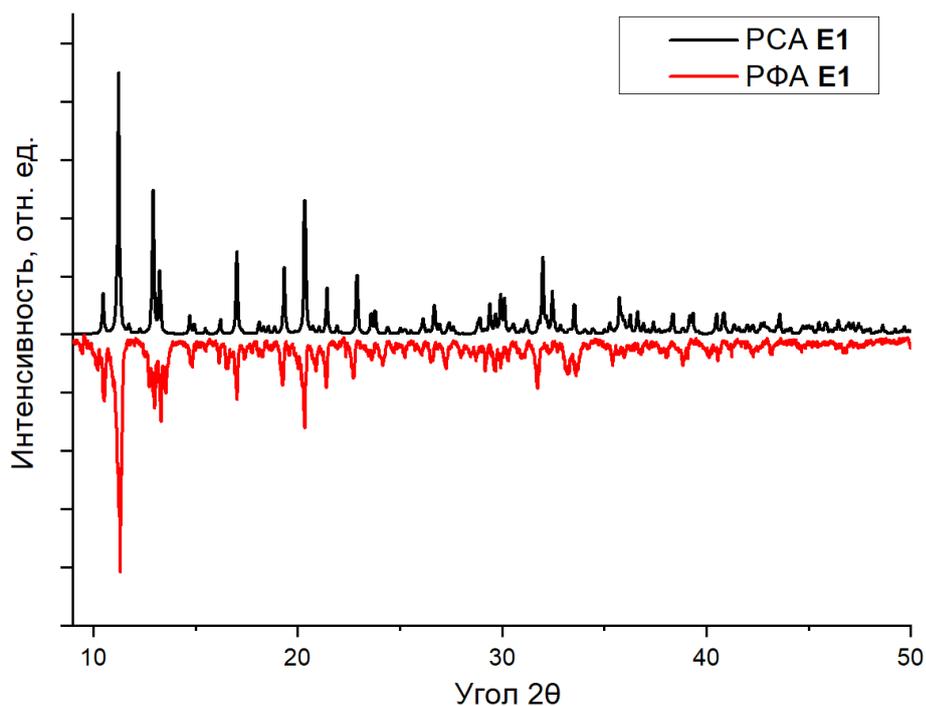


Рис. 88. Теоретическая порошковая дифрактограмма соединения **Е1**, рассчитанная по данным РСА (черный) и дифрактограмма, полученная экспериментально (красный).

В термограмме данного соединения можно отметить наличие ступени, соответствующей потере молекул брома (Рис. 89). Потеря массы начинается примерно при 65 °С, потеря массы составляет 9%, что несколько меньше расчётного значения (13.5%). Возможно, это объяснимо частичным разложением образца. Дальнейшее разложение сопровождается значительным экзоэффектом.

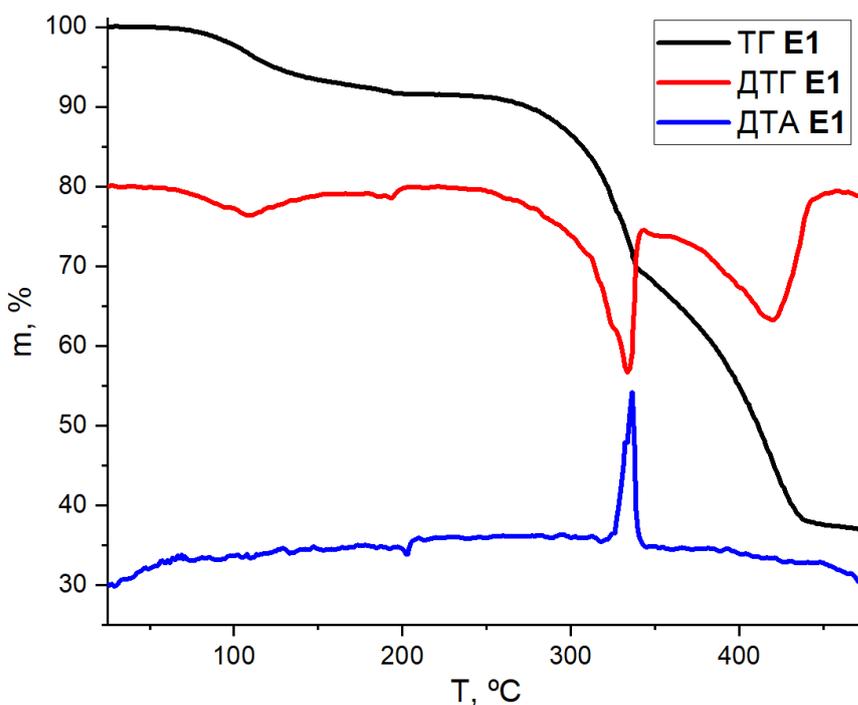


Рис. 89. Термогравиметрические кривые для соединения **Е1**: ТГ(черная кривая) – потеря массы; ДТА (синяя) – термический эффект потери массы.

В спектре КР соединения **E1** (Рис. 90) присутствует пик, характерный для колебаний молекул брома с частотой 298 см^{-1} , значение несколько больше, чем в соединениях **D1-D4** ($283\text{-}291\text{ см}^{-1}$). Полосы с частотами 233 и 111 см^{-1} можно отнести к колебаниям хлоробисмутатных анионов.

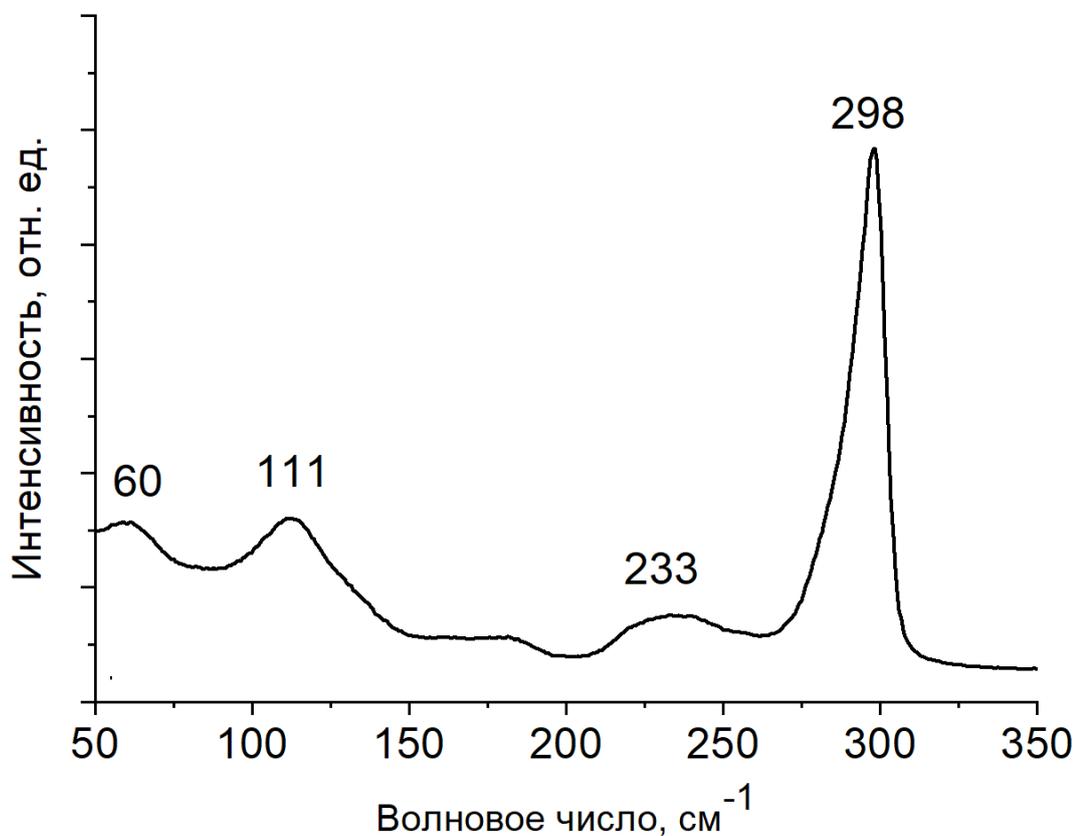


Рис. 90. Спектр комбинационного рассеяния соединения **E1**.

Для **E1** были проведены расчеты в рамках теории функционала плотности (гибридный функционал ω B97X-D3, базисные наборы SARC-ZORA-TZVP для атомов висмута и ZORA-SVP для всех остальных атомов), а также топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера (см. Приложение 7). В зависимости от подхода, значения энергии связывания $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ составляют $2.5\text{-}2.9$ и $3.1\text{-}3.6$ ккал/моль для контактов на расстояниях 3.176 и 3.067 \AA , что вполне согласуется с данными, полученными ранее [179].

3.4. Полихлорометаллаты

Накопленные на данный момент данные позволяют заключить, что для более лёгких галогенов возможность формирования полигалогенидных соединений менее характерна [128,129,232,233]. Соединения, содержащие полихлоридные анионы, могут найти применение в органическом синтезе и в способах более удобного и безопасного хранения хлора [234–236].

До недавнего момента был структурно охарактеризован единственный полихлорометаллат. В статье 1991 года описан полихлорид палладия состава $(TMA)_2\{[PdCl_6](Cl_2)_x\}$, а также было указание на изоструктурный ему полихлорид олова (по результатам РФА). Было принято решение изучить возможность формирования аналогичных соединений для *p*-элементов.

Ранее нашей группой было получено два полихлорида Te(IV) с TMA^+ и $1-MePy^+$ [207]. Синтез проводился в среде хлороводородной кислоты, газообразный хлор был получен взаимодействием перманганата калия с концентрированной хлороводородной кислотой. Для синтеза соединений Sn(IV), Pb(IV), Bi(III), Se(IV) были выбраны аналогичные условия. Полученные данные о полихлорометаллатах представлены в ряде работ [237–240].

3.4.1. Структурная характеристика полученных соединений

Было получено и структурно охарактеризовано 8 полихлоридных комплексов (F1-F8, Таблица 6). Исходя из анализа структурных данных видно, что полихлориды палладия, олова и свинца, полученные с TMA^+ и $1-MePy^+$, изоструктурны полихлоридам теллура(IV).

Таблица 6. Сравнение структурных данных соединений F1-F8 с полученными ранее полихлоридами.

Соединение	ПГС	Параметры $a, b, c, \text{Å}$	Длина $X_{X_2} \cdots X_{\text{терм}}, \text{Å}$	Длина $X_{X_2}-X_{X_2}, \text{Å}$
F1, $(TMA)_2\{[SnCl_6](Cl_2)_{0.96}\}$	Fd-3c	25.4912(5)	3.024	1.986
F2, $(Me_3N)_2\{[SnCl_6](Cl_2)\}$	R-3c	9.4097(6), 36.738(3)	2.900	1.996
F3, $(1-MePy)_2\{[SnCl_6](Cl_2)\}$	F4 ₁ 2 ₁ 2	9.09764(19), 25.1633(8)	3.209	1.997
F4, $(TMA)_2\{[PbCl_6](Cl_2)_{0.88}\}$	Fd-3c	25.6410(9)	2.968	2.000
F5, $(Me_3N)_2\{[PbCl_6](Cl_2)\}$	R-3c	9.5183(2), 37.3034(8)	2.892	1.994
F6, $(1-MePy)_2\{[PbCl_6](Cl_2)\}$	F4 ₃ 2 ₁ 2	9.1168(3), 25.1686(17)	3.152	1.991
F7, $(TMA)_2\{[Bi_2Cl_9](Cl_2)\}$	P6 ₃ /mmc	9.1792(3), 21.9776(10)	2.874-2.884	2.007-2.008
F8, $(TMA)_3\{[Se_2Cl_7O_2](Cl_2)\}$	Pbcn	9.1059(3), 15.2084(4), 20.9205(6)	2.944	2.022
$(TMA)_2\{[PdCl_6](Cl_2)_{0.9}\}$ [62]	Fd-3c	25.8725(2)	3.137	1.970
$(TMA)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ [207]	Fd-3c	25.6970(4)	2.951	2.007
$(1-MePy)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$ [207]	P4 ₃ 2 ₁ 2	9.1426(2), 25.1935(7)	3.155	2.002

Интересной особенностью соединений с ТМА (**F1**, **F4**, а также представленного ранее полихлоротеллурата) является нецелая заселенность молекул Cl_2 в структуре, а также их разупорядочение по трём позициям с одинаковой заселенностью (Рис. 91) [237]. Для свинца удалось получить структуру соединения с меньшим содержанием хлора ($x = 0.62$) при выдерживании образца под маточным раствором в открытом флаконе. Скорее всего, для данных соединений возможно формирование ряда комплексов состава $(\text{TMA})_2\{[\text{MCl}_6](\text{Cl}_2)_x\}$, где $0 < x < 1$. Кроме того, соль состава $(\text{TMA})_2[\text{SnCl}_6]$ изоструктурна полихлориду **F1**, отличаются лишь параметры решетки, в связи с этим можно предположить возможность формирования широкого ряда полихлоридов с металлами, имеющими хлориды такого строения (например, для Zr , Hf и ряда f-металлов [241]). Соединения олова и свинца с триметиламмонийным катионом (**F2** и **F5**) изоструктурны друг другу и кристаллизуются в тригональной сингонии [240]. Молекулы хлора в их структурах также разупорядочены по трём позициям с одинаковой заселенностью. При этом суммарная заселенность позиций, в отличие от соединений **F1** и **F4** равна единице.

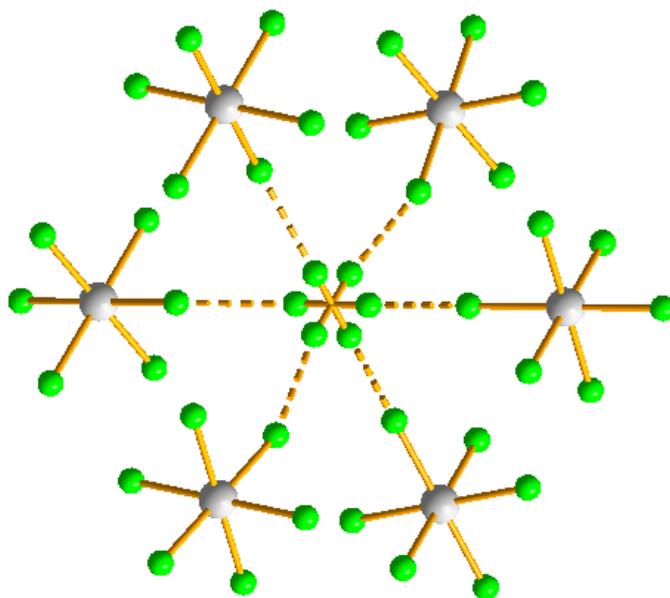


Рис. 91. Структура фрагмента анионной части соединений **F1**, **F2**, **F4** и **F5**.

Соединения с 1-метилпиридинием (**F3** и **F6**) кристаллизуются в тетрагональной сингонии и изоструктурны вышеупомянутым соединениям олова(IV) (**C2** и **D2**) и теллура(IV) [57,207,237] (также см. раздел 4.3). Анионная часть соединений **F3** и **F6** представляет собой полимерные цепи, образованные комплексными анионами $[\text{MCl}_6]^{2-}$ и молекулами хлора (Рис. 92). Цепочки несколько изогнуты, углы $\text{M}-\text{Cl}_{\text{терм}} \cdots \text{Cl}_{\text{Cl}_2}$ составляют 151.1° и 150.5° для **F3** и **F6** соответственно. Хлорометаллатные анионы искажены; наблюдается удлинение связей $\text{M}-\text{Cl}$ для хлоридных лигандов, связанных с молекулами хлора (например, 2.468 - 2.509 и 2.535 Å в соединении **F6**).

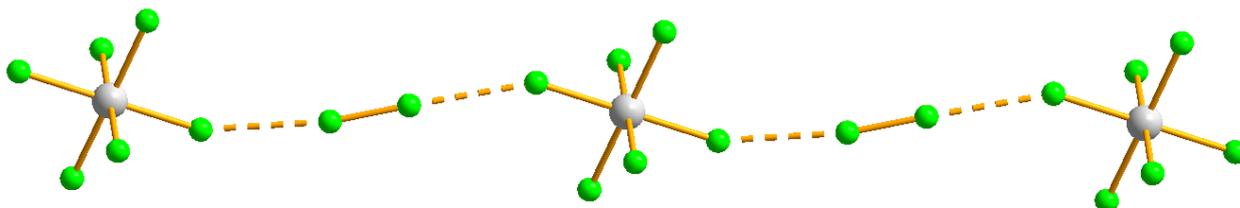


Рис. 92. Структура фрагмента анионной части соединений F3 и F6.

Формирование полихлорометаллатов не ограничено соединениями состава $\text{Cat}_2\{[\text{MCl}_6](\text{Cl}_2)\}$. Нами был получен первый полихлорид висмута $(\text{TMA})_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Cl}_2)\}$ (F7), кристаллизующийся в гексагональной сингонии (ПГС $\text{P}6_3/\text{mmc}$) [239]. Биядерные анионы связаны через терминальные атомы хлора с молекулами хлора, разупорядоченным по трём позициям с равной заселённостью (Рис. 93). Биядерный анион искажён слабо – длина связей $\text{Bi}-\text{Cl}_{\text{терм}}$ и $\text{Bi}-\text{Cl}_{\mu 2}$ равна 2.556-2.562 и 2.898 Å соответственно. Все терминальные хлоридные лиганды анионов $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ разупорядочены по трём позициям с заселенностями 0.4:0.4:0.2. Анализ длины нековалентных контактов $\text{Cl}_{\text{Cl}_2}\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$, как и последующая оценка энергий взаимодействий затруднены. В данном случае диапазон длина контактов находится в диапазоне от 2.874 до 2.884 Å.

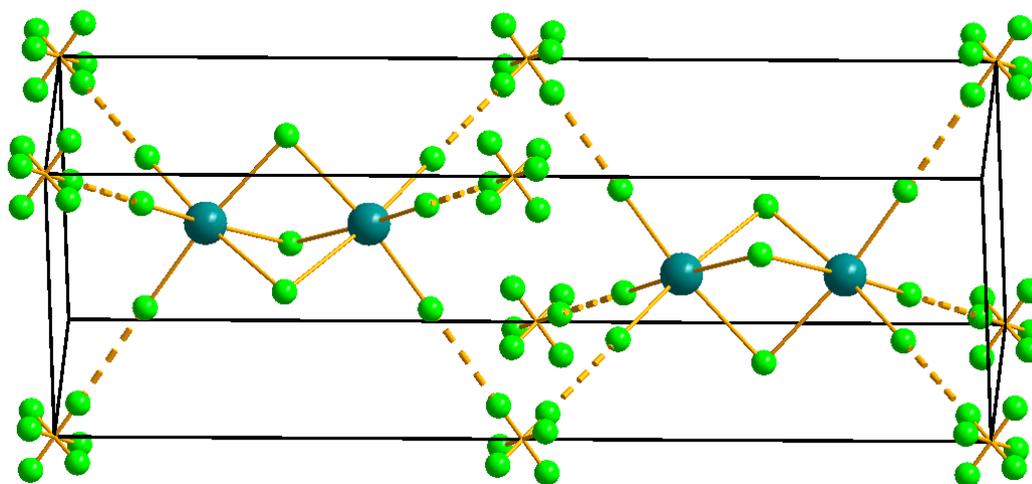


Рис. 93. Элементарная ячейка соединения F7. Показан только один из разупорядоченных терминальных хлоридных лигандов.

Для Se(IV) возможно формирование полиядерных галогенидных анионов [242], а также оксогалогенидных анионов [243–247]. В рамках данной работы нам удалось получить полихлорид Se(IV), содержащий биядерные анионы состава $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{3-}$ (Рис. 94), связанные между собой молекулами хлора в зигзагообразные полимерные цепи [238]. Согласно данным КСБД, данный структурный тип аниона селена(IV) ранее не был описан. Расстояния Cl-Cl в молекулах хлора составляют 2.022 Å, что заметно больше, чем в полихлорометаллатах, описанных выше. Расстояния $\text{Cl}_{\text{Cl}_2}\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$ составляют 2.944 Å. С учетом соответствующих расстояний, анион $[\text{Se}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{3-}$ можно также рассматривать как комбинацию двух частиц

{SeOCl₃} и хлоридного аниона. Биядерный анион имеет достаточно необычное строение: координационная сфера атомов Se состоит из атома кислорода (расстояние Se-O составляет 1.609 Å), трёх терминальных хлоридных лигандов (длина связи Se-Cl_{терм} равна 2.305-2.526 Å) и одного мостикового хлоридного лиганда (расстояние Se-Cl_{м2} равно 2.794 Å). Один из терминальных лигандов связан более удалёнными контактами со вторым атомом Se, расстояние Se···Cl составляет 3.350 Å (на Рис. 94 показано пунктиром). Сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов Se и Cl равна 3.65 Å, поэтому более удалённое взаимодействие можно рассматривать как нековалентное. Согласно расчётам (см. Приложение 7), энергия данного контакта составляет от 1.8 до 2.4 ккал/моль, в то время как контакты длиной 2.794 Å более сильные (до 6.8 ккал/моль) и имеют значительный вклад ковалентной составляющей ($-G(r)/V(r) < 1$, где $G(r)$ – лагранжиан кинетической энергии, $V(r)$ – плотность потенциальной энергии). Расчёты также указывают ковалентную природу связей Se-Cl_{терм} ($-G(r)/V(r) \ll 1$) Более удаленный контакт Se···Cl_{терм} на расстоянии 3.350 Å имеет чисто нековалентный характер ($-G(r)/V(r) > 1$).

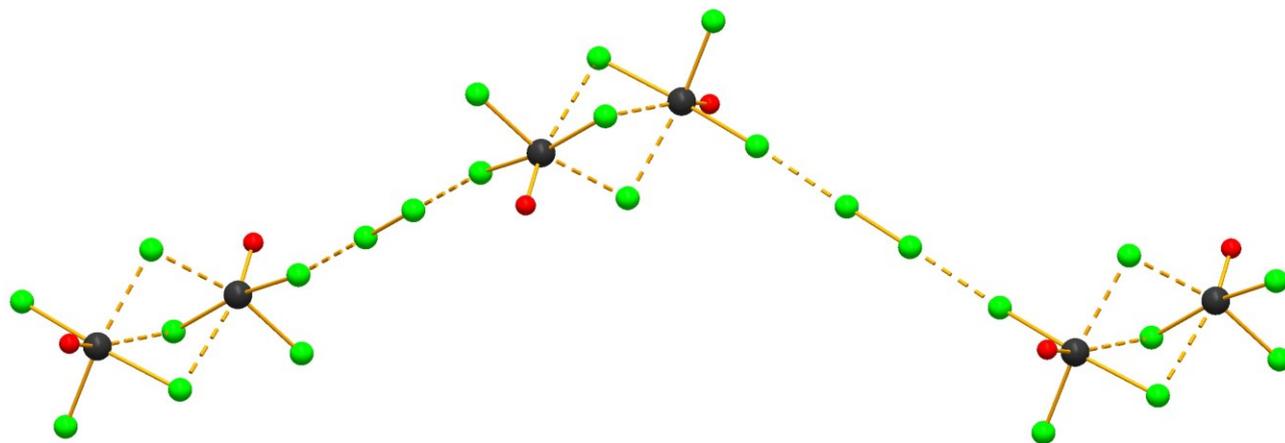


Рис. 94. Структура фрагмента анионной части соединения F8. Атомы селена чёрные.

3.4.2. Характеризация состава и свойств полихлорометаллатов

Соединения с тетраметиламмонийным катионом (F1, F4, F7 и F8) демонстрируют примечательно высокую стабильность (см. Приложение 8). Все они были получены в чистом виде, что было подтверждено результатами РФА. Соединения олова и свинца с 1-MePy⁺ и Me₃NH⁺ невозможно получить в чистом виде: они всегда содержат примесь хлоридной соли (Рис. 95) и при комнатной температуре на воздухе достаточно быстро разлагаются. Данная тенденция была отмечена для полибромидов и полихлоридов теллура [57,207].

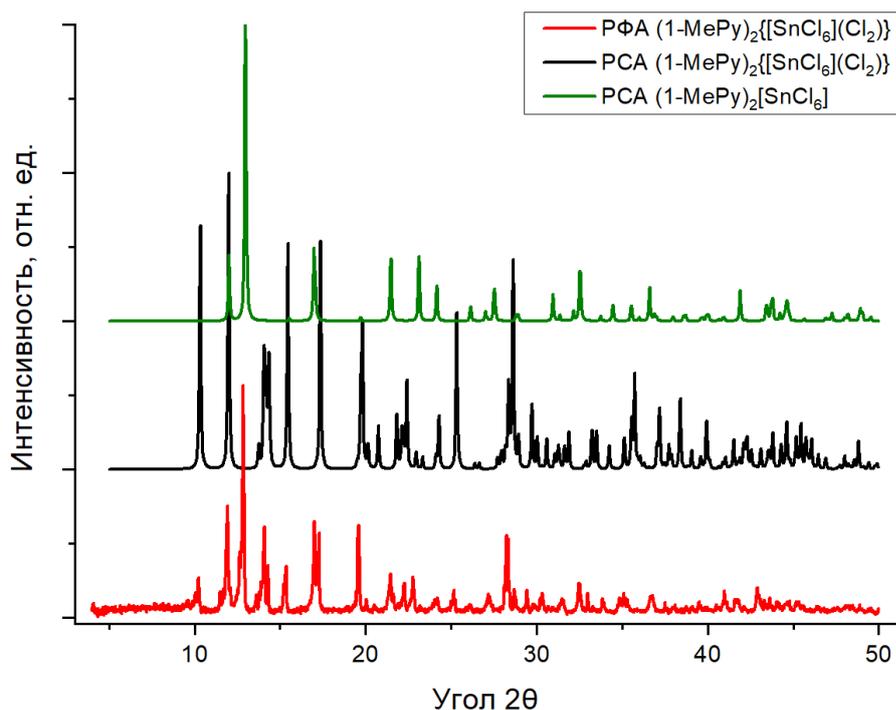


Рис. 95. Порошковая дифрактограмма для полихлорида **F3**, рассчитанная по данным PCA (чёрный), хлорида $(1\text{-MePy})_2[\text{SnCl}_6]$ (зелёный) и дифрактограмма, полученная экспериментально (красный).

Соединения **F1** и **F4** демонстрируют высокую термическую стабильность, несмотря на наличие молекул хлора в структуре. Исходя из термограмм (Рис. 96), потеря массы для них начинается примерно при 135-140 °С. Постепенная потеря молекул хлора соединения **F1** заканчивается при температуре 350 °С. Термограмма полихлорида свинца имеет более сложную структуру. Предполагается, что вторая ступень разложения (27%, 175-240 °С) соответствует потере второй молекулы хлора, образующейся за счет восстановления Pb^{4+} до Pb^{2+} .

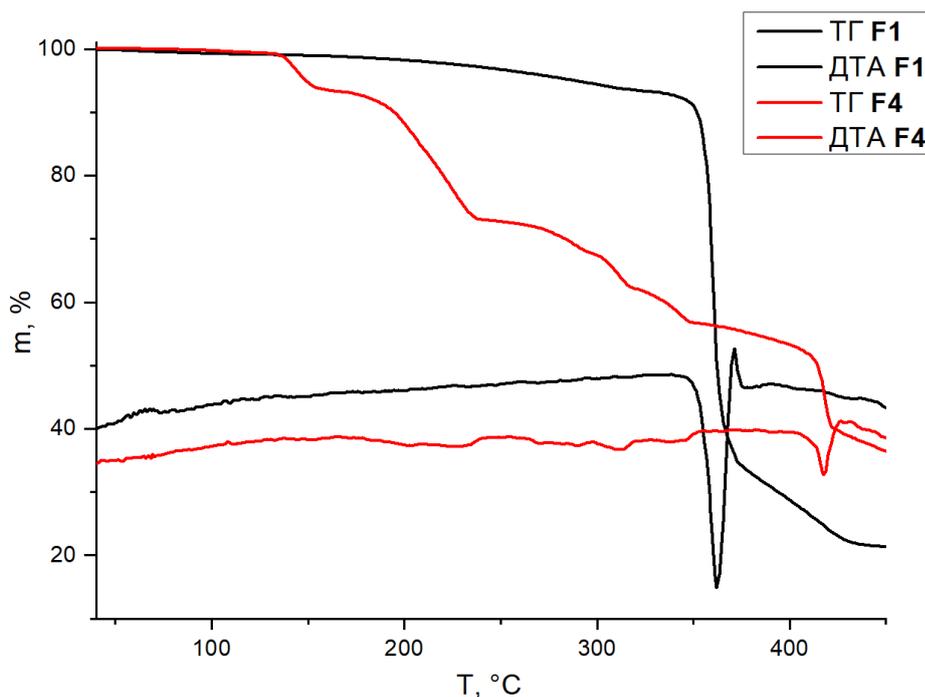


Рис. 96. Кривые ТГА для соединений **F1** и **F4**.

Полихлорометаллаты висмута(III) **F7** и селена(IV) **F8** демонстрируют ещё большую термическую стабильность: соединение селена(IV) начинает разлагаться при температуре более 150 °С. Для соединения висмута **F7** был проведен эксперимент по термостатированию в течение 30 минут при температуре в 140 °С без каких-либо изменений массы образца (Рис. 97). Процесс разложения **F7** начинается при температуре около 180 °С, что делает его самым стабильным в полученной серии полихлорометаллатов. Одной из возможных причин особенной стабильности полихлоридов с тетраметиламмонийным катионом может являться наличие большого количества водородных связей, что приводит к большей стабилизации структуры.

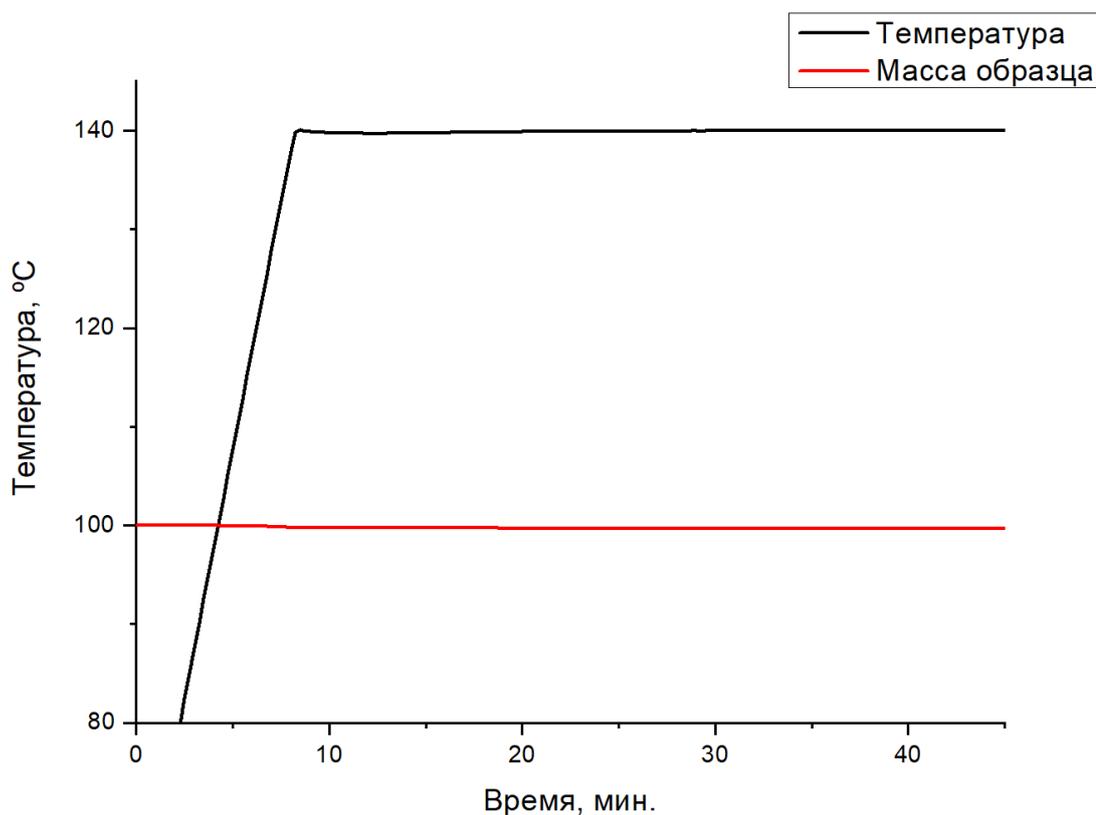


Рис. 97. Процесс термостатирования образца соединения **G7**.

Для всех спектров соединений **F1-F8** характерно наличие полос, соответствующих колебаниям молекул хлора. Из-за особенностей изотопного состава в спектрах они разрешаются в три близкорасположенных пика. Например в твёрдом Cl_2 данные полосы расположены в диапазоне от 523 до 538 см^{-1} [127], в матрице из аморфного SiO_2 — около 546 см^{-1} [248]. На Рис. 98 приведен спектр соединения **F1**, максимумы трёх полос расположены на 514, 520 и 527 см^{-1} . Три колебания 159, 230 и 306 см^{-1} соответствуют колебаниям анионов $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, на что указывают литературные данные [249–251]. Если рассматривать спектры всех соединений **F1-F7**, полосы колебаний молекул хлора 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 [207].

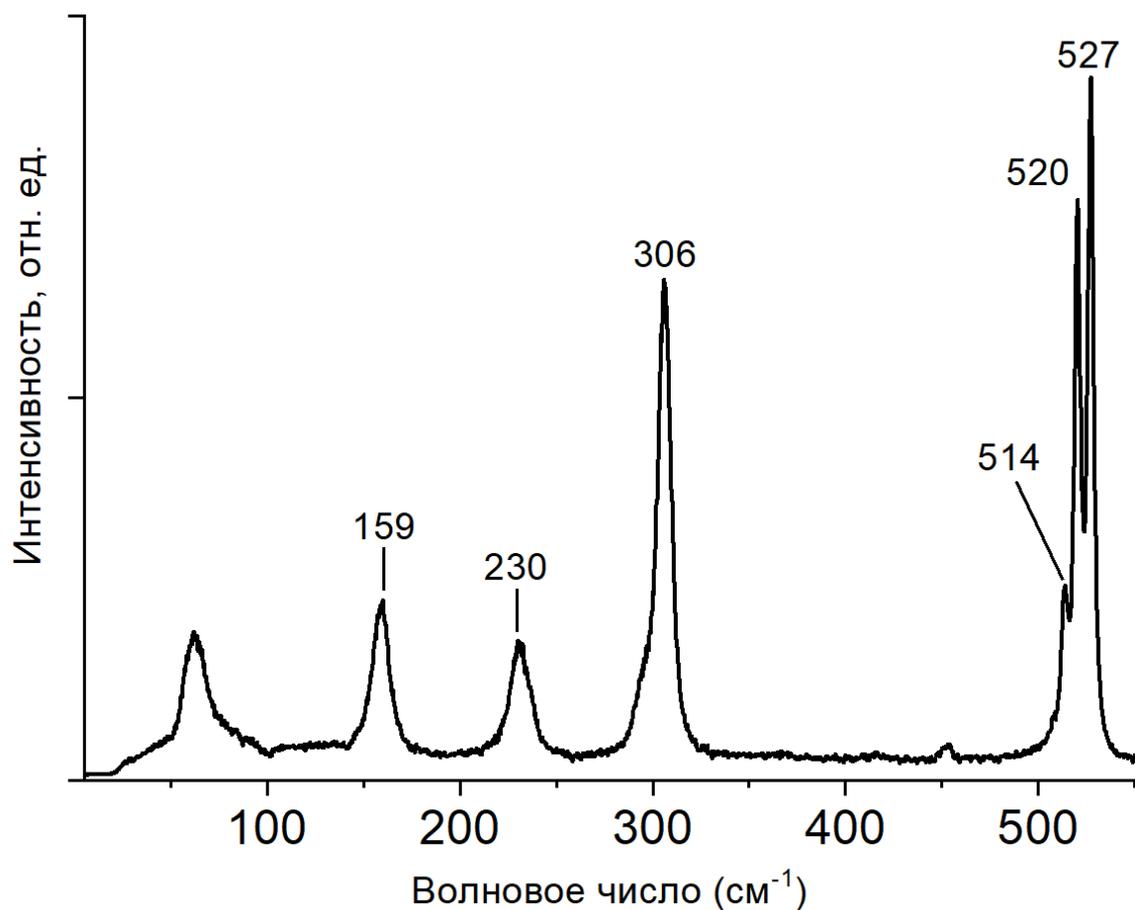


Рис. 98. Спектр комбинационного рассеяния соединения **F1** при комнатной температуре.

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 на $479\text{-}482\text{ см}^{-1}$ (Рис. 99). 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.

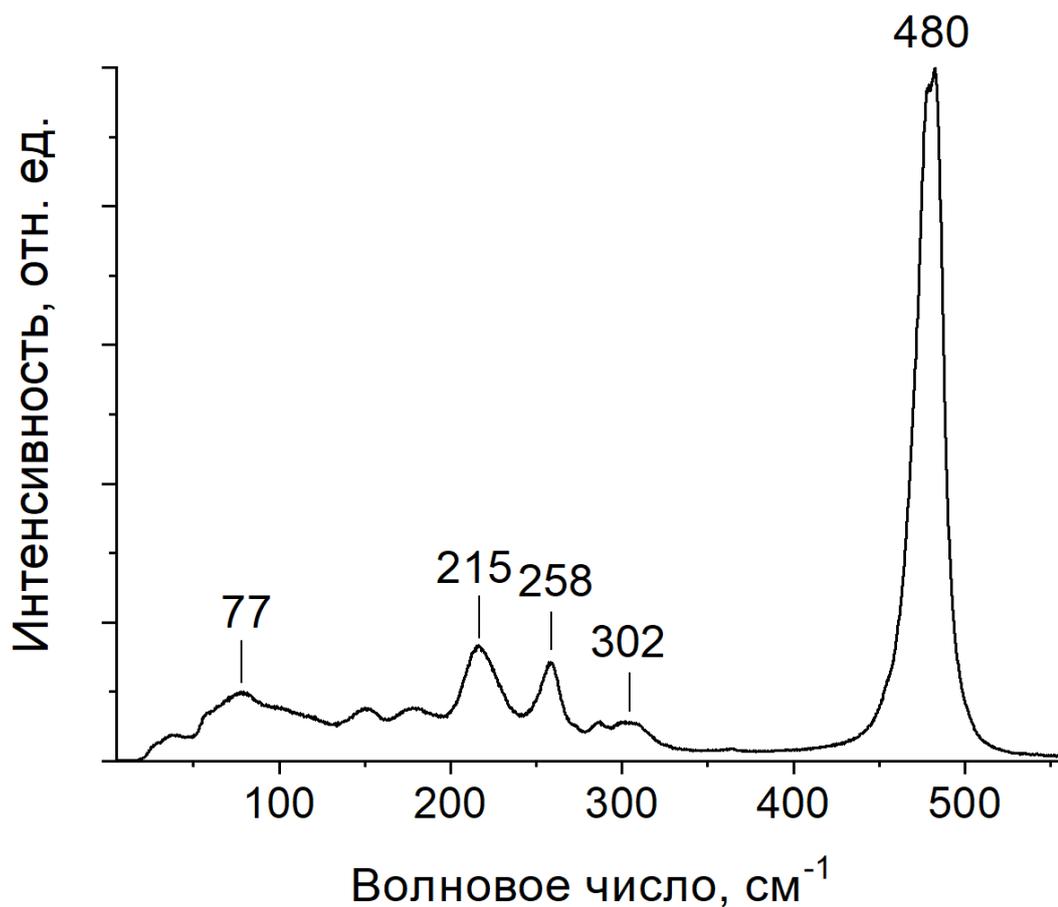


Рис. 99. Спектр комбинационного рассеяния соединения **F8** при комнатной температуре.

Данное сильное взаимодействие в полихлориде селена(IV) $(\text{TMA})_3\{[\text{Se}_2\text{Cl}_7\text{O}_2](\text{Cl}_2)\}$ (**F8**) было изучено в рамках теории функционала плотности (Рис. 100, Приложение 7). Рассчитанные значения энергии связывания оказались заметно больше таковых для полихлоридов теллура(IV), олова(IV) и свинца(IV). Энергии контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ составляют 3.1-3.5 ккал/моль в полихлориде селена против 2.2-2.7 ккал/моль для $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{Cl}_2)\}$ и $(1\text{-MePy})_2\{[\text{PbCl}_6](\text{Cl}_2)\}$ (**F6**) и 1.9-2.4 ккал/моль для $(1\text{-MePy})_2\{[\text{SnCl}_6](\text{Cl}_2)\}$, (**F3**).

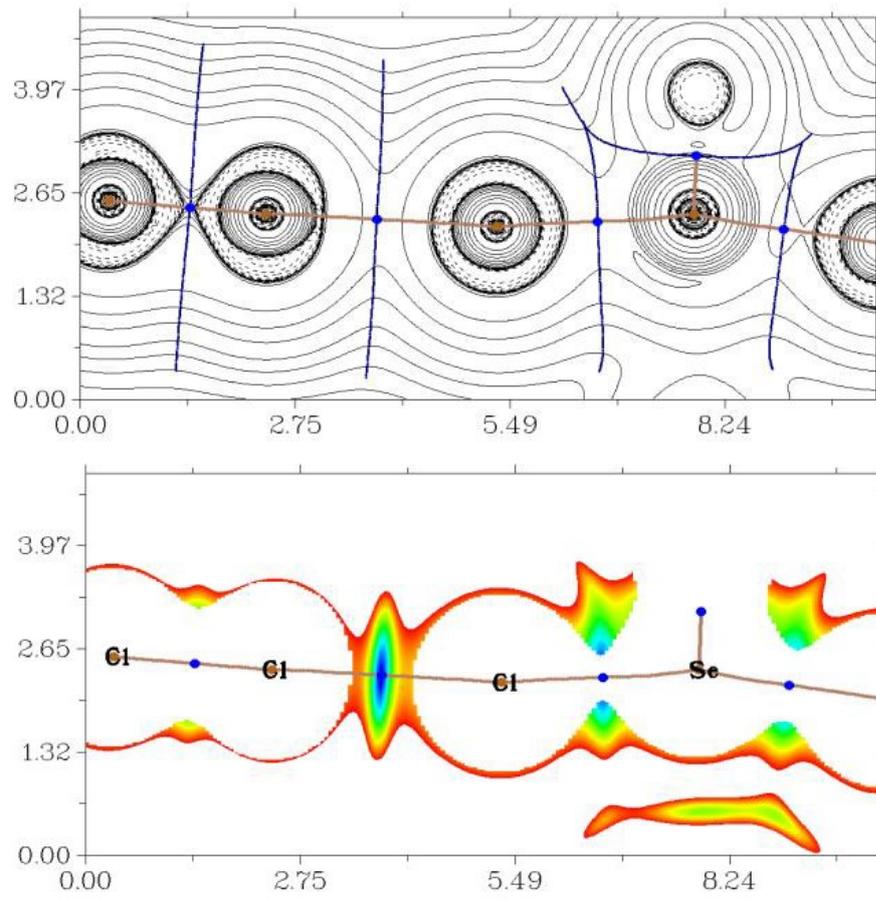


Рис. 100. Диаграмма распределения $\nabla^2\rho(r)$ и расчетная топология химических связей: ядерные (3,-3) и электронные (3,-1) критические точки указаны коричневым и синим цветами, соответственно (сверху); значения RDG-изоповерхностей в единицах Хартри (снизу) для соединения **F8**.

3.5. Полиiodo-хлоротеллулаты(IV)

3.5.1. Структурная характеристика полученных соединений

До начала нашей работы было получено только одно соединение, сочетающее в структуре хлорометаллатные анионы и полииодидные фрагменты. Это опубликованное в 2010 году соединение сурьмы(III) состава $\{(\text{CH}_2)_2(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\}^{2+}\{\text{SbCl}_5(\text{I}_8)\}$, которое более подробно рассмотрено в литературном обзоре. Синтез серии полиiodo-хлоротеллулатов(IV) проводился в среде концентрированной хлороводородной кислоты. Список проведенных экспериментов приведен в таблице *Приложения 9*. Поскольку иод плохо растворим в HCl, в эксперименте **G1** был добавлен ацетонитрил. В других экспериментах добавление ацетонитрила приводило к формированию прозрачных кристаллов, которые скорее всего являются хлоротеллулатами $\text{Cat}_2[\text{TeCl}_6]$. Их изучение выходит за рамки данного исследования и не проводилось.

Все полученные соединения имеют идентичный состав $\text{Cat}_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$. Некоторые из параметров элементарной ячейки приведены в Таблице 7. Структурные типы, описанные для них, уже известны в химии полигалогентеллулатов(IV). Полученные данные опубликованы в работе [252].

Таблица 7. Состав и ПЭЯ полиiodo-хлоротеллулатов(IV) **G1-G5**.

Соединение	ПГС	Параметры $a, b, c, \text{Å}$	Параметры $\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$
G1 , $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	$P4_12_12$	9.4279(2), 9.4279(2) 25.1636(7)	90, 90, 90
G2 , $(\text{PyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	$C2/c$	16.9466(9), 9.6814(5), 13.3524(7)	90, 108.691(2), 90
G3 , $(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	$P2/c$	17.8598(11), 7.4112(5), 17.6492(11)	90, 100.334(2), 90
G4 , $(4\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	$C2/c$	13.6493(11), 10.0133(6), 18.0921(14)	90, 111.399(4), 90
G5 , $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	$P2_1/c$	12.6722(2), 9.9937(2), 17.2207(3)	90, 102.588(1), 90

Соединение **G1** кристаллизуется в тетрагональной сингонии и изоструктурно соединениям олова (**C2**, **D2**, **F3**) и свинца (**F6**) с данным катионом почти всем соединениям состава $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeX}_6](\text{Y}_2)\}$ кроме $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$, который кристаллизуется в моноклинной сингонии [40]. Контакты $\text{I} \cdots \text{Cl}$ равны 3.127 Å, что заметно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для соответствующих атомов (3.73 Å) и формируют прямые одномерные цепи. Углы $\text{Te-Cl}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_2$ и $\text{I}_2\text{-I}_2 \cdots \text{Cl}_{\text{терм}}$ равны 144.28° и 171.65° соответственно. Длины связей $\text{Te-Cl}_{\text{терм}}$ примерно одинаковые (2.490-2.561 Å) и октаэдрические анионы почти не искажены.

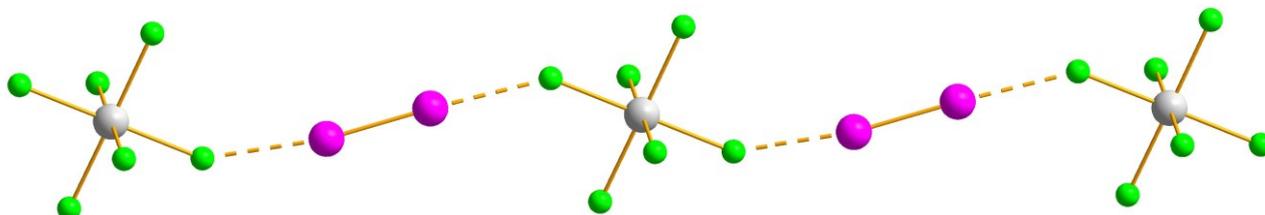


Рис. 101. Одномерные цепи в структуре соединения **G1**.

Анионы соединений **G2** и **G4** представляют собой зигзагообразные цепи (Рис. 102), сформированные контактами $I \cdots Cl$ (3.177 и 3.213 Å соответственно). Подобный структурный тип был описан для соответствующих соединений теллура [40,57]. В отличие от **G1**, комплексные анионы $[TeCl_6]^{2-}$ в **G2-G5** заметно искажены таким образом, что хлоридные лиганды, вовлечённые в короткие нековалентные взаимодействия, имеют более длинные связи $Te-Cl_{терм}$. Для **G2** оценить это поможет сравнение с аналогом, не содержащим молекулы иода, структурно охарактеризованным ранее [253–255]. Для полученной при комнатной температуре структуры $(PyH)_2[TeCl_6]$ расстояния $Te-Cl_{терм}$ составляют 2.524-2.557 Å [255] против 2.460-2.617 Å в **G2**. Для **G4** искажение аниона проявляется ещё сильнее (2.409-2.735 Å). Интересным также является наличие контактов $Cl \cdots Cl$ в $(PyH)_2[TeCl_6]$ (3.311 Å при 100 К [253] и 3.413 Å при 293 К [255], при сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов 3.50 Å), в то время как в **G1-G5** таких взаимодействий обнаружить не удаётся. В структурах **G2** и **G4** катионы пиридиния и 4-метилпиридиния разупорядочены по двум позициям с заселенностями, приблизительно равными 0.64 и 0.36, что делает затруднительным анализ водородных связей.

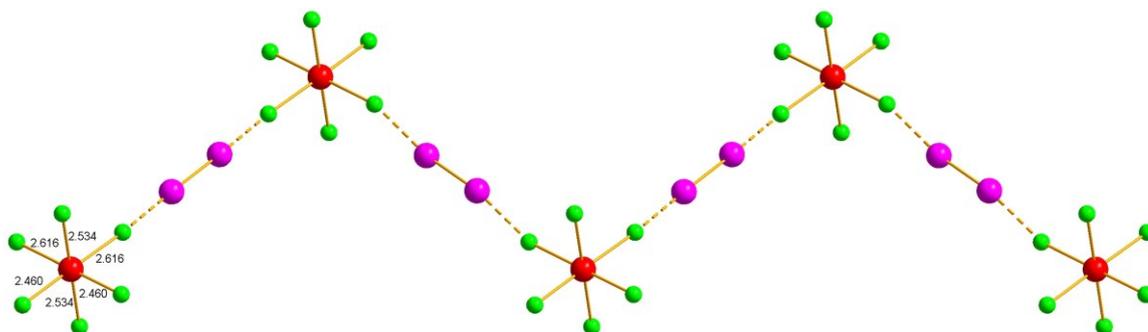


Рис. 102. Зигзагообразные цепи в структурах **G2** и **G4**.

В структуре соединения с 2- $MePyH^+$ **G3**, в отличие от двух предыдущих соединений, зигзагообразные цепи значительно искажены (Рис. 103). Независимая часть ячейки содержит один анион $[TeCl_6]^{2-}$ (длины связей $Te-Cl_{терм}$ составляют от 2.453 до 2.703 Å), два катиона и два атома иода. Формируются два различных взаимодействия $I \cdots Cl$ (3.190 и 3.188 Å), обладающих разными геометрическими характеристиками. С учётом общепринятой классификации данные контакты могут быть отнесены к ГС типа **I** (углы $I2-I2 \cdots Cl1$ и $Te1-Cl1 \cdots I2$ равны 169.65° и 168.86°) и типа **II** ($Te1-Cl6 \cdots I1 - 131.54^\circ$ и $I1-I1 \cdots Cl6 - 170.89^\circ$) соответственно [80]. Схожий тип искажённого зигзагообразного анионного полимера обнаруживает соединение $(2-MePyH)_2\{[TeBr_6](I_2)\}$ [40]. Полибромобромотеллулат с данным катионом имеет разупорядочение молекул брома в структуре [57], и прямое сравнение структур невозможно.

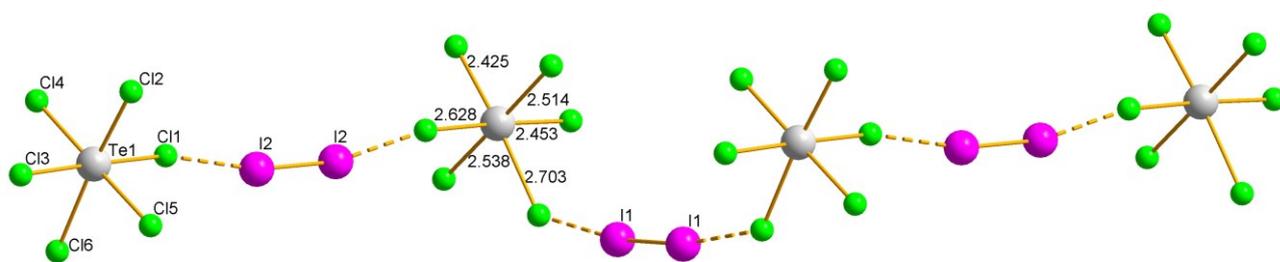


Рис. 103. Структура фрагмента искаженного зигзагообразного полимера в структуре G3.

Отличительной особенностью соединения G5 является наличие трёх видов нековалентных взаимодействий I...Cl. Два более коротких контакта схожи с представленными в вышеописанных G1-G4, имеют длину 3.004 и 3.126 Å соответственно и формируют зигзагообразные цепи. Более удаленные взаимодействия (3.723 Å) сшивают цепи в двухмерный мотив, схожий для опубликованного ранее полибромотеллулата $(Me_3NH)_2\{[TeBr_6](Br_2)\}$ [56].

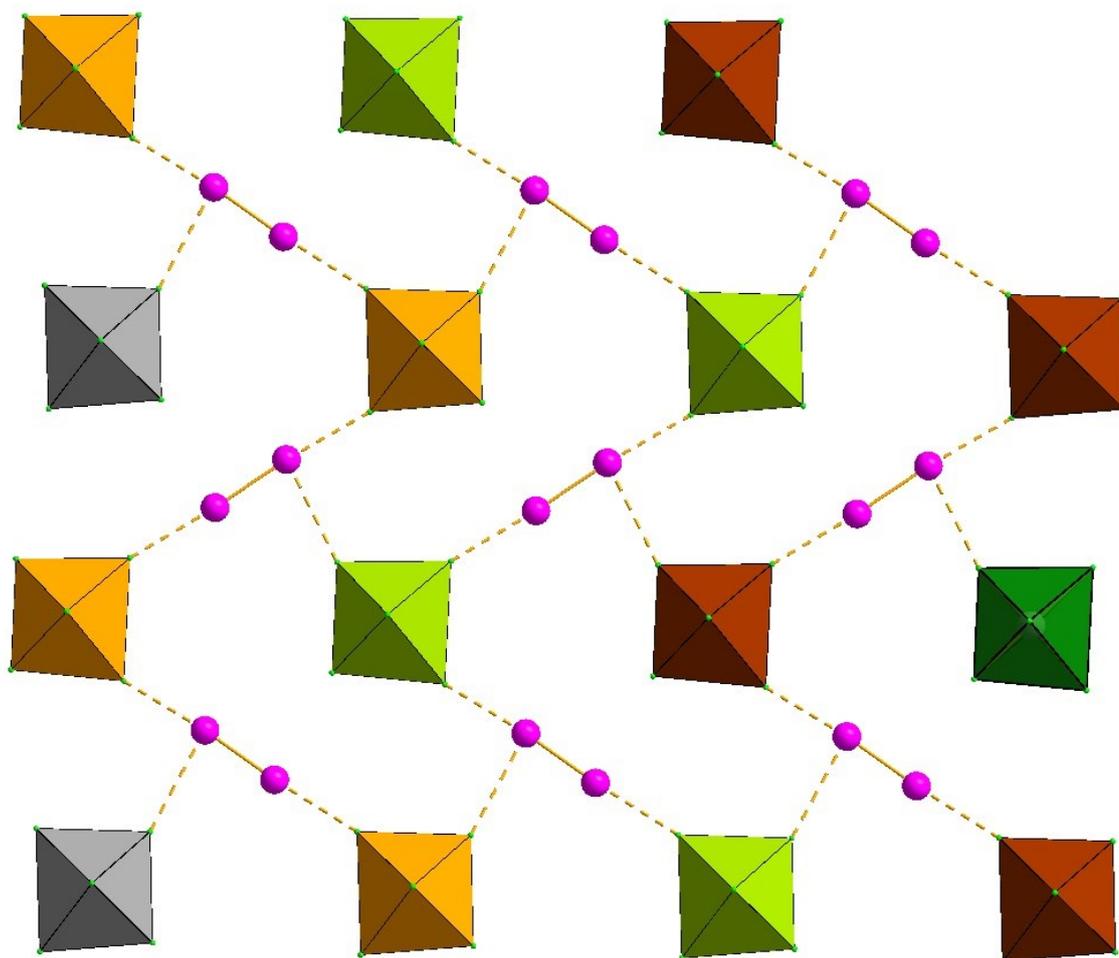


Рис. 104. Двухмерный структурный мотив аниона соединения G5.

3.5.2. Характеризация состава и свойств полииодо-хлоротеллуратов

Соединения G1-G3 были получены в чистом виде, что подтверждено результатами РФА (см. Приложение 10). Разложение соединения G4 можно отметить в течение часа по характерному обесцвечиванию кристаллов. Для всех пяти соединений были записаны спектры

КР. Моды валентных колебаний анионов $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ [256] в соединениях **G1-G5** имеют меньшую интенсивность, все три разрешённых в КР-спектрах колебания хорошо различимы только в спектре соединения **G1** (Рис. 105, полосы 129, 244 и 285 см^{-1}). Более высокоинтенсивные полосы колебаний молекул иода располагаются в диапазоне 191-196 см^{-1} , и находятся между значений для кристаллического (180 см^{-1} [127]) и газообразного (213 см^{-1} [66]) иода. Длины связей I-I в данных молекулах (2.692-2.704 Å, Таблица 8) также расположены между значением для твёрдого иода (2.718 Å, структурные данные при 110 К [257]) и оценённым значением для газовой фазы (2.666 Å [258]). В структурно схожей серии полииодо-хлоротеллуридов $\text{Cat}_2[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)$ моды колебаний молекул иода также расположены выше 180 см^{-1} [40].

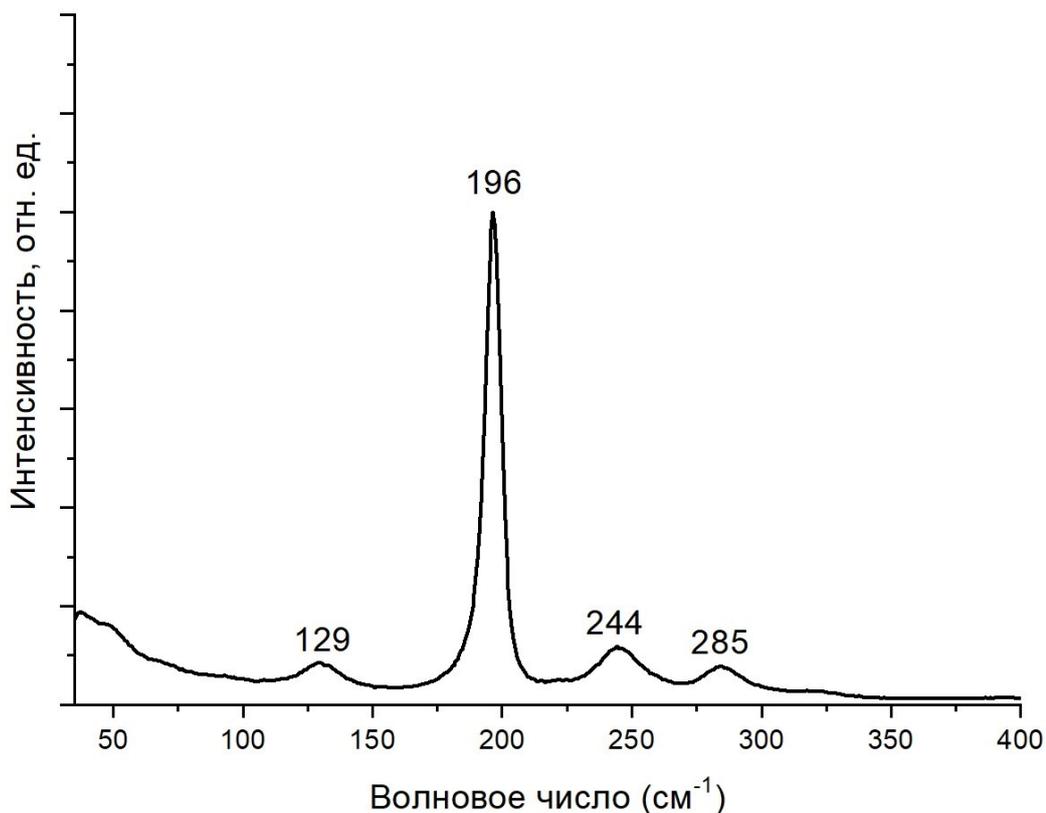


Рис. 105. Спектр комбинационного рассеяния **G1**.

Таблица 8. Длина нековалентных контактов $\text{Cl}\cdots\text{I}$, максимумы пиков колебаний молекул иода из спектров КР, рассчитанные значения ШЗЗ и термическая стабильность для полииодо-хлоротеллуридов.

Шифр	Состав соединения	Длина $\text{I}_2\cdots\text{Cl}_{\text{терм}}$, Å	КР, $\omega(\text{I}_2)$, см^{-1}	ШЗЗ (эВ)	Начало потери массы (°C)
G1	$(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	3.127	196	1.57	70
G2	$(\text{PyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	3.177	194	1.59	25
G3	$(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	3.190, 3.188	191	1.50	25
G4	$(4\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	3.213	193	-	-
G5	$(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$	3.004, 3.126, 3.723	196	-	-

По данным ТГА наиболее стабильный полииодо-хлоротеллурид **G1** начинает разлагаться при температуре около 70 °C. Предположительно на первой стадии происходит потеря молекул иода (потеря массы 32.5%) продолжающаяся до 220 °C (Рис. 106). 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) [56,57] и смешанногалогенидные соединения теллура(IV) состава $\text{Cat}\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ [40]. Полибромохлоротеллуриды(IV), представленные в литературе ранее [206], начинают разлагаться сразу же при извлечении из маточного раствора, в отличие от соединений **G1-G3**.

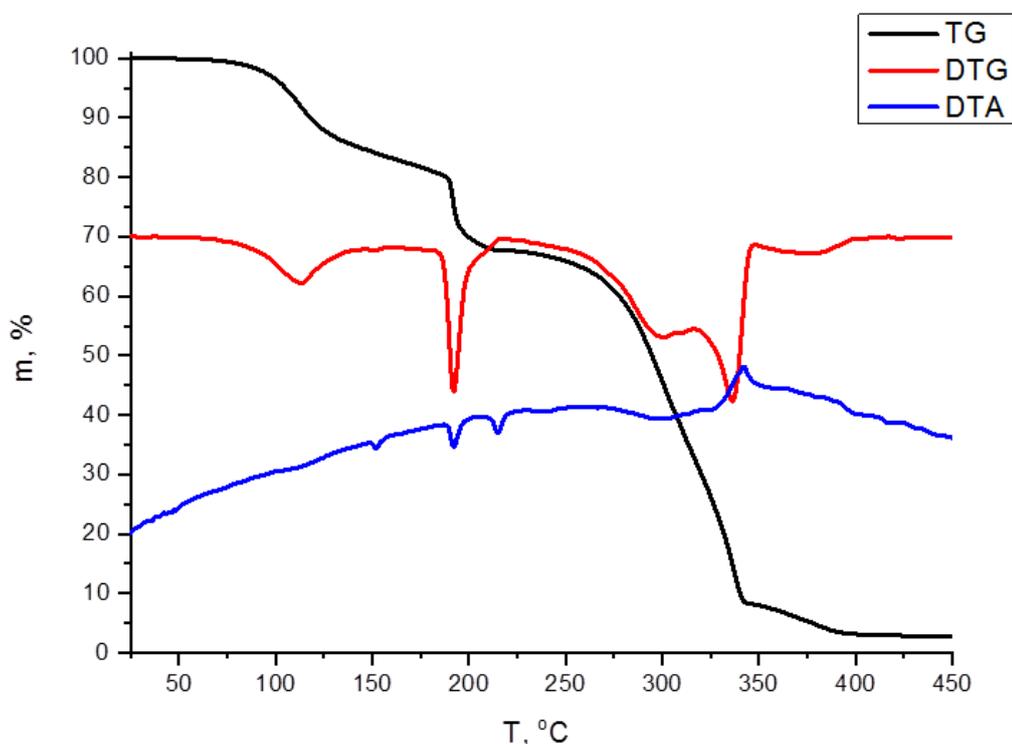


Рис. 106. Термогравиметрические кривые для соединения **G1**: TG (черная кривая) – потеря массы; DTG (красная) – скорость потери массы; DTA (синяя) – термический эффект потери массы.

Для лучшего понимания физических свойств полученных соединений были записаны спектры диффузного отражения. Значения ШЗЗ для **G1-G3** составляют 1.57, 1.59, 1.50 эВ соответственно, что несколько меньше, чем для полииодо-бромотеллуридов с аналогичными катионами за исключением соединения с пиридиниевым катионом (1.69 (1-МеРy)₂{[TeBr₆](I₂)}, 1.42 (РyН)₂{[TeBr₆](I₂)}, 1.74 эВ (2-МеРyН)₂{[TeBr₆](I₂)} соответственно) [40]. По сравнению с ранее описанными полииодидами висмута(III), сурьмы(III) или теллура(IV) [59] значения ШЗЗ для **G1-G3** заметно больше и ближе скорее к таковым для иодотеллуридных комплексов [59, 257]. Значения ШЗЗ находятся в подходящем диапазоне (значение для иодоплюмбата(II) метиламмония (МАРbI₃), важнейшего для перовскитной фотовольтаики – 1.58 эВ). Однако, недостаточная термическая стабильность с температурами начала разложения менее 100 °С ограничивает применение данных соединений теллура(IV) как компонентов фотовольтаических систем.

В таблице *Приложения 11* даны результаты расчёта энергий нековалентных взаимодействий для всех соединений **G1-G5**, рассчитанных в рамках теории функционала плотности с использованием функционала ωB97XD и базисного набора DZP-DKH. Для серии соединений наблюдается схожая картина с энергиями взаимодействий в полииодидах висмута **A2-A4**. Энергии контактов в полученных полииодо-хлоротеллуридах(IV) составляют от 1.7 ккал/моль (тип I) до 7.3 ккал/моль в соединении **G5** для более коротких ГС типа II. Можно отметить, что даже для контактов за пределами суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для конкретных атомов всё же есть некоторое взаимодействие, хотя и очень слабое. Данные контакты были могут быть отнесены к ГС типа I, согласно классификации, предложенной ранее [111,113].

4. Заключение

До начала этой работы химия полигалогенметаллатов была изучена достаточно неравномерно. Был опубликован ряд работ, описывающих полигалогенидные соединения сурьмы, висмута(III) и теллура(IV), что даёт значительный материал для сравнения. Однако для ряда направлений химия полигалогенметаллатов была представлена всего несколькими структурами.

В ходе данного исследования были охарактеризованы первые представители полииодидов сурьмы(III) а также ряд новых полииодидов висмута(III). Для полученных соединений характерно большое разнообразие структурных типов, ряд которых представлены впервые. Соединения обладают низкими значениями ширины запрещенной зоны и термической стабильностью, достаточной для перспективных применений в фотовольтаических элементах.

Было значительно расширено семейство полигалогенидных соединений олова(IV), до начала работы представленных двумя структурно охарактеризованными соединениями. Анализ свойств ряда соединений выявил, что при появлении в структуре полииодидного фрагмента ширина запрещённой зоны заметно уменьшается.

Получен ряд соединений, включающих в свою структуру молекулы хлора, более летучего галогена. Показано, что соединения с тетраметиламмонийным катионом обладают очень высокой стабильностью до температур значительно больше 100 °С.

Получена серия первых представителей нового класса полигалогенметаллатов – полииодо-хлоротеллуридов(IV) состава $(\text{Cat})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$. Соединения не обладают достаточной стабильностью, однако разработанные синтетические подходы могут быть применены для получения соединений иных элементов, обладающих более подходящими свойствами.

Результаты данной работы вносят вклад не только в синтетическую неорганическую и супрамолекулярную химию, но и могут быть использованы для рассмотрения тех или иных соединений касательно дальнейшего изучения их физико-химических свойств.

5. Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики синтеза новых полигалогенметаллатов висмута(III) и сурьмы(III). Полиiodидные соединения сурьмы(III) получены и охарактеризованы впервые.
2. Получены новые полиiodо-бромостаннаты(IV) состава $(Cat)_2\{[SnBr_6](I_2)\}$ и полибромидные комплексы олова(IV) состава $(Cat)_2\{[SnBr_6](Br_2)\}$ и $(4-MePyH)_6\{[SnBr_6]_2(Br_5)_2\}$.
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) $(Me_4N)_3\{[Se_2Cl_7O_2](Cl_2)\}$ наблюдается наиболее сильное нековалентное взаимодействие $Cl_{Cl_2} \cdots Cl_{терм}$ по сравнению с аналогичными комплексами олова(IV), свинца(IV) и теллура(IV).
4. На примере соединений теллура(IV) показана возможность формирования полигалогенметаллатов нового типа – полиiodо-хлорометаллатов. Получена и структурно охарактеризована серия соединений $(Cat)_2\{[TeCl_6](I_2)\}$. Установлено, что термическая стабильность полученных соединений заметно меньше, чем для полиiodо-бромотеллуридов состава $(Cat)_2\{[TeBr_6](I_2)\}$.
5. Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) для полученных соединений существенно изменяется при включении молекул галогена в структуру. Значения ШЗЗ для полученных полиiodометаллатов висмута(III) и сурьмы(III) значительно меньше, чем для iodидных комплексов этих элементов. Соединения Sn(IV) состава $(Cat)_2\{[SnBr_6](I_2)\}$, содержащие в структуре полиiodидные фрагменты имеют значения ШЗЗ ниже, чем в полибромидных Sn(IV). Для $(Cat)_2\{[TeCl_6](I_2)\}$ ШЗЗ составляет 1.5-1.6 эВ, что близко к значениям для iodотеллуридных комплексов состава $(Cat)_2[TeI_6]$, 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 $X_{X_2} \cdots X_{терм}$.

6. 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.

7. Список литературы

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 312. – P. 1–21.
2. Sun X.Y., Yue M., Jiang Y.X., Zhao C.H., Liao Y.Y., Lei X.W., Yue C.Y. Combining Dual-Light Emissions to Achieve Efficient Broadband Yellowish-Green Luminescence in One-Dimensional Hybrid Lead Halides // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 3. – P. 1491–1498.
3. Hu Q., Tang H., Wu H., Pan S., Xu Y., Jiang W., Wang L., Jiang W. Facile preparation of highly efficient Te^{4+} -doped Rb_2SnCl_6 perovskites for white light-emitting diodes // *J. Lumin.* – 2023. – Vol. 261. – 119904.
4. Su B., Geng S., Xiao Z., Xia Z. Highly Distorted Antimony(III) Chloride $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ Dimers for Near-Infrared Luminescence up to 1070 nm // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61. – № 33. – e202208881.
5. Sedakova T. V., Mirochnik A.G. Luminescence and Thermochromic Properties of Complexes of Tellurium(IV) Halides with Rubidium $\text{Rb}_2\text{TeHal}_6$ (Hal = Cl, Br, I) // *Opt. Spectrosc.* – 2020. – Vol. 128. – № 10. – P. 1566–1571.
6. Pan H.-M., Ma Y.-Y., Li D.-Y., Wu S., Jing Z. Broadband yellow light emissions of hybrid lead silver bimetallic halides // *J. Solid State Chem.* – 2022. – Vol. 307. – 122814.
7. Li B., Jin J., Yin M., Zhang X., Molokeev M.S., Xia Z., Xu Y. Sequential and Reversible Phase Transformations in Zero-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Sb-based Halides towards Multiple Emissions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61. – № 49. – e202212741.
8. Möbs J., Klement P., Stuhmann G., Gumbel L., Müller M.J., Chatterjee S., Heine J. Enhanced Circular Dichroism and Polarized Emission in an Achiral, Low Band Gap Bismuth Iodide Perovskite Derivative // *J. Am. Chem. Soc.* – 2023. – Vol. 145. – № 43. – P. 23478–23487.
9. Huang Y., Yu J., Wu Z., Li B., Li M. All-inorganic lead halide perovskites for photocatalysis: a review // *RSC Adv.* – 2024. – Vol. 14. – № 7. – P. 4946–4965.
10. Dai Y., Poidevin C., Ochoa-Hernández C., Auer A.A., Tüysüz H. A Supported Bismuth Halide Perovskite Photocatalyst for Selective Aliphatic and Aromatic C–H Bond Activation // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – № 14. – P. 5788–5796.
11. Wei H., Sun J., Mao X., Wang H., Chen Z., Bai T., Cheng P., Zhang R., Jin B., Zhou P., Liu F., Han K. Cs_2SnCl_6 : To Emit or to Catalyze? Te^{4+} Ion Calls the Shots // *Adv. Sci.* – 2023. – Vol. 10. – № 29. – 2302706.
12. Li H.-H., Chen Z.-R., Cheng L.-C., Liu J.-B., Chen X.-B., Li J.-Q. A New Hybrid Optical Semiconductor Based on Polymeric Iodoplumbate Co-Templated by Both Organic Cation and Polyiodide Anion // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – Vol. 8. – № 12. – P. 4355–4358.
13. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 6050–6051.
14. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites // *Science (80-.)*. – 2012. – Vol. 338. – № 6107. – P. 643–647.
15. Jeon N.J., Lee H.G., Kim Y.C., Seo J., Noh J.H., Lee J., Seok S. II. O-methoxy substituents in spiro-

- OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 22. – P. 7837–7840.
16. Lee J.W., Seol D.J., Cho A.N., Park N.G. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – № 29. – P. 4991–4998.
 17. Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S. Il. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature.* – 2015. – Vol. 517. – № 7535. – P. 476–480.
 18. Roy P., Kumar Sinha N., Tiwari S., Khare A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status // *Sol. Energy.* – 2020. – Vol. 198. – P. 665–688.
 19. Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Hinken D., Rauer M., Hao X. Solar cell efficiency tables (Version 60) // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2022. – Vol. 30. – № 7. – P. 687–701.
 20. Min H., Lee D.Y., Kim J., Kim G., Lee K.S., Kim J., Paik M.J., Kim Y.K., Kim K.S., Kim M.G., Shin T.J., Il Seok S. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes // *Nature.* – 2021. – Vol. 598. – № 7881. – P. 444–450.
 21. Deretzis I., Smecca E., Mannino G., La Magna A., Miyasaka T., Alberti A. Stability and Degradation in Hybrid Perovskites: Is the Glass Half-Empty or Half-Full? review-article // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 9. – № 11. – P. 3000–3007.
 22. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – № 15. – P. 9019–9038.
 23. Stoumpos C.C., Mao L., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56. – № 1. – P. 56–73.
 24. Elsenety M.M., Kaltzoglou A., Antoniadou M., Koutselas I., Kontos A.G., Falaras P. Synthesis, characterization and use of highly stable trimethyl sulfonium tin(IV) halide defect perovskites in dye sensitized solar cells // *Polyhedron.* – 2018. – Vol. 150. – P. 83–91.
 25. Maughan A.E., Kurzman J.A., Neilson J.R. Hybrid Inorganic–Organic Materials with an Optoelectronically Active Aromatic Cation: $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SnI}_6$ and $\text{C}_7\text{H}_7\text{PbI}_3$ // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – № 1. – P. 370–378.
 26. Harikesh P.C., Mulmudi H.K., Ghosh B., Goh T.W., Teng Y.T., Thirumal K., Lockrey M., Weber K., Koh T.M., Li S., Mhaisalkar S., Mathews N. Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – № 20. – P. 7496–7504.
 27. Saparov B., Hong F., Sun J., Duan H., Meng W., Cameron S., Hill I.G., Yan Y., Mitzi D.B. Thin-Film Preparation and Characterization of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 16. – P. 5622–5632.
 28. Dennington A.J., Weller M.T. Synthesis, structure and optoelectronic properties of hybrid iodobismuthate & iodoantimonate semiconducting materials // *Dalt. Trans.* – Royal Society of Chemistry, 2018. – Vol. 47. – № 10. – P. 3469–3484.

29. Adonin S.A., Frolova L.A., Sokolov M.N., Shilov G. V., Korchagin D. V., Fedin V.P., Aldoshin S.M., Stevenson K.J., Troshin P.A. Antimony (V) Complex Halides: Lead-Free Perovskite-Like Materials for Hybrid Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – № 6. – 1701140.
30. Lehner A.J., Fabini D.H., Evans H.A., Hébert C.A., Smock S.R., Hu J., Wang H., Zwanziger J.W., Chabinye M.L., Seshadri R. Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides $A_3Bi_2I_9$ ($A = K, Rb, Cs$) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 20. – P. 7137–7148.
31. Yelovik N.A., Mironov A. V., Bykov M.A., Kuznetsov A.N., Grigorieva A. V., Wei Z., Dikarev E. V., Shevelkov A. V. Iodobismuthates Containing One-Dimensional BiI_4^- Anions as Prospective Light-Harvesting Materials: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Optical Properties // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – № 9. – P. 4132–4140.
32. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S.Y., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. Polymeric iodobismuthates $\{[Bi_3I_{10}]\}$ and $\{[BiI_4]\}$ with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol. 7. – № 11. – P. 5957–5966.
33. Chen X., Jia M., Xu W., Pan G., Zhu J., Tian Y., Wu D., Li X., Shi Z. Recent Progress and Challenges of Bismuth-Based Halide Perovskites for Emerging Optoelectronic Applications // *Adv. Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 11. – № 3. – 2202153.
34. Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1711–1713.
35. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 367. – P. 1–17.
36. Lawton S., Jacobson R. The Crystal Structure of Quinuclidinium Dodecabromoantimon(III)antimon(V)ate-2-Dibromine $(C_7H_{13}NH)_4Sb^{III}Sb^VBr_{12} \cdot 2Br_2$ // *Inorg. Chem.* – 1971. – Vol. 10. – № 12. – P. 709–712.
37. Hubbard C.R., Jacobson R.A. Molecular bromine bridging of $Sb^{III}_2Br_9^{3-}$ anions and the crystal structure of tetraethylammonium nonabromodiantimonate(III)-dibromine // *Inorg. Chem.* – 1972. – Vol. 11. – № 9. – P. 2247–2250.
38. Lawton S.L., Jacobson R.A. Crystal structure of di- α -picolinium nonabromoantimonate(V) // *Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7. – № 10. – P. 2124–2134.
39. Adonin S.A., Udalova L.I., Abramov P.A., Novikov A.S., Yushina I. V., Korolkov I. V., Semitut E.Y., Derzhavskaya T.A., Stevenson K.J., Troshin P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. A Novel Family of Polyiodo-Bromoantimonate(III) Complexes: Cation-Driven Self-Assembly of Photoconductive Metal-Polyhalide Frameworks // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – № 55. – P. 14707–14711.
40. Novikov A. V., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Bardin A.A., Samsonenko D.G., Shilov G. V., Sokolov M.N., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Fedin V.P., Troshin P.A. Tellurium complex polyhalides: narrow bandgap photoactive materials for electronic applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – Vol. 8. – № 42. – P. 21988–

21992.

41. Starkholm A., Kloo L., Svensson P.H. Polyiodide Hybrid Perovskites: A Strategy To Convert Intrinsic 2D Systems into 3D Photovoltaic Materials // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – Vol. 2. – № 1. – P. 477–485.
42. Siepmann R., von Schnering H.G. Die Kristallstruktur von W_6Br_{16} . Eine Verbindung mit Polykationen $[W_6Br_8]^{6+}$ und Polyanionen $[Br_4]^{2-}$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1968. – Vol. 357. – № 4–6. – P. 289–298.
43. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bi(III) polybromides: A new chapter in coordination chemistry of bismuth // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – № 28. – P. 5061–5063.
44. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Trapping molecular bromine: A one-dimensional bromobismuthate complex with Br_2 as a linker // *Dalt. Trans.* – 2016. – Vol. 45. – № 9. – P. 3691–3693.
45. Adonin S.A., Perekalin D.S., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Heterogeneous bromination of alkenes using Bi(III) polybromide complexes as $\{Br_2\}$ source // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – № 66. – P. 62011–62013.
46. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bromine-rich complexes of bismuth: Experimental and theoretical studies // *Dalt. Trans.* – 2018. – Vol. 47. – № 8. – P. 2683–2689.
47. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. A novel polybromide complex of bismuth – $(Et_4N)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$: synthesis and structural features // *Mendeleev Commun.* – 2018. – Vol. 28. – № 1. – P. 39–40.
48. Gorokh I.D., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. New structural type in polybromide-bromometalate hybrids: $(Me_3NH)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ – Crystal structure and theoretical studies of non-covalent $Br \cdot Br$ interactions // *Inorg. Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 98. – P. 169–173.
49. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A., Bykov M.A., Grigorieva A. V., Wei Z., Dikarev E. V., Shevelkov A. V. Role of I_2 Molecules and Weak Interactions in Supramolecular Assembling of Pseudo-Three-Dimensional Hybrid Bismuth Polyiodides: Synthesis, Structure, and Optical Properties of Phenylenediammonium Polyiodobismuthate(III) // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18. – № 4. – P. 2572–2578.
50. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A. V., Kuznetsov A.N., Bykov M.A., Grigorieva A. V., Utochnikova V. V., Lepnev L.S., Shevelkov A. V. From isolated anions to polymer structures through linking with I_2 : Synthesis, structure, and properties of two complex bismuth(III) iodine iodides // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 7. – P. 4077–4087.
51. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen bonding-assisted assembly of bromoantimonate(V) and polybromide-bromoantimonate-based frameworks // *CrystEngComm.* – 2019. – Vol. 21. – № 5. – P. 850–856.
52. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Antimony(V) Bromide and Polybromide Complexes with N-alkylated Quinolinium or Isoquinolinium Cations: Substituent-dependent Assembly of Polymeric Frameworks // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2019. – Vol. 645. – № 18–19. – P. 1141–1145.

53. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bromo- and Polybromoantimonates(V): Structural and Theoretical Studies of Hybrid Halogen-Rich Halometalate Frameworks // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – № 40. – P. 10165–10170.
54. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Five new Sb(V) bromide complexes and their polybromide derivatives with pyridinium-type cations: Structures, thermal stability and features of halogen···halogen contacts in solid state // *Inorganica Chim. Acta.* – 2020. – Vol. 502. – P. 119278.
55. Lawton S.L., Hoh D.M., Johnson R.C., Knisely A.S. Crystal structure of 4-methylpyridinium nonabromoantimonate(V), $(4\text{-C}_6\text{H}_7\text{NH})_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_9$ // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – № 2. – P. 277–283.
56. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. 1D and 2D Polybromotellurates(IV): Structural Studies and Thermal Stability // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – № 27. – P. 3264–3269.
57. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. One-dimensional polymeric polybromotellurates(IV): structural and theoretical insights into halogen···halogen contacts // *CrystEngComm.* – 2017. – Vol. 19. – № 39. – P. 5934–5939.
58. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen bonding-assisted formation of one-dimensional polybromide–bromotellurate $(2\text{-ClPyH})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ // *J. Coord. Chem.* – 2019. – Vol. 72. – № 11. – P. 1890–1898.
59. Walusiak B.W., Raghavan A., Cahill C.L. Bandgap modification in 0D tellurium iodide perovskite derivatives via incorporation of polyiodide species // *RSC Adv.* – 2023. – Vol. 13. – № 20. – P. 13477–13492.
60. Eich A., Köppe R., Roesky P.W., Feldmann C. The Bromine-Rich Bromido Metallates $[\text{BMIm}]_2[\text{SnBr}_6](\text{Br}_2)$ and $[\text{MnBr}(18\text{-crown-6})]_4[\text{SnBr}_6]_2 \cdot (\text{Br}_2)_{4.5}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 2019. – № 9. – P. 1292–1298.
61. Kharrat H., Kamoun S., Ayedi H.F., Driss A. Synthesis and crystal structure of bis (N,N,N',N'-tetramethylethyldiammonium) octaiodo pentachloroantimonate(III) // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – Vol. 40. – № 9. – P. 721–725.
62. Storck P., Weiss A. ^{35}Cl NQR and X-Ray Studies of Hexachloropalladates A_2PdCl_6 (A = Rb, Cs, NH_4) and the Cl_2 – Clathrates Bis(tetramethylammonium)hexachloropalladate $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{PdCl}_6 \cdot \text{Cl}_2$ and Bis(tetramethylammonium)hexachlorostannate $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{Cl}_2$ // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* – 1991. – Vol. 46. – № 9. – P. 1214–1218.
63. Bykov A. V., Shestimerova T.A., Bykov M.A., Osminkina L.A., Kuznetsov A.N., Gontcharenko V.E., Shevelkov A. V. Synthesis, Crystal, and Electronic Structure of $(\text{HpipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)$, with I_2 Molecules Linking Sb_2X_{10} Dimers into a Polymeric Anion: A Strategy for Optimizing a Hybrid Compound's Band Gap // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Vol. 24. – № 3. – P. 2201.
64. Guthrie F. XXVIII.—On the iodide of iodammonium // *J. Chem. Soc.* – 1863. – Vol. 16. – № 1. – P. 239–244.
65. Pelletier, J., Caventou J. Sur un Alkali vegetal (la strychnine) trouve dans la feve de Saint-Ignace, la noix vomique, etc. // *Ann Chim Phys.* – 1819. – Vol. 10. – P. 142–177.

66. Svensson P.H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – № 5. – P. 1649–1684.
67. Rhousopoulos O. Einwirkung von Chinolin auf Chloroform und Jodoform // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* – 1883. – Vol. 16. – № 1. – P. 202–203.
68. Kleinberg J., Davidson A.W. The Nature of Iodine Solutions. // *Chem. Rev.* – 1948. – Vol. 42. – № 3. – P. 601–609.
69. Benesi H.A., Hildebrand J.H. Ultraviolet Absorption Bands of Iodine in Aromatic Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol. 70. – № 8. – P. 2832–2833.
70. Benesi H.A., Hildebrand J.H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71. – № 8. – P. 2703–2707.
71. Hassel O., Hvoslef J., Vihovde E.H., Sørensen N.A. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – Vol. 8. – P. 873–873.
72. Hassel O., Rømning C. Direct structural evidence for weak charge-transfer bonds in solids containing chemically saturated molecules // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1962. – Vol. 16. – № 1. – P. 1–18.
73. Hassel O. Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding // *Science (80-)*. – 1970. – Vol. 170. – № 3957. – P. 497–502.
74. Hassel O., Strømme K.O., Hammarsten E., Hedén C.-G., Malmgren B., Palmstierna H. Crystal Structure of the Addition Compound 1,4-Dioxan-Chlorine. // *Acta Chem. Scand.* – 1959. – Vol. 13. – P. 1775–1780.
75. Mulliken R.S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – № 1. – P. 600–608.
76. Hassel O., Strømme K.O., Haraldsen H., Grönvall A., Zaar B., Diczfalusy E. Structure of the Crystalline Compound Benzene-Bromine (1:1). // *Acta Chem. Scand.* – 1958. – Vol. 12. – P. 1146–1146.
77. Bent H.A. Structural chemistry of donor-acceptor interactions // *Chem. Rev.* – 1968. – Vol. 68. – № 5. – P. 587–648.
78. Legon A.C. Prereactive complexes of dihalogens XY with Lewis bases B in the gas phase: A systematic case for the halogen analogue $B \cdots XY$ of the hydrogen bond $B \cdots HX$ // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – № 18. – P. 2686–2714.
79. Legon A.C. π -Electron “donor-acceptor” complexes $B \cdots ClF$ and the existence of the “chlorine bond” // *Chem. - A Eur. J.* – 1998. – Vol. 4. – № 10. – P. 1890–1897.
80. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. The Halogen Bond // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 4. – P. 2478–2601.
81. Brinck T., Murray J.S., Politzer P. Molecular surface electrostatic potentials and local ionization energies of Group V–VII hydrides and their anions: Relationships for aqueous and gas-phase acidities // *Int. J. Quantum Chem.* – 1993. – Vol. 48. – № 2. – P. 73–88.
82. Brinck T., Murray J.S., Politzer P. Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions // *Int. J. Quantum Chem.* – 1992. – Vol. 44. – № 19 S. – P. 57–64.
83. Murray J.S., Paulsen K., Politzer P. Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions // *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* – 1994. – Vol. 106. – № 2. –

P. 267–275.

84. Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P. Halogen bonding: the σ -hole // *J. Mol. Model.* – 2007. – Vol. 13. – № 2. – P. 291–296.
85. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Sokolov M.N., Novikov A.S., Sukhikh T.S., Adonin S.A. Halogen bonding in chloriodates(III) // *CrystEngComm.* – 2023. – Vol. 25. – № 37. – P. 5233–5237.
86. Martire D.E., Sheridan J.P., King J.W., O'Donnell S.E. Thermodynamics of molecular association. 9. An NMR study of hydrogen bonding of chloroform and bromoform to di-n-octyl ether, di-n-octyl thioether, and di-n-octylmethylamine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98. – № 11. – P. 3101–3106.
87. Dumas J.-M., Gomel M., Guerin M. Molecular interactions involving organic halides // *Halides, Pseudo-Halides and Azides: Part 2 (1983).* – 1983. – P. 985–1020.
88. Glaser R., Murphy R.F. What's in a name? Noncovalent Ar-Cl·(H-Ar')_n interactions and terminology based on structure and nature of the bonding // *CrystEngComm.* – 2006. – Vol. 8. – № 12. – P. 948–951.
89. Yunusova S.N., Novikov A.S., Bolotin D.S., Il'in M. V. Iodonium cation stabilizes square-planar configuration of the silver(I) tetratriflate // *Inorganica Chim. Acta.* – 2024. – Vol. 568. – 122079.
90. Radzhabov A.D., Ledneva A.I., Soldatova N.S., Fedorova I.I., Ivanov D.M., Ivanov A.A., Yusubov M.S., Kukushkin V.Y., Postnikov P.S. Halogen Bond-Involving Self-Assembly of Iodonium Carboxylates: Adding a Dimension to Supramolecular Architecture // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Vol. 24. – № 19. – 14642.
91. Il'in M. V., Sysoeva A.A., Novikov A.S., Bolotin D.S. Diaryliodoniums as Hybrid Hydrogen- and Halogen-Bond-Donating Organocatalysts for the Groebke-Blackburn-Bienaymé Reaction // *J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 87. – № 7. – P. 4569–4579.
92. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113. – № 19. – P. 5806–5812.
93. Bondi A. Van der waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68. – № 3. – P. 441–451.
94. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Ananyev I. V., Romanova A.A., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Y. H₂C(X)-X··X- (X = Cl, Br) Halogen Bonding of Dihalomethanes // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – Vol. 17. – № 3. – P. 1353–1362.
95. Ivanov D.M., Novikov A.S., Starova G.L., Haukka M., Kukushkin V.Y. A family of heterotetrameric clusters of chloride species and halomethanes held by two halogen and two hydrogen bonds // *CrystEngComm.* – 2016. – Vol. 18. – № 28. – P. 5278–5286.
96. Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals Radii // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 18. – P. 7384–7391.
97. Schuster I.I., Roberts J.D. Halogen complexes of pyridines. A proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance study // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44. – № 15. – P. 2658–2662.
98. Drago, R. S.; Bafus D. The N.M.R. Spectra of Dimethylpropionamide–iodine Solutions // *J. Phys. Chem.* – 1961. – Vol. 65. – № 6. – P. 1066–1167.
99. Larsen D.W., Allred A.L. Halogen Complexes. I. An Investigation by Nuclear Magnetic Resonance of Complexes Formed by Iodine and Some para-Substituted Phenyl Methyl Sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. –

Vol. 87. – № 6. – P. 1216–1219.

100. Amonov A., Scheiner S. Relation between Halogen Bond Strength and IR and NMR Spectroscopic Markers // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – № 22. – P. 1–15.
101. Hakkert S.B., Gräfenstein J., Erdelyi M. The ^{15}N NMR chemical shift in the characterization of weak halogen bonding in solution // *Faraday Discuss.* – 2017. – Vol. 203. – P. 333–346.
102. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Kukushkin V.Y. The halogen bond with isocyano carbon reduces isocyanide odor // *Nat. Commun.* – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 2921.
103. Xu Y., Huang J., Gabidullin B., Bryce D.L. A rare example of a phosphine as a halogen bond acceptor // *Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 54. – № 78. – P. 11041–11043.
104. Xu Y., Gabidullin B., Bryce D.L. Single-Crystal NMR Characterization of Halogen Bonds // *J. Phys. Chem. A*. – 2019. – Vol. 123. – № 29. – P. 6194–6209.
105. Chang Y.P., Tang T., Jagannathan J.R., Hirbawi N., Sun S., Brown J., Franz A.K. NMR Quantification of Halogen-Bonding Ability to Evaluate Catalyst Activity // *Org. Lett.* – 2020. – Vol. 22. – № 16. – P. 6647–6652.
106. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Y. Recognition of the π -hole donor ability of iodopentafluorobenzene—a conventional σ -hole donor for crystal engineering involving halogen bonding // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 21. – № 4. – P. 616–628.
107. Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V., Frontera A., Kukushkin V.Y. Supramolecular Assembly of Metal Complexes by (Aryl)I \cdots d $_{22}$ [Pt $^{\text{II}}$] Halogen Bonds // *Chem. - A Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 34. – P. 7692–7701.
108. De Santis A., Forni A., Liantonio R., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G. N \cdots Br halogen bonding: One-dimensional infinite chains through the self-assembly of dibromotetrafluorobenzenes with dipyridyl derivatives // *Chem. - A Eur. J.* – 2003. – Vol. 9. – № 16. – P. 3974–3983.
109. Präsang C., Whitwood A.C., Bruce D.W. Halogen-bonded cocrystals of 4-(N,N-dimethylamino)pyridine with fluorinated iodobenzenes // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – Vol. 9. – № 12. – P. 5319–5326.
110. Sakurai T., Sundaralingam M., Jeffrey G.A. A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of 2,5-dichloroaniline // *Acta Crystallogr.* – 1963. – Vol. 16. – № 5. – P. 354–363.
111. Desiraju G.R., Parthasarathy R. The Nature of Halogen \cdots Halogen Interactions: Are Short Halogen Contacts Due to Specific Attractive Forces or Due to Close Packing of Nonspherical Atoms? // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – № 23. – P. 8725–8726.
112. Chopra D. Is organic fluorine really “not” polarizable? // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – Vol. 12. – № 2. – P. 541–546.
113. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 47. – № 8. – P. 2514–2524.
114. Lunghi A., Cardillo P., Messina T., Metrangolo P., Panzeri W., Resnati G. Perfluorocarbon—hydrocarbon self assembling. Thermal and vibrational analyses of one-dimensional networks formed by α,ω -diiodoperfluoroalkanes with K $_{2.2}$ and K $_{2.2.2}$. // *J. Fluor. Chem.* – 1998. – Vol. 91. – № 2. – P. 191–194.
115. Corradi E., Meille S. V., Messina M.T., Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding in Driving Self-Assembly Processes // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – № 10. – P. 1782–

1786.

116. Cardillo P., Corradi E., Lunghi A., Valdo Meille S., Teresa Messina M., Metrangolo P., Resnati G. The N··I Intermolecular Interaction as a General Protocol for the Formation of Perfluorocarbon–Hydrocarbon Supramolecular Architectures // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – № 30. – P. 5535–5550.
117. Metrangolo P., Resnati G. Halogen bonding: A paradigm in supramolecular chemistry // *Chem. - A Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – № 12. – P. 2511–2519.
118. Messina M.T., Metrangolo P., Panzeri W., Ragg E., Resnati G. Perfluorocarbon-hydrocarbon self-assembly. Part 3. Liquid phase interactions between perfluoroalkylhalides and heteroatom containing hydrocarbons // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39. – № 49. – P. 9069–9072.
119. Zordan F., Brammer L., Sherwood P. Supramolecular chemistry of halogens: Complementary features of inorganic (M-X) and organic (C-X') halogens applied to M-X··X'-C halogen bond formation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – № 16. – P. 5979–5989.
120. Lindeman S. V., Hecht J., Kochi J.K. The charge-transfer motif in crystal engineering. Self-assembly of acentric (diamondoid) networks from halide salts and carbon tetrabromide as electron-donor/acceptor synthons // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 38. – P. 11597–11606.
121. Cheetham N., McNaught I., Pullin A. Donor-acceptor complexes formed by perfluoro-organo bromides and iodides with nitrogenous and other bases. III. Qualitative examination of condensed phase spectra of CF₃I and CF₃Br and of their complexes with trimethylamine and other bases // *Aust. J. Chem.* – 1974. – Vol. 27. – № 5. – P. 973.
122. Augdahl E., Klaboe P. Spectroscopic studies of charge transfer complexes—VI Nitriles and iodine monochloride // *Spectrochim. Acta.* – 1963. – Vol. 19. – № 10. – P. 1665–1673.
123. Yagi, Y.; Popov, A. I.; Person W.B. Chemistry of Halogens and of Polyhalides. XXVI. Infrared Absorption Spectra of Iodine Bromide and Its Complexes. // *J. Phys. Chem.* – 1967. – Vol. 71. – P. 2439–2444.
124. Messina M., Metrangolo P., Navarrini W., Radice S., Resnati G., Zerbi G. Infrared and Raman analyses of the halogen-bonded non-covalent adducts formed by α,ω -diiodoperfluoroalkanes with DABCO and other electron donors // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 524. – № 1–3. – P. 87–94.
125. Messina M.T., Metrangolo P., Resnati G., Quici S., Manfredi A., Pilati T. Herringbone Infinite Networks Formed by Terpyridine and Haloperfluoroarene Modules // *Supramol. Chem.* – 2001. – Vol. 12. – № 4. – P. 405–410.
126. Yushina I.D., Kolesov B.A. Interplay of Intra- and Intermolecular Interactions in Solid Iodine at Low Temperatures: Experimental and Theoretic Spectroscopy Study: research-article // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123. – № 21. – P. 4575–4580.
127. Anderson A., Sun T.S. Raman spectra of molecular crystals I. Chlorine, bromine, and iodine // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – Vol. 6. – № 6. – P. 611–616.
128. Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N., Müller C., Beckers H., Riedel S. Investigation of Large Polychloride Anions: [Cl₁₁]⁻, [Cl₁₂]²⁻, and [Cl₁₃]⁻ // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – № 29. – P. 9136–9140.
129. Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A., Schmidt B., Riedel S. Polyhalogen and Polyinterhalogen Anions

- from Fluorine to Iodine // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – № 14. – P. 5464–5493.
130. Farina A., Meille S.V., Messina M.T., Metrangolo P., Resnati G., Vecchio G. Resolution of Racemic 1,2-Dibromohexafluoropropane through Halogen-Bonded Supramolecular Helices // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – № 16. – P. 2433–2436.
131. Takeuchi T., Minato Y., Takase M., Shinmori H. Molecularly imprinted polymers with halogen bonding-based molecular recognition sites // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46. – № 52. – P. 9025–9027.
132. Metrangolo P., Carcenac Y., Lahtinen M., Pilati T., Rissanen K., Vij A., Resnati G. Nonporous organic solids capable of dynamically resolving mixtures of diiodoperfluoroalkanes // *Science (80-.)*. – 2009. – Vol. 323. – № 5920. – P. 1461–1464.
133. Martí-Rujas J., Meazza L., Lim G.K., Terraneo G., Pilati T., Harris K.D.M., Metrangolo P., Resnati G. An adaptable and dynamically porous organic salt traps unique tetrahalide dianions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 50. – P. 13444–13448.
134. Tang Y., Huang H., Li J., Xue W., Zhong C. IL-induced formation of dynamic complex iodide anions in IL@MOF composites for efficient iodine capture // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – Vol. 7. – № 31. – P. 18324–18329.
135. Espallargas G.M., Brammer L., Van De Streek J., Shankland K., Florence A.J., Adams H. Reversible extrusion and uptake of HCl molecules by crystalline solids involving coordination bond cleavage and formation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 30. – P. 9584–9585.
136. Espallargas G.M., Hippler M., Florence A.J., Fernandes P., Van De Streek J., Brunelli M., David W.I.F., Shankland K., Brammer L. Reversible gas uptake by a nonporous crystalline solid involving multiple changes in covalent bonding // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 50. – P. 15606–15614.
137. Mínguez Espallargas G., Van De Streek J., Fernandes P., Florence A.J., Brunelli M., Shankland K., Brammer L. Mechanistic insights into a gas-solid reaction in molecular crystals: The role of hydrogen bonding // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – № 47. – P. 8892–8896.
138. Vitorica-Yrezabal I.J., Sullivan R.A., Purver S.L., Curfs C., Tang C.C., Brämmer L. Synthesis and polymorphism of (4-ClpyH)₂[CuCl₄]: Solid-gas and solid-solid reactions // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13. – № 9. – P. 3189–3196.
139. Mínguez Espallargas G., Florence A.J., van de Streek J., Brammer L. Different structural destinations: comparing reactions of [CuBr₂(3-Brpy)₂] crystals with HBr and HCl gas // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13. – № 13. – P. 4400.
140. Schreiner P.R. Metal-free organocatalysis through explicit hydrogen bonding interactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – Vol. 32. – № 5. – P. 289–296.
141. Gholami M.R., Talebi B.A. Gas-phase Diels-Alder cycloaddition reaction in the presence of methanol and water vapor // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 16. – № 1. – P. 79–83.
142. Kniep F., Jungbauer S.H., Zhang Q., Walter S.M., Schindler S., Schnapperelle I., Herdtweck E., Huber S.M. Organocatalysis by neutral multidentate halogen-bond donors // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 27. – P. 7028–7032.
143. Sutar R.L., Huber S.M. Catalysis of Organic Reactions through Halogen Bonding: review-article // *ACS*

Catal. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 9622–9639.

144. Bamberger J., Ostler F., Mancheño O.G. Frontiers in Halogen and Chalcogen-Bond Donor Organocatalysis // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – № 21. – P. 5198–5211.

145. Kaasik M., Kanger T. Supramolecular Halogen Bonds in Asymmetric Catalysis // Front. Chem. – 2020. – Vol. 8. – 599064.

146. Bruckmann A., Pena M.A., Bolm C. Organocatalysis through halogen-bond activation // Synlett. – 2008. – № 6. – P. 900–902.

147. Coulembier O., Meyer F., Dubois P. Controlled room temperature ROP of L-lactide by ICl_3 : a simple halogen-bonding catalyst // Polym. Chem. – 2010. – Vol. 1. – № 4. – P. 434–437.

148. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C., Barcus K.S., Palomba J.M., Paesani F., Cohen S.M. Halogen bonding in UiO-66 frameworks promotes superior chemical warfare agent simulant degradation // Chem. Commun. – 2019. – Vol. 55. – № 24. – P. 3481–3484.

149. Shi L., Liu H.Y., Shen H., Hu J., Zhang G.L., Wang H., Ji L.N., Chang C.K., Jiang H.F. Fluorescence properties of halogenated mono-hydroxyl corroles: The heavy-atom effects // J. Porphyr. Phthalocyanines. – 2009. – Vol. 13. – № 12. – P. 1221–1226.

150. Yan D., Delori A., Lloyd G.O., Friščić T., Day G.M., Jones W., Lu J., Wei M., Evans D.G., Duan X. A cocrystal strategy to tune the luminescent properties of stilbene-type organic solid-state materials // Angew. Chemie Int. Ed. – 2011. – Vol. 50. – № 52. – P. 12483–12486.

151. Sivchik V. V., Solomatina A.I., Chen Y.-T., Karttunen A.J., Tunik S.P., Chou P.-T., Koshevoy I.O. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // Angew. Chemie Int. Ed. – 2015. – Vol. 54. – № 47. – P. 14057–14060.

152. Song Z., McElvany C.L., Phillips A.B., Celik I., Krantz P.W., Wathage S.C., Liyanage G.K., Apul D., Heben M.J. A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques // Energy Environ. Sci. – 2017. – Vol. 10. – № 6. – P. 1297–1305.

153. Metrangolo P., Canil L., Abate A., Terraneo G., Cavallo G. Halogen Bonding in Perovskite Solar Cells: A New Tool for Improving Solar Energy Conversion // Angew. Chemie Int. Ed. – 2022. – Vol. 61. – № 11. – e202114793.

154. Abate A., Saliba M., Hollman D.J., Stranks S.D., Wojciechowski K., Avolio R., Grancini G., Petrozza A., Snaith H.J. Supramolecular halogen bond passivation of organic-inorganic halide perovskite solar cells // Nano Lett. – 2014. – Vol. 14. – № 6. – P. 3247–3254.

155. Zhang L., Chen Y. Atomistic understanding on molecular halide perovskite/organic/ TiO_2 interface with bifunctional interfacial modifier: A case study on halogen bond and carboxylic acid group // Appl. Surf. Sci. – 2020. – Vol. 502. – 144274.

156. Dai Z., Yadavalli S.K., Chen M., Abbaspourtamijani A., Qi Y., Padture N.P. Interfacial toughening with self-Assembled monolayers enhances perovskite solar cell reliability // Science (80-.). – 2021. – Vol. 372. – № 6542. – P. 618–622.

157. Bi S., Wang H., Zhou J., You S., Zhang Y., Shi X., Tang Z., Zhou H. Halogen bonding reduces intrinsic traps and enhances charge mobilities in halide perovskite solar cells // J. Mater. Chem. A. – 2019. – Vol. 7. – №

12. – P. 6840–6848.

158. Lan Z., Huang H., Du S., Lu Y., Sun C., Yang Y., Zhang Q., Suo Y., Qu S., Wang M., Wang X., Yan L., Cui P., Zhao Z., Li M. Cascade Reaction in Organic Hole Transport Layer Enables Efficient Perovskite Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2024. – Vol. 63. – № 21. – e202402840.

159. Li W., Dong H., Wang L., Li N., Guo X., Li J., Qiu Y. Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2. – № 33. – P. 13587–13592.

160. Han Y., Zhang G., Xie H., Kong T., Li Y., Zhang Y., Song J., Bi D. Azide additive acting as a powerful locker for Li⁺ and TBP in spiro-OMeTAD toward highly efficient and stable perovskite solar cells // *Nano Energy.* – 2022. – Vol. 96. – 107072.

161. Easton M.E., Ward A.J., Hudson T., Turner P., Masters A.F., Maschmeyer T. The Formation of High-Order Polybromides in a Room-Temperature Ionic Liquid: From Monoanions ([Br₅]⁻ to [Br₁₁]⁻) to the Isolation of [PC₁₆H₃₆]₂[Br₂₄] as Determined by van der Waals Bonding Radii // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – № 7. – P. 2961–2965.

162. Brückner R., Pröhm P., Wiesner A., Steinhauer S., Müller C., Riedel S. Struktureller Nachweis des ersten Polychloriddianions: Untersuchung von [Cl₈]²⁻ // *Angew. Chemie.* – 2016. – Vol. 128. – № 36. – P. 11064–11068.

163. Wolff M., Meyer J., Feldmann C. [C₄MPyr]₂[Br₂₀] - ein dreidimensionales Polybromidnetzwerk durch Synthese in ionischen Flüssigkeiten // *Angew. Chemie.* – 2011. – Vol. 123. – № 21. – P. 5073–5077.

164. Vent-Schmidt T., Brosi F., Metzger J., Schlöder T., Wang X., Andrews L., Müller C., Beckers H., Riedel S. Fluorine-Rich Fluorides: New Insights into the Chemistry of Polyfluoride Anions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 28. – P. 8279–8283.

165. Chattaway F.D., Hoyle G. LXXVIII.- Perhalides of quaternary ammonium salts // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1923. – Vol. 123. – № 654. – P. 654–662.

166. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bismuth(III) Halide Complexes: New Structural Types and New Application Areas // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 62. – № 14. – P. 1789–1796.

167. Zhang Y., Fadaei Tirani F., Pattison P., Schenk-Joß K., Xiao Z., Nazeeruddin M.K., Gao P. Zero-dimensional hybrid iodobismuthate derivatives: From structure study to photovoltaic application // *Dalt. Trans.* – 2020. – Vol. 49. – № 18. – P. 5815–5822.

168. Zaleski J., Glowiak T., Jakubas R., Sobczyk L. Crystal structure and phase transitions of [(C₂H₅)₄N]₆Bi₈Cl₃₀ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1989. – Vol. 50. – № 12. – P. 1265–1269.

169. Kou B., Zhang W., Ji C., Wu Z., Zhang S., Liu X., Luo J. Tunable optical absorption in lead-free perovskite-like hybrids by iodide management // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – № 94. – P. 14174–14177.

170. Zhang W., Kou B., Peng Y., Wu Z., Yao Y., Dey D., Li L., Luo J. Rational design of a triiodide-intercalated dielectric-switching hybrid for visible-light absorption // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – Vol. 6. – № 45. – P. 12170–12174.

171. Zhang Z.P., Feng Q.Y., Wang Q.L., Huang X.Y., Chen D., Zhou J. A New Iodobismuthate-Based Hybrid Containing Mixed Iodobismuthate Clusters Templated by Diammonium Cation: Structure and Photocurrent Response // *J. Clust. Sci.* – 2018. – Vol. 29. – № 2. – P. 367–374.

172. Zhang W., Liu X., Li L., Sun Z., Han S., Wu Z., Luo J. Triiodide-induced band-edge reconstruction of a lead-free perovskite-derivative hybrid for strong light absorption: research-article // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – № 12. – P. 4081–4088.
173. Fiolka C., Richter M., Pantenburg I., Mudring A.V., Meyer G. (B₁₅C₅)BiI₃(I₂): Molecular benzo-15-crown-5-BiI₃ complexes bridged by iodine molecules to chains // *Crystals.* – 2011. – Vol. 1. – № 4. – P. 220–228.
174. Adonin S.A., Usoltsev A.N., Novikov A.S., Kolesov B.A., Fedin V.P., Sokolov M.N. One- and Two-Dimensional Iodine-Rich Iodobismuthate(III) Complexes: Structure, Optical Properties, and Features of Halogen Bonding in the Solid State // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 5. – P. 3290–3296.
175. Farrugia L.J., Norman N.C. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a Polymeric Iodobismuthate Anion // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* – 1995. – Vol. 50. – № 11. – P. 1591–1596.
176. Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D., Zur Loye H.C. Syntheses and crystal structures of several novel alkylammonium iodobismuthate materials containing the 1,3-bis-(4-piperidinium)propane cation // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – № 11. – P. 3529–3540.
177. He Y., Huang Y.R., Li Y.L., Li H.H., Chen Z.R., Jiang R. Encapsulating Halometallates into 3-D Lanthanide-Viologen Frameworks: Controllable Emissions, Reversible Thermochromism, Photocurrent Responses, and Electrical Bistability Behaviors // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – № 20. – P. 13862–13880.
178. Jiang Y.X., Wang Y.Y., Song L., Wang D.D., Guo J.Y., Shen H.Y., Wang X.R., Chai W.X. The Optical Band-Gap Evolution in Perovskite-Like Hybrid Iodobismuthates Effected by Nuclearity and Dimension: An Experimental and DFT Calculation Study // *J. Clust. Sci.* – 2019. – Vol. 30. – № 6. – P. 1443–1454.
179. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Novikov A.S., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chlorobismuthates Trapping Dibromine: Formation of Two-Dimensional Supramolecular Polyhalide Networks with Br₂ Linkers // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 42. – P. 4925–4929.
180. Lawton S.L., McAfee E.R., Benson J.E., Jacobson R.A. Crystal structure of quinolinium hexabromoantimonate(V) tribromide, (C₉H₇NH)₂Sb^VBr₉ // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – № 12. – P. 2939–2944.
181. Hauge S., Marøy K., Albertsson J., Wyatt P., Andersson P.G., Zhang S.Y., Zhao S.H., Ciglic M.I., Haugg M., Trabesinger-Rüf N., Weinhold E.G. Syntheses and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of Hexabromoselenate(IV), [C₆H₅(CH₃)₃N]₂[SeBr₆], and catena-poly[(Di-μ-bromobis{tetrabromotellurate(IV)})-μ-bromine], [C₆H₅(CH₃)₃N]_{2n}[Se₂Br₁₀·Br₂]_n. // *Acta Chem. Scand.* – 1996. – Vol. 50. – P. 399–404.
182. Janickis V., Huuskonen J., Laitinen R.S., Leppä-aho J., Pursiainen J., Mattinen J., Senning A., Yao X.-K., Wang H.-G., Tuchagues J.-P., Ögren M. Syntheses and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of a Mixed Hexabromoselenate/tellurate(IV), [C₆H₅(CH₃)₃N]₂[Se_{0.75}Te_{0.25}Br₆], and a Mixed catena-poly[(Di-μ-bromobis{tetrabromoselenate/tellurate(IV)})-μ-bromine], [C₆H₅(CH₃)₃N]_{2n}[Se_{1.5}Te_{0.5}Br₁₀·Br₂]_n. // *Acta Chem. Scand.* – 1999. – Vol. 53. – P. 188–193.
183. Boyle P.D., Cross W.I., Godfrey S.M., McAuliffe C.A., Pritchard R.G., Teat S.J. Reaction of dimethylselenourea and selenourea with dibromine to produce selenourea-dibromine, the 'T'-shaped 1:1 molecular adduct N,N-dimethyl-2-selenourea-dibromine, its solvent of crystallisation-containing analogue and the unusual ionic compound // *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* – 1999. – № 16. – P. 2845–2852.

184. Takahashi Y., Obara R., Nakagawa K., Nakano M., Tokita J.Y., Inabe T. Tunable charge transport in soluble organic-inorganic hybrid semiconductors // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – № 25. – P. 6312–6316.
185. Guan J., Tang Z., Guloy A.M. $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_8(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Sn}(\text{IV})\text{Sn}(\text{II})_{12}\text{I}_{46}$ - A mixed-valent hybrid compound with a uniquely templated defect-perovskite structure // *Chem. Commun.* – 2005. – Vol. 8. – № 1. – P. 48–50.
186. Daub M., Haber C., Hillebrecht H. Synthesis, Crystal Structures, Optical Properties, and Phase Transitions of the Layered Guanidinium-Based Hybrid Perovskites $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{MI}_4$; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 7. – P. 1120–1126.
187. Guan J., Tang Z., Guloy A.M. α - $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]\text{SnI}_4$: a new layered perovskite structure // *Chem. Commun.* – 1999. – Vol. 3. – № 18. – P. 1833–1834.
188. Mitzi D.B., Feild C.A., Harrison W.T.A., Guloy A.M. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure // *Nature.* – 1994. – Vol. 369. – № 6480. – P. 467–469.
189. Bigoli F., Deplano P., Devillanova F.A., Lippolis V., Mercuri M.L., Pellinghelli M.A., Trogu E.F. Synthesis, X-ray and spectroscopic characterization of $[\text{SnI}_2(\text{mbit})_2](\text{I}_3)_2 \cdot 2/3\text{I}_2$ obtained through the one-step reaction of $\text{mbit} \cdot 2\text{I}_2$ with tin metal powder ($\text{mbit} = 1,1'$ -bis(3-methyl-4-imidazoline-2-thione)methane) // *Inorganica Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 267. – № 1. – P. 115–121.
190. Basu A., Kitamura M., Mori S., Ishida M., Xie Y., Furuta H. Near-infrared luminescent Sn(IV) complexes of N-confused tetraphenylporphyrin: Effect of axial anion coordination // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2015. – Vol. 19. – № 1–3. – P. 361–371.
191. Kuchta M.C., Parkin G. Oxidative-addition to a four-coordinate tin(II) complex supported by octamethyldibenzotetraaza[14]annulene dianion ligation, $[\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}]\text{Sn}$: The syntheses and structures of $[\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}]\text{SnI}_2$ and $\{[\eta^4\text{-Me}_8\text{taa}]\text{SnI}(\text{THF})\} \{\text{I}_3\}$ // *Polyhedron.* – 1996. – Vol. 15. – № 24. – P. 4599–4602.
192. Barth B.E.K., Harms K., Dehnen S. Attachment of chelating ligand pockets to tinorganyl moieties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – № 14. – P. 2406–2411.
193. Hausmann D., Feldmann C. The chain-like polynuclear coordination compounds $(\text{ZnBr}_2)_n(18\text{-crown-6})_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$) and $[\text{Zn}_3\text{Br}_9][\text{N}(\text{Tf}_2)]$ // *Dalt. Trans.* – 2013. – Vol. 42. – № 37. – P. 13487–13494.
194. Hausmann D., Feldmann C. Bromine-rich Zinc Bromides: $\text{Zn}_6\text{Br}_{12}(18\text{-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_5$, $\text{Zn}_4\text{Br}_8(18\text{-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_3$, and $\text{Zn}_6\text{Br}_{12}(18\text{-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_2$ // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – № 12. – P. 6141–6147.
195. Vasileiadou E.S., Tajuddin I.S., De Siena M.C., Klepov V. V., Kepenekian M., Volonakis G., Even J., Wojtas L., Spanopoulos I., Zhou X., Iyer A.K., Fenton J.L., Dichtel W.R., Kanatzidis M.G. Novel 3D Cubic Topology in Hybrid Lead Halides with a Symmetric Aromatic Triammonium Exhibiting Water Stability // *Chem. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 14. – P. 5267–5280.
196. Makarov A.Y., Bagryanskaya Y., Volkova Y.M., Shakirov M.M., Zibarev A. V. Salts of Sterically Hindered Chalcogen-Varied Herz Cations Including Those with $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ and $[\text{Te}_4\text{Cl}_{18}]^{2-}$ Anions. – 2018. – P. 1322–1332.
197. Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Thermo-chromism of bromotellurates(IV): Experimental insights // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43. – № 9. – P. 3927–3930.

198. Storozhuk T. V, Bukvetskii B. V, Mirochnik A.G., Karasev V.E. Synthesis, Structure, and Reversible Thermochromism of Guanidinium Hexabromotellurate(IV) // *J. Struct. Chem.* – 2003. – Vol. 44. – № 5. – P. 880–884.
199. Bukvetskii B. V., Sedakova T. V., Mirochnik A.G. Crystal structure, luminescent and thermochromic properties of bis-1,10-phenanthroline hexachlorotellurate(IV) dihydrate // *J. Struct. Chem.* – 2012. – Vol. 53. – № 2. – P. 306–312.
200. Bukvetskii B. V, Mirochnik A.G. X-ray single crystal study of reversible thermochromism and the peculiarities of atomic thermal motion in n,n-diphenylguanidinium(1+) hexabromotellurate (IV) // *J. Struct. Chem.* – 2005. – Vol. 46. – № 4. – P. 672–682.
201. Kiriyama H., Mizuhashi Y., Ootani J. Crystal Structures of Trimethylammonium Hexaiodotellurate(IV) and Heptaiodotellurate(IV) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – Vol. 59. – № 2. – P. 581–585.
202. Kiriyama H., Nishizaki K. Crystal Structure and Molecular Motion of Tetramethylammonium Hexaiodotellurate(IV–Iodine (1/1) Compound // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1986. – Vol. 59. – № 8. – P. 2415–2419.
203. Faoro E., de Oliveira G.M., Lang E.S., Pereira C.B. Synthesis and structural features of new aryltellurenyl iodides // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 695. – № 10–11. – P. 1480–1486.
204. Hauge S., Marøy K. Synthesis and crystal structures of phenyltrimethylammonium salts of hexabromotellurate(IV), $[C_6H_5(CH_3)_3N]_2[TeBr_6]$, and catena-poly[(Di- μ -bromobis{tetrabromotellurate(IV)})- μ -bromine], $[C_6H_5(CH_3)_3N]_{2n}[Te_2Br_{10} \cdot Br_2]_n$ // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1998. – Vol. 52. – № 4. – P. 445–449.
205. Hauge S., Marøy K., Eloranta J.A., Sandström J., Sohár P., Sillanpää R., Homsí M.N., Kuske F.K.H., Haugg M., Trabesinger-Rüf N., Weinhold E.G. Syntheses and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of Hexachlorotellurate(IV), $[C_6H_5(CH_3)_3N]_2[TeCl_6]$, catena-poly[(Di- μ -chlorobis{tetrachlorotellurate(IV)})- μ -bromine], $[C_6H_5(CH_3)_3N]_{2n}[Te_2Cl_{10} \cdot Br_2]_n$ and Di- μ -chlorobis{tetrachlorotellurate(IV)} catena-poly[(μ -chlorobis{pentachlorotellurate(IV)})- μ -iodine(I)], $[C_6H_5(CH_3)_3N]_{4n}[Te_2Cl_{10}][Te_2Cl_{11} \cdot I]_n$ // *Acta Chem. Scand.* – 1996. – Vol. 50. – № 12. – P. 1095–1101.
206. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chlorotellurate(IV) supramolecular associates with “trapped” Br₂: Features of non-covalent halogen···halogen interactions in crystalline phases // *CrystEngComm.* – 2020. – Vol. 22. – № 11. – P. 1985–1990.
207. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Kolesov B.A., Novikov A.S., Fedin V.P., Sokolov M.N. Opening the Third Century of Polyhalide Chemistry: Thermally Stable Complex with “Trapped” Dichlorine // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 61. – P. 13776–13778.
208. 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.
209. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – Vol. 120. – № 1–3. – P. 215–241.
210. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom

- dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – № 44. – P. 6615.
211. 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. – 154104.
212. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G., Machado S.F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas–Kroll–Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – № 6. – 064108.
213. Barros C.L., De Oliveira P.J.P., Jorge F.E., Canal Neto A., Campos M. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: Application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties // *Mol Phys.* – 2010. – Vol. 108. – № 15. – P. 1965–1972.
214. Pantazis D.A., Chen X.-Y., Landis C.R., Neese F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – Vol. 4. – № 6. – P. 908–919.
215. Pantazis D.A., Neese F. All-electron scalar relativistic basis sets for the 6p elements // *Theor. Chem. Acc.* – 2012. – Vol. 131. – № 11. – P. 1292.
216. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. – 1998. – Vol. 285. – № 3–4. – P. 170–173.
217. Vener M. V., Egorova A.N., Churakov A. V., Tsirelson V.G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33. – № 29. – P. 2303–2309.
218. Bartashevich E. V, Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 83. – № 12. – P. 1181–1203.
219. Johnson E.R., Keinan S., Mori-sa P., Contreras-garcı J., Cohen A.J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions // *J Am Chem Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 18. – P. 6498–6506.
220. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91. – № 5. – P. 893–928.
221. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33. – № 5. – P. 580–592.
222. 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.
223. 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.
224. 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.
225. 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. – P. 8487.

226. Hrizi C., Samet A., Abid Y., Chaabouni S., Fliyou M., Koumina A. Crystal structure, vibrational and optical properties of a new self-organized material containing iodide anions of bismuth(III), $[C_6H_4(NH_3)_2]_2Bi_2I_{10} \cdot 4H_2O$ // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 992. – № 1–3. – P. 96–101.

227. Rühle S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells // *Sol. Energy*. – 2016. – Vol. 130. – P. 139–147.

228. 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. – P. 3859.

229. 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 $Br \cdots Br$ noncovalent interactions in crystalline state // *Polyhedron*. – 2022. – Vol. 222. – 115912.

230. 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 $Cl \cdots Br$ interactions in $(1-MePy)_3\{[Bi_2Cl_9](Br_2)\}$ // *Inorganica Chim. Acta*. – 2020. – Vol. 513. – 119932.

231. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Korol'kov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. New structural type in the chemistry of bismuth(III) polynuclear halide complexes: Synthesis and crystal structure of $(H_3O)_3(diquat)_6\{[BiBr_5]\}_6[BiBr_6] \cdot 2H_2O$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 61. – № 8. – P. 958–963.

232. Brückner R., Haller H., Ellwanger M., Riedel S. Polychloride monoanions from $[Cl_3]^-$ to $[Cl_9]^-$: A Raman spectroscopic and quantum chemical investigation // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – № 18. – P. 5741–5747.

233. Voßnacker P., Keilhack T., Schwarze N., Sonnenberg K., Seppelt K., Malischewski M., Riedel S. From Missing Links to New Records: A Series of Novel Polychlorine Anions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – John Wiley & Sons, Ltd, 2021. – Vol. 2021. – № 11. – P. 1034–1040.

234. Voßnacker P., Wüst A., Müller C., Kleoff M., Riedel S. Synthesis of a Hexachloro Sulfate(IV) Dianion Enabled by Polychloride Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61. – № 43. – e202209684.

235. Kleoff M., Voßnacker P., Riedel S. The Rise of Trichlorides Enabling an Improved Chlorine Technology // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2023. – Vol. 62. – № 17. – P. 1–9.

236. Voßnacker P., Schwarze N., Keilhack T., Kleoff M., Steinhauer S., Schiesser Y., Paven M., Yogendra S., Weber R., Riedel S. Alkyl Ammonium Chloride Salts for Efficient Chlorine Storage at Ambient Conditions // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2022. – Vol. 10. – № 29. – P. 9525–9531.

237. 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.

238. 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 $\{Cl_2\}$: The Case of Strong $Cl \cdots Cl$ Halogen Bonding // *Chem. - A Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – № 36. – P. 9292–9294.

239. 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.
240. 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.
241. Autillo M., Wilson R.E. Phase Transitions in Tetramethylammonium Hexachlorometalate Compounds (TMA)₂MCl₆ (M = U, Np, Pt, Sn, Hf, Zr) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – № 41. – P. 4834–4839.
242. Krebs B., Rieskamp N., Schäffer A. Chloroselenate(IV): Darstellung, Struktur und Eigenschaften von [As(C₆H₅)₄]₂Se₂Cl₁₀ und [As(C₆H₅)₄]₂Se₂Cl₉ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1986. – Vol. 532. – № 1. – P. 118–130.
243. Stanley T., James M.A., Knop O., Cameron T.S. Crystal structures of (n-Pr₄N)₂SnCl₆, (n-Pr₄N)[TeCl₄(OH)], (n-Pr₄N)₂[Te₂Cl₁₀] (nominal), and (n-Pr₄N)₂[Se₂O₂Cl₆], with observations on Z₂L₁₀²ⁿ⁻ and Z₂L₈²⁻ dimers in general // *Can. J. Chem.* – 1992. – Vol. 70. – № 6. – P. 1795–1821.
244. Hasche S., Reich O., Beckmann I., Krebs B. Stabilisierung von Oxohalogeno- und Halogenochalkogen(IV)-Säuren durch Protonenakzeptoren - Darstellung, Struktur und Eigenschaften von [C₄H₁₀NO]₂[SeOCl₄], [C₄H₁₀NO]₂[Se₂Br₁₀] und [(CH₃)₂CHC(NH₂)(OH)][Te₃Cl₁₃]·(CH₃)₂CHCN // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1997. – Vol. 623. – № 1–6. – P. 724–734.
245. Arsenyan P., Vasiljeva J., Belyakov S., Liepinsh E., Petrova M. Fused Selenazolinium Salt Derivatives with a Se-N⁺ Bond: Preparation and Properties // *European J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 2015. – № 26. – P. 5842–5855.
246. Bonnin M.A., Feldmann C. Oxychloridoselenites(IV) with cubane-derived anions and stepwise chlorine-to-oxygen exchange // *Dalt. Trans.* – 2023. – Vol. 52. – № 27. – P. 9238–9246.
247. Wang B.-C., Cordes A.W. Crystal structure of dipyridinium(II) oxytetrachloroselenate(IV), C₁₀H₈N₂H₂²⁺SeOCl₄²⁻. Highly coordinated selenium compound // *Inorg. Chem.* – 1970. – Vol. 9. – № 7. – P. 1643–1650.
248. Skuja L., Kajihara K., Smits K., Silins A., Hosono H. Luminescence and Raman Detection of Molecular Cl₂ and ClClO Molecules in Amorphous SiO₂ Matrix // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – № 9. – P. 5261–5266.
249. Woodward L.A., Creighton J.A. Raman spectra of the hexachloropalladate, hexachloroplatinate and hexabromoplatinate ions in aqueous solution // *Spectrochim. Acta.* – 1961. – Vol. 17. – № 6. – P. 594–599.
250. Adams D.M., Appleby R. Low-temperature vibrational spectra of some nitrosyl salts // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – Vol. 38. – № 9. – P. 1601–1603.
251. Morioka Y., Nakagawa I. Hyper-Raman spectra of K₂SnCl₆ crystals // *J. Raman Spectrosc.* – 1987. – Vol. 18. – № 8. – P. 533–536.
252. 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.
253. Nicholas A.D., Walusiak B.W., Garman L.C., Huda M.N., Cahill C.L. Impact of noncovalent interactions

- on structural and photophysical properties of zero-dimensional tellurium(IV) perovskites // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9. – № 9. – P. 3271–3286.
254. Khodadad P., Viossat B., Toffoli P., Rodier N. Structure cristalline de l'hexachlorotellurate(IV) de bis(pyridinium) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1979. – Vol. 35. – № 12. – P. 2896–2899.
255. Maraii D., Dammak M. Synthesis, structure, optical and thermal analysis of the new compound of the new compound organo-metallic $(C_5H_6N)_2TeCl_6$ // *J. Mol. Struct.* – 2022. – Vol. 1247. – 131282.
256. Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J. Crystal structure determination and vibrational spectra of $(t-BuNH_3)_2[TeBr_6]$ and comparisons with other solids containing $[TeCl_6]^{2-}$ or $[TeBr_6]^{2-}$ ions // *Polyhedron.* – 1995. – Vol. 14. – № 3. – P. 401–405.
257. Bertolotti F., Shishkina A. V., Forni A., Gervasio G., Stash A.I., Tsirelson V.G. Intermolecular bonding features in solid iodine // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – Vol. 14. – № 7. – P. 3587–3595.
258. Karle I.L. Anomalous Electron Scattering from Iodine Vapor // *J. Chem. Phys.* – 1955. – Vol. 23. – № 9. – P. 1739–1739.
259. Ju D., Zheng X., Yin J., Qiu Z., Türedi B., Liu X., Dang Y., Cao B., Mohammed O.F., Bakr O.M., Tao X. Tellurium-Based Double Perovskites A_2TeX_6 with Tunable Band Gap and Long Carrier Diffusion Length for Optoelectronic Applications // *ACS Energy Lett.* – 2019. – Vol. 4. – № 1. – P. 228–234.

8. Приложение

Приложение 1

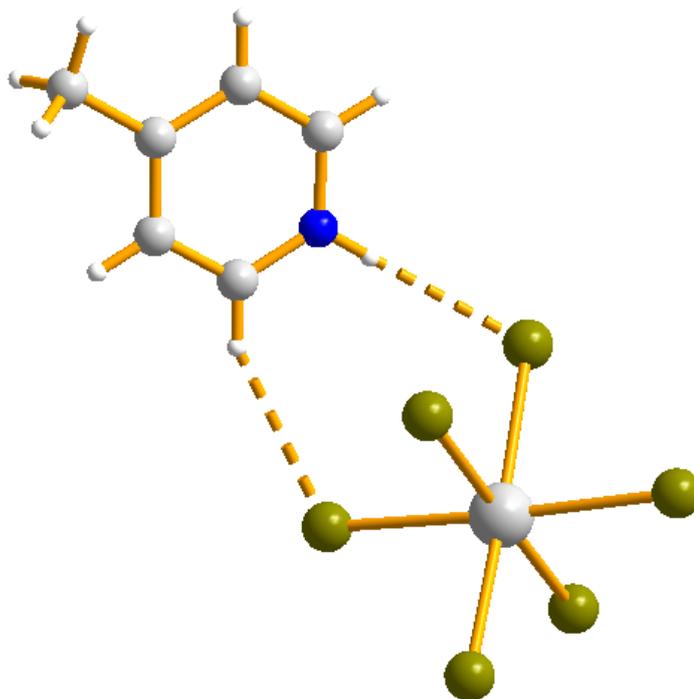
Результаты экспериментов, направленных на получение полииодидных соединений висмута(III)

№	Катион	Результат
1	1,2,6-МеPy ⁺	CatI ₃ (подтверждено РФА)
2	1,2,4,6-МеPy ⁺	CatI ₃ (подтверждено РФА)
3	1,3,4-МеPy ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
4	2-МеPy ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
5	3-МеPy ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
6	4-МеPy ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
7	PyH ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
8	1-Ме-3-BrPy ⁺	Новый CatI ₃ (РСА)
9	2-BrPyH ⁺	Вещество красного цвета
10	3-BrPyH ⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
11	2-ClPyH ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
12	3-ClPyH ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
13	2,6-BrPyH ⁺	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
14	4-IPyH ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
15	3-IPyH ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
16	1-МеDMAP ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
17	DMAP ⁺	Новый CatI ₃ (РСА)
18	1-Et-3-МеPy ⁺	Известный иодовисмутат состава (Cat) ₃ [Bi ₂ I ₉] (подтверждено РФА)
19	1-Et-2-МеPy ⁺	Маслянистая некристаллизирующаяся фаза
20	1-Ме-4EtPy ⁺	Известный иодовисмутат состава (Cat) ₃ [Bi ₂ I ₉] (подтверждено РФА)
21	Py(CH ₂) ₂ Py ²⁺	Красные кристаллы (иодовисмутат)
22	Py(CH ₂) ₃ Py ²⁺	Вещество оранжевого цвета

№	Катион	Результат
23	$\text{Py}(\text{CH}_2)_6\text{Py}^{2+}$	Маслянистая некристаллизующаяся фаза
24	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_3(4\text{-MePy})^{2+}$	Вещество оранжевого цвета
25	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_4(4\text{-MePy})^{2+}$	Вещество оранжевого цвета
26	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_5(4\text{-MePy})^{2+}$	Вещество оранжевого цвета
27	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_6(4\text{-MePy})^{2+}$	Вещество оранжевого цвета
28	1-MeQuin^+	Вещество оранжевого цвета
29	1-MeIsoQuin^+	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
30	IsoQuinH^+	Маслянистая некристаллизующаяся фаза
31	1-EtQuin^+	Маслянистая некристаллизующаяся фаза
32	1-Pr-3-MePy^+	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
33	Me_3NH^+	Вещество оранжевого цвета
34	Me_4N^+	Вещество оранжевого цвета (иодовисмутат)
35	Et_4N^+	Иодовисмутат состава $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (подтверждено РФА)
36	Me_3PhN^+	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
37	Et_2NH_2^+	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
38	NH_4^+	Маслянистая некристаллизующаяся фаза
39	Cs^+	Иодовисмутат состава $(\text{Cs})_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (подтверждено РФА)
40	$2,6\text{-MePyH}^+$	Оранжевые кристаллы (иодовисмутат)
41	Bispyridylethane	Красные кристаллы (иодовисмутат)
42	1,1'-dimethyl-[4,4'- bipyridine]	Красные кристаллы (иодовисмутат)
43	1,1'-diethyl-[4,4'-bipyridine]	Красные кристаллы (иодовисмутат)
44	1-Me-3,5-ClPy^+	Красные кристаллы (иодовисмутат)
45	MeNH_3^+	Триидид катиона

Результаты квантовохимических расчётов. Значение плотности всех электронов – $\rho(r)$, Лапласиан электронной плотности – $\nabla^2\rho(r)$, плотность энергии – H_b , плотность потенциальной энергии – $V(r)$, лагранжиан кинетической энергии $G(r)$ (в единицах Хартри) в критических точках связи (3, -1), длины нековалентных контактов - l (Å). Оценки энергий: $E_{int}^a = -V(r)/2$, $E_{int}^b = 0.429 G(r)$ [217] – разработаны для контактов с участием атомов водорода; $E_{int}^c = 0.68(-V(r))$ [218], $E_{int}^d = 0.67G(r)$ [218] – разработаны специально для контактов с участием атомов иода.

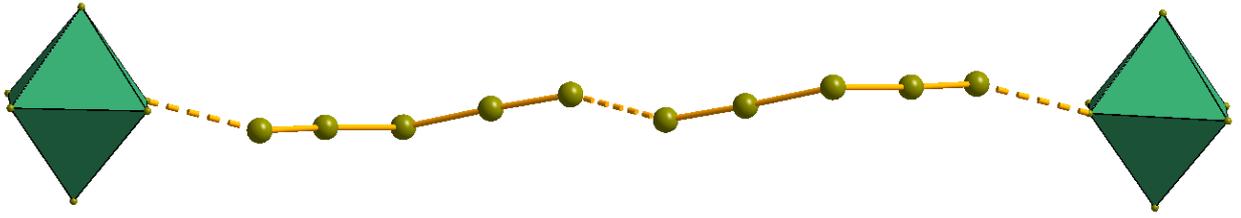
$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H_b	$V(r)$	$G(r)$	E_{int}^a	E_{int}^b	E_{int}^c	E_{int}^d	l
(1-EtPy)₃{[Bi₂I₉](I₂)_{0.75}}, A2									
0.025	0.037	-0.002	-0.014	0.012	4.4	3.2	6.0	5.0	3.323
(1,4-MePy)₃{[Bi₂I₉](I₂)₃}, A3									
0.027	0.052	-0.003	-0.019	0.016	6.0	4.3	8.1	6.7	3.240
0.026	0.052	-0.003	-0.019	0.016	6.0	4.3	8.1	6.7	3.257
0.018	0.047	0.000	-0.013	0.012	4.1	3.2	5.5	5.0	3.438
0.014	0.041	0.000	-0.010	0.010	3.1	2.7	4.3	4.2	3.554
(1-EtDMAP)₃{[Bi₂I₉](I₂)₃}, A4									
0.027	0.053	-0.003	-0.019	0.016	6.0	4.3	8.1	6.7	3.247
0.026	0.054	-0.003	-0.019	0.016	6.0	4.3	8.1	6.7	3.260
0.018	0.048	0.000	-0.013	0.012	4.1	3.2	5.5	5.0	3.426
0.018	0.046	0.000	-0.012	0.012	3.8	3.2	5.1	5.0	3.450



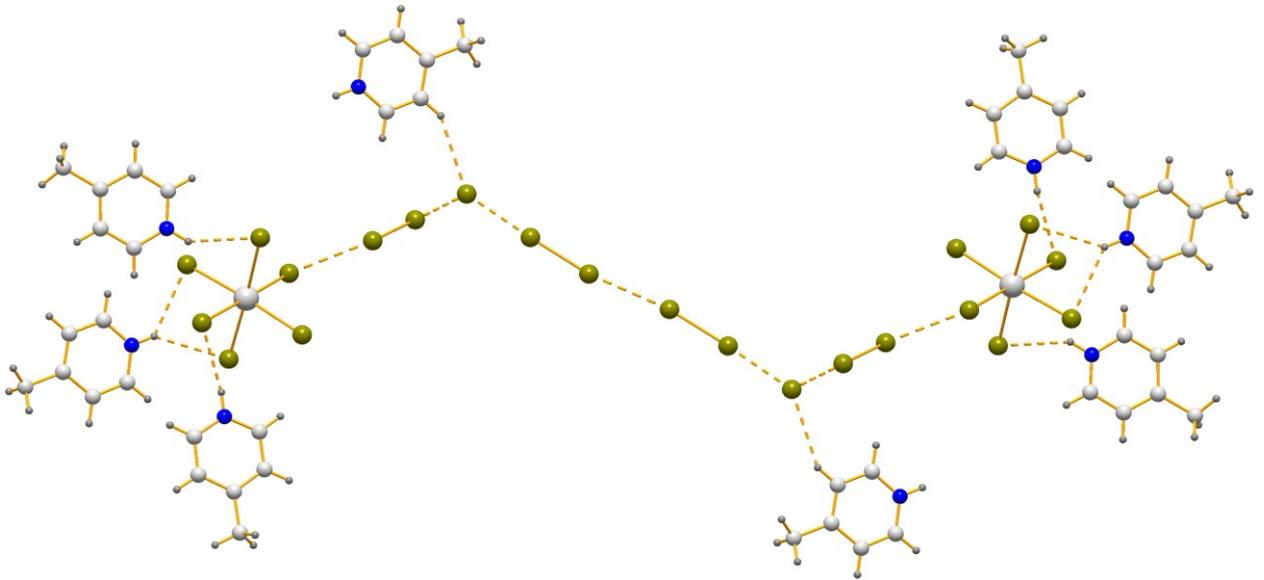
Контакты $H \cdots Vg$ в анионе соединения **C1**.

Результаты экспериментов, направленных на получение полибромидных соединений олова(IV)

№	Катион	Результат
1	Me_4N^+	Полибромид $(\text{TMA})_2\{\text{[SnBr}_6\text{](Br}_2)\}$, D1
2	Me_3NH^+	Полибромид $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{\text{[SnBr}_6\text{](Br}_2)\}$, D3
3	Et_4N^+	РСА низкого качества, данные не опубликованы
4	Et_3NH^+	Прозрачные кристаллы
5	Me_2NH_2^+	Прозрачные кристаллы
6	Et_2NH_2	Прозрачные кристаллы
7	PyH^+	Желтые кристаллы
8	2- MePyH^+	Полибромид $(2\text{-MePyH})_2\{\text{[SnBr}_6\text{](Br}_2)\}$, D4
9	3- MePyH^+	Не удалось получить кристаллический осадок
10	4- MePyH^+	Полибромид $(4\text{-MePyH})_6\{\text{[SnBr}_6\text{]}_2(\text{Br}_5)_2\}$, D5
11	2- ClPyH^+	Прозрачные кристаллы
12	2- BrPyH^+	Прозрачные кристаллы
13	2- IPyH^+	Прозрачные кристаллы
14	3- BrPy	Прозрачные кристаллы
15	2,6- BrPyH^+	Белый некристаллический осадок
16	1- MePy^+	Полибромид $(1\text{-MePy})_2\{\text{[SnBr}_6\text{](Br}_2)\}$, D2
17	1,2- MePy^+	Прозрачные кристаллы
18	1,3- MePy^+	Прозрачные кристаллы
19	1,4- MePy^+	Прозрачные кристаллы
20	1- EtPy^+	Прозрачные кристаллы
21	4- EtPyH^+	Не удалось получить кристаллический осадок
22	$(\text{Py})(\text{CH}_2)_3(\text{Py})$	Прозрачные кристаллы
23	$(\text{Py})(\text{CH}_2)_6(\text{Py})$	Желтые кристаллы
24	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_3(4\text{-MePy})$	Прозрачные тонкие иглы
25	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_4(4\text{-MePy})$	Прозрачные тонкие иглы
26	$(4\text{-MePy})(\text{CH}_2)_5(4\text{-MePy})$	Прозрачные тонкие иглы
27	$(2\text{-MePy})(\text{CH}_2)_3(2\text{-MePy})$	Белый некристаллический осадок
28	$(3\text{-MePy})(\text{CH}_2)_4(3\text{-MePy})$	Белый некристаллический осадок
29	$(3,5\text{-diMePy})(\text{CH}_2)_3(3,5\text{-diMePy})$	Белый некристаллический осадок



Анион $\{[\text{SnBr}_6]_2(\text{Br}_5)_2\}^{6-}$ с другого ракурса.

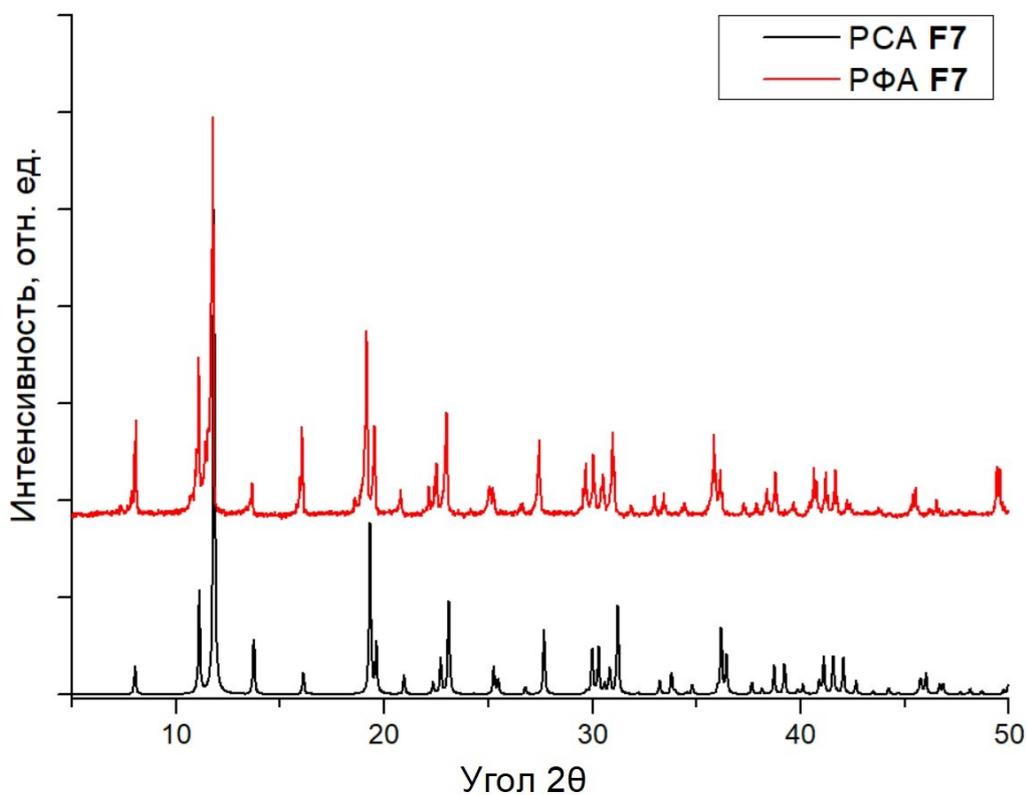


Контакты $\text{H}\cdots\text{Br}$ в структуре соединения **D5**.

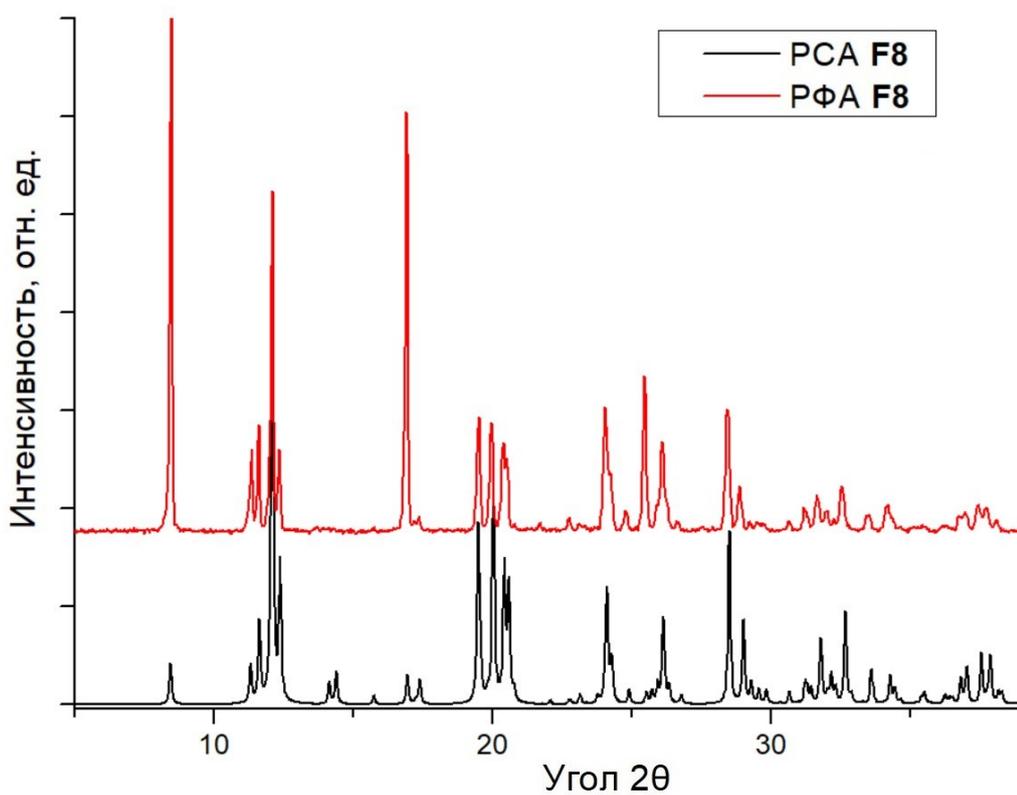
Оценки энергий: $E_{int}^a = -V(r)/2$, $E_{int}^b = 0.429 G(r)$ [217] – разработаны для контактов с участием атомов водорода; $E_{int}^c = 0.49(-V(r))$ $E_{int}^d = 0.47G(r)$ – разработаны для контактов с участием атомов хлора.

$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H_b	$V(r)$	$G(r)$	E_{int}^a	E_{int}^b	E_{int}^c	E_{int}^d	I и тип контакта
(1-MePy)₂{[SnBr₆](Br₂)}, D2									
0.018	0.049	0.000	-0.011	0.011	3.5	2.7	-	-	3.153, Br...Br
(Me₃NH)₂{[SnBr₆](Br₂)}, D3									
0.019	0.051	0.001	-0.011	0.012	3.5	3.8	-	-	3.105, Br...Br
(4-MePy)₆{[SnBr₆]₂(Br₅)₂}, D5									
0.011	0.028	0.001	-0.006	0.007	1.9	1.9	-	-	3.451, Br...Br
0.011	0.030	0.001	-0.006	0.007	1.9	1.9	-	-	3.409, Br...Br
0.0034	0.097	0.000	-0.024	0.007	7.5	1.7	-	-	2.796, Br...Br
0.040	0.098	-0.001	-0.026	0.025	8.2	6.7	-	-	2.711, Br...Br
(1-MePy)₃{[Bi₂Cl₉](Br₂)}, E1 ($E_{int}^a = 0.58(-V(r))$, $E_{int}^b = 0.57 G(r)$)									
0.019	0.043	0.000	-0.010	0.010	3.6	3.6	3.1	2.9	3.067, Br...Cl
0.015	0.035	0.001	-0.008	0.008	2.9	2.9	2.5	2.4	3.176, Br...Cl
(1-MePy)₂{[SnCl₆](Cl₂)}, F3									
0.010	0.038	0.002	-0.006	0.008	1.9	2.2	1.8	2.4	3.209, Cl...Cl
(1-MePy)₂{[PbCl₆](Cl₂)}, F6									
0.012	0.042	0.002	-0.007	0.009	2.2	2.4	2.2	2.7	3.152, Cl...Cl
(Me₄N)₃{[Se₂Cl₇O₂](Cl₂)}, F8									
0.019	0.057	0.002	-0.010	0.012	-	-	3.1	3.5	2.944, Cl1...Cl6
0.012	0.036	0.001	-0.006	0.008	-	-	1.8	2.4	3.350, Se7...Cl9
0.035	0.070	-0.002	-0.022	0.020	-	-	6.8	5.9	2.794, Se7...Cl3
0.056	0.087	-0.010	-0.043	0.032	-	-	13.2	9.4	2.526, Se7...Cl6
0.071	0.065	-0.018	-0.053	0.035	-	-	16.3	10.3	2.445, Se7...Cl4
0.091	0.063	-0.031	-0.078	0.047	-	-	24.0	13.9	2.305, Se7...Cl5

Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным РСА (чёрный) и полученные экспериментально (красный) для соединения $(\text{TMA})_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Cl}_2)\}$ (F7).



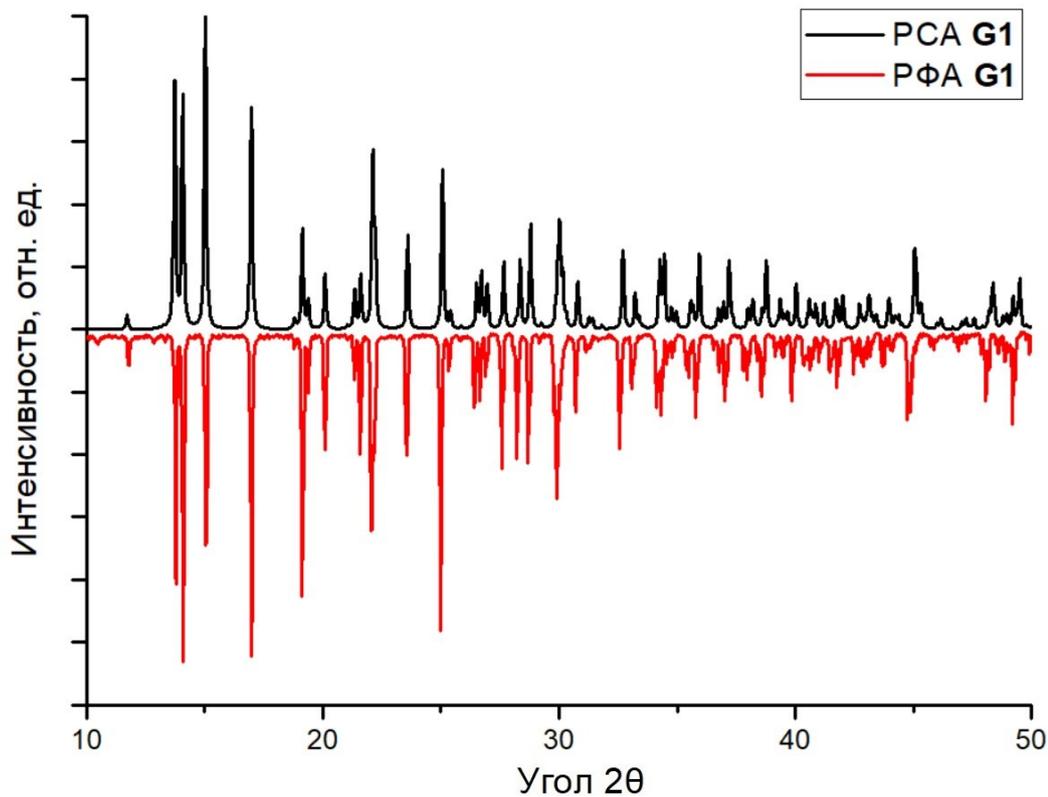
Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным РСА (чёрный) и полученные экспериментально (красный) для соединения $(\text{TMA})_3\{[\text{Se}_2\text{Cl}_7\text{O}_2](\text{Cl}_2)\}$ (F8).



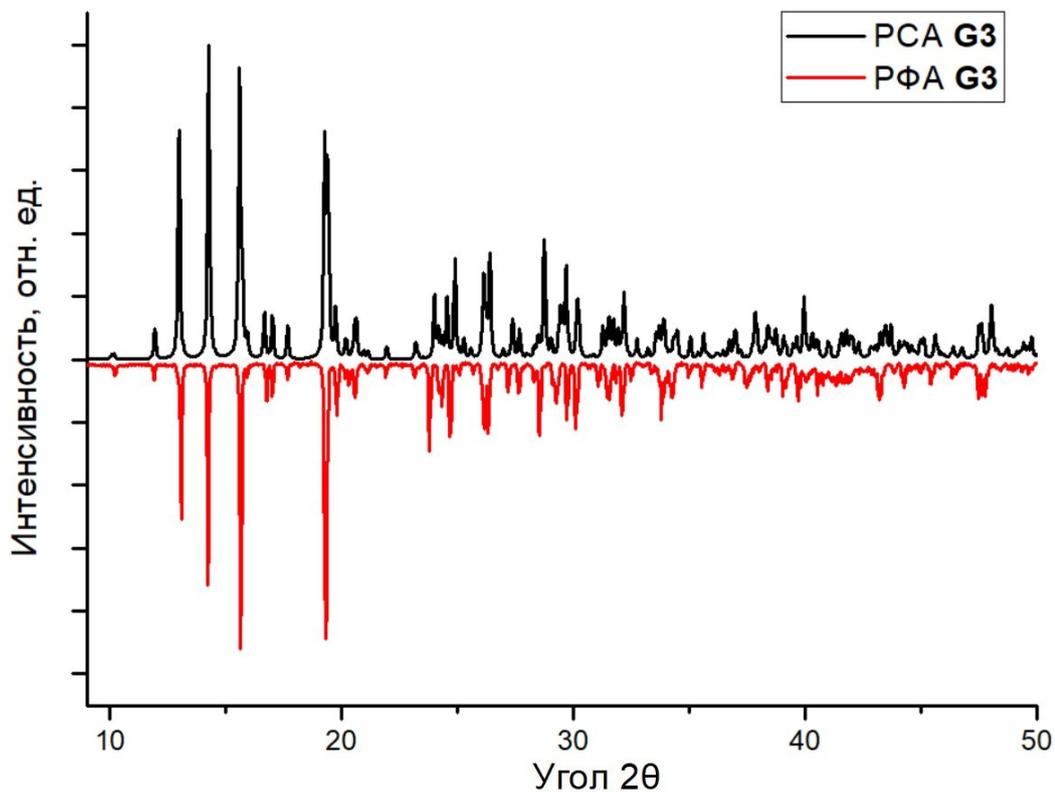
Результаты экспериментов, направленных на получение полииодо-хлоротеллуридов(IV)

№	Катион	Результат
1	Me_4N^+	Кристалл с диффузным рассеянием
2	Me_3NH^+	$(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, G5
3	Et_3NH^+	Прозрачные кристаллы
4	Et_4N^+	Полигалогенид катиона
5	Me_3PhN^+	Прозрачные кристаллы
6	PyH^+	$(\text{PyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, G2
7	1-MePy^+	$(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, G1
8	2-MePyH^+	$(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, G3
9	3-MePyH^+	Тёмные кристаллы плохого качества
10	3-OHPyH^+	Прозрачные кристаллы
11	4-MePyH^+	$(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$, G4
12	4-EtPyH^+	Прозрачные кристаллы
13	$2,6\text{-MePyH}^+$	Прозрачные кристаллы
14	$3,5\text{-MePyH}^+$	Прозрачные кристаллы
15	$2,6\text{-BrPyH}^+$	Прозрачные кристаллы
16	3-ClPyH^+	Прозрачные кристаллы
17	2-BrPyH^+	Тёмные кристаллы плохого качества
18	3-BrPyH^+	Соразмерно модулированная структура
19	3-BrQuin^+	Прозрачные кристаллы
20	1-MeDMAP^+	Прозрачные кристаллы
21	$1,2\text{-MePy}^+$	Полигалогенид катиона (PCA)
22	$1,3\text{-MePy}^+$	Прозрачные кристаллы
23	$1,4\text{-MePy}^+$	Полигалогенид катиона
24	$1,3,4\text{-MePy}^+$	Прозрачные кристаллы
25	1-Me-4-EtPy^+	Прозрачные кристаллы
26	Isoquinoline	Прозрачные кристаллы
27	Биспиридилэтан	Прозрачные кристаллы

Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным РСА (чёрный) и полученные экспериментально (красный) для соединения $(1\text{-MePy})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$ (**G1**).



Порошковые дифрактограммы, рассчитанные по данным РСА (чёрный) и полученные экспериментально (красный) для соединения $(2\text{-MePyH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{I}_2)\}$ (**G3**).



Результаты расчетов для соединений **G1-G5**. Оценки энергий $E_{\text{int}}^{\text{a}} = 0.68(-V(r))[218]$, $E_{\text{int}}^{\text{b}} = 0.67G(r)$
 [218] – разработаны специально для контактов с участием атомов иода.

$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H_b	$V(r)$	$G(r)$	$E_{\text{int}}^{\text{c}}$	$E_{\text{int}}^{\text{d}}$	I
(1-MePy)₂{[TeCl₆](I₂)}, G1							
0.006	0.022	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.823
0.005	0.017	0.001	-0.002	0.003	0.9	1.3	3.976
0.005	0.017	0.001	-0.002	0.003	0.9	1.3	3.976
0.021	0.049	0.000	-0.012	0.012	5.1	5.0	3.127
(PyH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G2							
0.006	0.020	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.882
0.005	0.017	0.001	-0.002	0.003	0.9	1.3	3.961
0.005	0.019	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.926
0.004	0.016	0.001	-0.002	0.003	0.9	1.3	4.024
0.019	0.044	0.000	-0.011	0.011	4.7	4.6	3.117
(2-MePy)₂{[TeCl₆](I₂)}, G3							
0.019	0.045	0.000	-0.011	0.011	4.7	4.6	3.188
0.018	0.044	0.000	-0.011	0.011	4.7	4.6	3.190
(4-MePy)₂{[TeCl₆](I₂)}, G4							
0.005	0.018	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.937
0.018	0.041	0.000	-0.010	0.010	4.3	4.2	3.213
(Me₃NH)₂{[TeCl₆](I₂)}, G5							
0.008	0.027	0.001	-0.004	0.005	1.7	2.1	3.741
0.005	0.019	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.913
0.003	0.011	0.001	-0.001	0.002	0.4	0.8	4.193
0.008	0.027	0.001	-0.004	0.005	1.7	2.1	3.723
0.006	0.022	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7	3.825
0.026	0.056	0.000	-0.017	0.017	7.3	7.1	3.004
0.021	0.048	0.000	-0.012	0.012	5.1	5.0	3.126