

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

На правах рукописи

УСОЛЬЦЕВ Андрей Николаевич

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

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Адонин Сергей Александрович

Новосибирск – 2019

*Памяти деда – Усольцева Михаила Яковлевича (1938-2016)
и в благодарность родителям и всем родственникам.
За всё, что у меня есть, за то кем я стал, я обязан им.*

Оглавление

Список сокращений.....	6
1. Введение.....	7
2. Литературный обзор.....	12
2.1. Структурное разнообразие галогенидных комплексов висмута(III).....	12
2.1.1. Галогенидные комплексы с анионами дискретного строения.....	12
2.1.1.1. Биядерные анионы.....	12
2.1.1.2. Трехядерные анионы.....	14
2.1.1.3. Тетраядерные анионы.....	15
2.1.1.4. Пентаядерные анионы.....	17
2.1.1.5. Гегсаядерные анионы.....	18
2.1.1.6. Гептаядерные анионы.....	21
2.1.1.7. Октаядерные анионы.....	22
2.1.2. Анионы полимерного строения.....	25
2.1.2.1. Анионы $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$	25
2.1.2.2. Анионы $[\{\text{Bi}_2\text{X}_9\}_n]^{3n-}$	26
2.1.2.3. Анионы $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$	27
2.1.2.4. Анионы $[\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$	29
2.1.2.5. Анионы $[\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$	30
2.1.2.6. Анионы $[\{\text{Bi}_6\text{X}_{22}\}_n]^{4n-}$	32
2.1.2.7. Анионы $[\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$	32
2.1.2.8. Анионы $[\{\text{Bi}_8\text{Cl}_{28}\}_n]^{4n-}$	33
2.1.2.9. Двухмерные анионы $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$	33
2.2. Структурное разнообразие галогенидных комплексов теллура(IV).....	35
2.2.1. Анионы дискретного строения.....	35
2.2.1.1. Моноядерные анионы.....	35
2.2.1.2. Биядерные анионы.....	36

2.2.1.3. Трехядерные анионы.....	36
2.2.1.4. Тетраядерные анионы	37
2.2.2. Анионы полимерного строения	38
2.2.3. Полигалогенид-галогенметаллатные комплексы теллура(IV).....	38
3. Экспериментальная часть	41
3.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования.	41
3.2. Получение иодовисмутатов(III).....	43
3.3. Получение бромотеллуратов(IV).....	49
3.4. Получение полибромид-бромотеллуратов(IV)	54
3.5. Получение полииодид-бромотеллуратов(IV).....	56
3.6. Получение иодотеллуратов(IV)	58
4. Обсуждение результатов	61
4.1. Иодовисмутаты(III).....	61
4.1.1. Синтез и строение иодидных комплексов висмута(III).....	61
4.1.2. Оптические свойства иодовисмутатов(III).....	67
4.2. Галогенидные комплексы теллура(IV)	71
4.2.1. Полибромид-бромотеллураты(IV)	71
4.2.1.1. Синтез и строение полибромид-бромотеллуратов(IV).....	71
4.2.1.2. Термическая стабильность полибромид-бромотеллуратов(IV)	75
4.2.1.3. Спектральные характеристики полибромид-бромотеллуратов(IV)....	78
4.2.1.4. Квантово-химические расчеты	80
4.2.2. Полииодид-бромотеллураты(IV)	81
4.2.2.1. Синтез и строение полииодид-бромотеллуратов(IV)	82
4.2.2.2. Термическая стабильность полииодид-бромотеллуратов(IV).....	85
4.2.2.3. Спектральные характеристики полииодид-бромотеллуратов(IV)....	87
4.2.3. Бромотеллураты(IV).....	89
4.2.3.1. Синтез и строение бромотеллуратов(IV).....	89

4.2.3.2. Термическая стабильность бромотеллуридов(IV).....	90
4.2.3.3. Оптические свойства бромотеллуридов(IV)	93
4.2.4. Иодотеллуриды(IV).....	96
4.2.4.1. Синтез и строение иодотеллуридов(IV)	96
4.2.4.2. Термическая стабильность иодотеллуридов(IV)	98
5. Заключение.....	101
6. Основные результаты и выводы	102
7. Список литературы.....	103
8. Приложение 1.....	116

Список сокращений

ГМ – галогенметаллат

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформаид

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ШЗЗ (E_g) – ширина запрещённой зоны

ЭА – элементный анализ

Cat – органический катион

CCDC – Кембриджский банк структурных данных

DMAP - 4-Диметиламинопиридин, $C_7H_{10}N_2$

DFT – теория функционала плотности

E_g (ШЗЗ) – ширина запрещённой зоны

Et – этил, $-CH_2CH_3$

Isoquin* – изохинолин, C_9H_7N

Me – метил, $-CH_3$

Py* – пиридин, C_5H_5N

Quin* – хинолин, C_9H_7N

TEA⁺ – тетраэтиламмоний

ТКЕ_g – температурный коэффициент ШЗЗ

TMA⁺ – тетраметиламмоний

Тру – 2,2':6',2''-терпиридин

*как индивидуальные вещества либо как структурные фрагменты

1. Введение

Актуальность темы

Интерес к химии галогенидных и полигалогенидных комплексов металлов (галогенметаллатов, ГМ) вызван, с одной стороны, разнообразием их структурных типов, с другой – проявляемыми ими ценными физико-химическими свойствами, в частности, пьезо- и сегнетоэлектрическими, фотокаталитической активностью (в особенности для комплексов серебра) и др. [1–10]. На протяжении последних лет особое внимание уделяется ГМ постпереходных элементов, в частности, Pb(II), что связано с возможностью их использования при создании солнечных батарей так называемого перовскитного типа [11–16]. Следует отметить, что, несмотря на привлекательные характеристики, демонстрируемые фотовольтаическими устройствами на основе иодо- и бромоплюмбатов(II) [17,18], нерешенной проблемой остается их невысокая фотостабильность [19], что является основным препятствием на пути к разработке серийных изделий. В связи с этим, актуальным направлением современного химического материаловедения является поиск альтернативы комплексам Pb(II); в качестве возможных кандидатов на эту роль рассматриваются галогенидные комплексы Bi(III), Sb(III), Te(IV) [20].

Анионы галогенвисмутатов(III) могут иметь как дискретное, так и полимерное строение; на данный момент описано более 40 структурных типов [21,22]. Следует отметить, что сравнительная простота подходов к синтезу, применяемых для получения данных комплексов, в значительной степени «компенсируется» непредсказуемостью результата экспериментов. На данный момент не существует единой теории, которая позволила бы даже приблизительно предугадать состав и строение комплексных галогенидных анионов (как для Bi(III), так и для большинства других элементов), образующихся в определенных условиях. Как отмечалось в обзоре [21], к факторам, влияющим на строение анионной части галогенметаллата, относятся: стехиометрия реагентов (в меньшей степени), природа растворителя, условия кристаллизации, размер, заряд и плотность заряда в катионе, соль которого используется в качестве прекурсора. По-видимому, характеристики катиона являются в большинстве случаев ключевыми параметрами, предопределяющими образование определенного аниона, однако корреляций, позволяющих прогнозировать результаты данного процесса, на сегодняшний день не найдено. Также не представляется возможным достоверное

предсказание оптических свойств получаемых комплексов в зависимости от их строения. Очевидно, что поиск условий направленного синтеза соединений данного класса требует набора расширенной первоначальной статистики, т.е. синтеза значительного числа комплексов в условиях, когда варьируется лишь один параметр (в частности, катион) при сохранении остальных (концентрации, температуры и др.) неизменными. Таким образом, получение новых галогенидных комплексов постпереходных элементов, изучение их строения и физико-химических свойств представляет существенный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Степень разработанности темы исследования

Ранее было показано [23–27], что Bi(III) и Te(IV) способны образовывать соединения, содержащие в структуре полигалогенидные фрагменты, связывающиеся между собой специфическими нековалентными взаимодействиями (галогенная связь) [28]. Как и в случае ГМ, в зависимости от природы катиона, используемого в синтезе, образующиеся соединения данного класса могут иметь различные состав (в частности, соотношение галоген/металл) и строение (одно-, двух- и трехмерные структуры). В ходе работы, проводившейся в нашей группе, для Bi(III) была продемонстрирована способность к образованию соединений данного класса, принадлежащих к 6 структурным типам [25–27.29.30]. Вместе с тем, для Te(IV) ранее было описано лишь несколько примеров полигалогенидных комплексов [23.24]. В связи с этим, дальнейшее изучение способности Te(IV) к образованию подобных соединений и всесторонняя характеристика полученных комплексов также являются задачами, актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения; в недавних работах группы проф. Шевелькова А.В. (МГУ) было показано, что полийодидные комплексы висмута могут иметь оптические характеристики, открывающие возможность для их использования в фотовольтаике [10.31].

Цели и задачи работы:

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

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

- разработка и оптимизация методик синтеза новых галогенидных комплексов висмута(III) и теллура(IV);
- определение структуры полученных соединений методом РСА;

- изучение термической стабильности бром- и иодотеллуридов(IV), а также полибромид- и полииодид-галогентеллуридов(IV);
- изучение оптических свойств полученных соединений, в том числе термохромных свойств иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV).

Научная новизна

В рамках данной работы получен ряд новых галогенидных комплексов висмута и теллура: 20 иодовисмутатов(III), 16 бромотеллуридов(IV), 10 иодотеллуридов(IV), 8 полибромид-бромотеллуридов(IV) и 7 полииодид-бромотеллуридов(IV). Получены представители двух новых структурных типов иодовисмутатов: одномерный полимер $[\{\beta\text{-[Bi}_3\text{I}_{10}\text{]}_n\}^{n-}]$, демонстрирующий наименьшее соотношение I/Bi в сравнении с ранее описанными комплексами данного типа; двухмерный полимер $[\{\text{[Bi}_4\text{I}_{14}\text{]}_n\}^{n-}]$ (ранее был описан лишь один иодовисмутат(III) с анионом двухмерного строения [32]).

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе получена новая информация о способах синтеза, кристаллической структуре, термической стабильности и оптических свойствах галогенидных комплексов висмута и теллура. Разработанные методики синтеза галогенидных комплексов являются универсальными и могут быть применены для получения соединений с другими противоионами. Данные о термической стабильности и оптических свойствах галогенидных комплексов висмута и теллура представляют собой теоретическую ценность и вносят вклад в развитие современного материаловедения. В частно-

сти, полученные нами соединения, могут быть использованы для создания модельных фотовольтаических устройств. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

На защиту выносятся:

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

Апробация работы

Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и отечественных конференциях: VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017), Молодежная конференция-школа «Новые тенденции в неорганической химии» (Астрахань, 2018), 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендаи, Япония, 2018).

Личный вклад автора

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

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя изучение различными методами иодидных комплексов висмута, галогенидных и полигалогенидных комплексов теллура. Основными методами исследования были рентгеноструктурный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ. Дополнительно были записаны спектры диффузного отражения при разных температурах в диапазоне от -180 до +25°C.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 5 конференциях.

Объем и структура работы

Работа представлена на 116 страницах, содержит 79 рисунка, 10 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, результатов и выводов, списка использованной литературы и приложения.

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов научно-исследовательской работы ИНХ СО РАН, а также проектов РФФИ (гранты № 14-23-00013 и № 18-73-10040).

2. Литературный обзор

С момента открытия перовскитоподобных солнечных элементов на основе иодидных комплексов свинца, ГМ постпереходных элементов привлекают все большее внимание исследователей [33]. Как уже упоминалось выше, материалы на основе бромо- и иодоплюмбатов(II) отличаются невысокой стабильностью, что в значительной степени стимулировало интерес к ГМ иных постпереходных металлов и созданию фотовольтаических устройств на их основе [1.2.34]. Данный литературный обзор посвящен галогенидным комплексам висмута(III) и теллура(IV).

2.1. Структурное разнообразие галогенидных комплексов висмута(III)

Как правило, ГМ-анионы на основе данных металлов состоят из октаэдров $[MX_6]^{n-}$ ($X = Cl, Br, I$). Октаэдрические фрагменты объединяются за счет обобществления вершин, ребер или граней, что приводит к полиядерным анионам различного строения и состава; они могут быть как дискретными (с ядерностью от 1 до 8), так и полимерными (как правило, одномерными). Ниже описаны известные на данный момент структурные типы. Следует отметить, что структурное разнообразие галогенидных комплексов висмута было подробно рассмотрено в обзоре [21] вышедшем в 2016 году. При написании этого раздела нами были использованы сведения, содержащиеся в [21], к которым добавлены данные, полученные и опубликованные в период с 2016 г. по настоящее время (описание ряда новых структурных типов).

2.1.1. Галогенидные комплексы с анионами дискретного строения

2.1.1.1. Биядерные анионы

Галогенидные комплексы висмута с анионами биядерного строения наиболее распространены и представлены четырьмя типами. Первый имеет состав $[Bi_2X_8]^{2-}$; в его структуре две искаженные квадратные пирамиды $\{BiX_5\}$ объединены общим ребром (рис. 1). Длина связи $Bi-X_{терм}$ может варьироваться в достаточно широком диапазоне (2.51–2.70, 2.68–2.71 и 2.82–2.98 Å для хлоридов, бромидов и иодидов соответственно), однако это расстояние всегда короче, чем $Bi-\mu_2-X$ (2.87, 3.06 и 3.10 соответственно). Это самый редкий тип среди биядерных анионов: на данный момент известен один пример хлоридного комплекса [35], один – бромидного [36] и два примера иодидного [37.38].

Все прочие биядерные анионы галогенидных комплексов висмута состоят из октаэдрических фрагментов. В структуре аниона $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ два атома висмута связаны между собой тремя μ_2 -мостиковыми лигандами (рис. 1). Диапазон длин связей $\text{Bi-X}_{\text{терм}}$ составляет 2.51–2.66, 2.68–2.77, 2.88–3.05 Å для хлоридов, бромидов и иодидов соответственно; как и в $[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$, это расстояние заметно короче, чем для связи $\text{Bi-}\mu_2\text{-X}$ (2.81–3.05, 2.98–3.10 и 3.15–3.39 Å, соответственно). Это наиболее распространенный структурный тип: описано множество структур соответствующих хлоро- [39.40], бромо- [41.42] и иодовисмутатов [11.43].

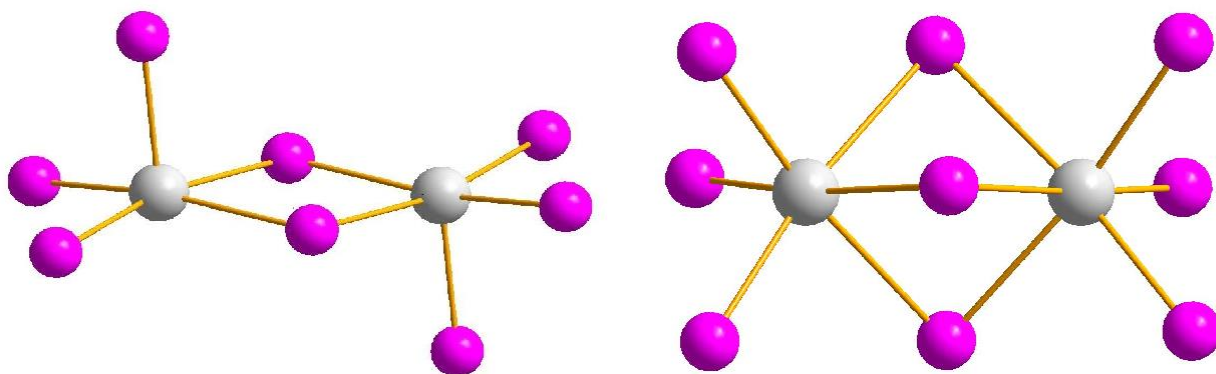


Рис. 1. Структуры анионов $[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$ (слева) и $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ (справа)

Анионы $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ состоят из двух октаэдров $\{\text{BiX}_6\}$, объединенных общим ребром (Рис. 2). Данный тип более распространен для хлоровисмутатов(III). Особенностью данного аниона является наличие трех разных типов галогенидных лигандов [44.45]. Кратчайшими являются связи $\text{Bi-X}_{\text{экв}}$ (2.50-2.66, 2.71-2.83 и 2.90-3.05 Å для Cl, Br и I соответственно). Связи $\text{Bi-X}_{\text{акс}}$ обычно немного длиннее (2.61-2.82, 2.77-2.90 и 3.04-3.12 Å). Как и в других биядерных комплексах связи $\text{Bi-}\mu_2\text{-X}$ самые длинные (2.71-3.09, 2.97-3,09 и 3.11-3.38 Å, соответственно). Четвертый тип биядерных анионов имеет состав $[\text{Bi}_2\text{X}_{11}]^{5-}$ и демонстрирует наивысшее соотношение X/Bi среди биядерных комплексов висмута (рис. 2). В структуре данного аниона два октаэдра связаны одним μ_2 -мостиковым лигандом [46]. Разница в длинах связей между $\text{Bi-X}_{\text{терм}}$ и $\text{Bi-}\mu_2\text{-X}$ в данном случае выражена не столь сильно (2.57-2.82 против 2.88-2.92 и 2.72-3.04 против 2.96-3.08 Å для Cl и Br, соответственно).

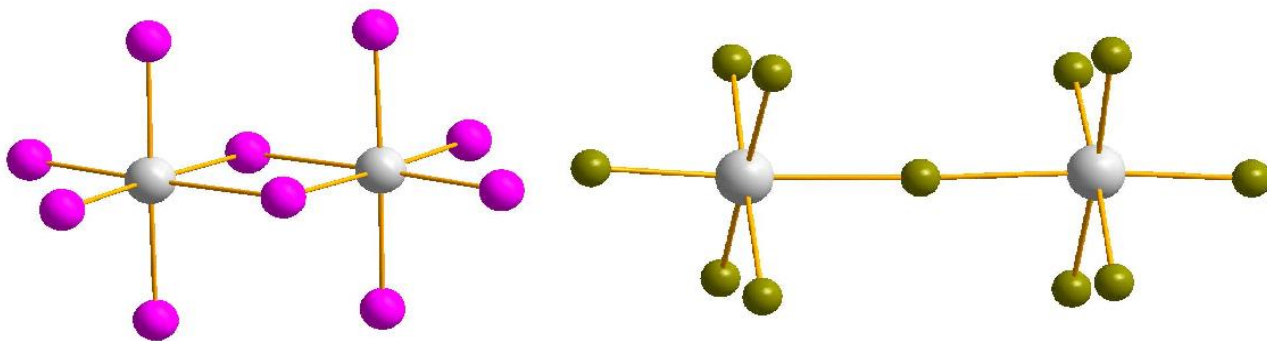


Рис. 2. Структуры анионов $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ (слева) и $[\text{Bi}_2\text{X}_{11}]^{5-}$ (справа)

2.1.1.2. Трехядерные анионы

Галогенидные комплексы висмута с трехядерными анионами представлены четырьмя структурными типами с разным соотношением X/Bi. Наиболее симметричный из них, $[\text{Bi}_3\text{X}_{11}]^{2-}$ (рис. 3), был найден в структурах двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$, где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} и Zn^{2+} [47]. В данной структуре три октаэдра связаны через общие грани с помощью двух μ_3 - и трех μ_2 -мостиковых лиганда. Расстояния $\text{Bi}-\mu_3\text{-I}$, $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$ составляют 3.29, 3.18 и 2.89 Å, соответственно.

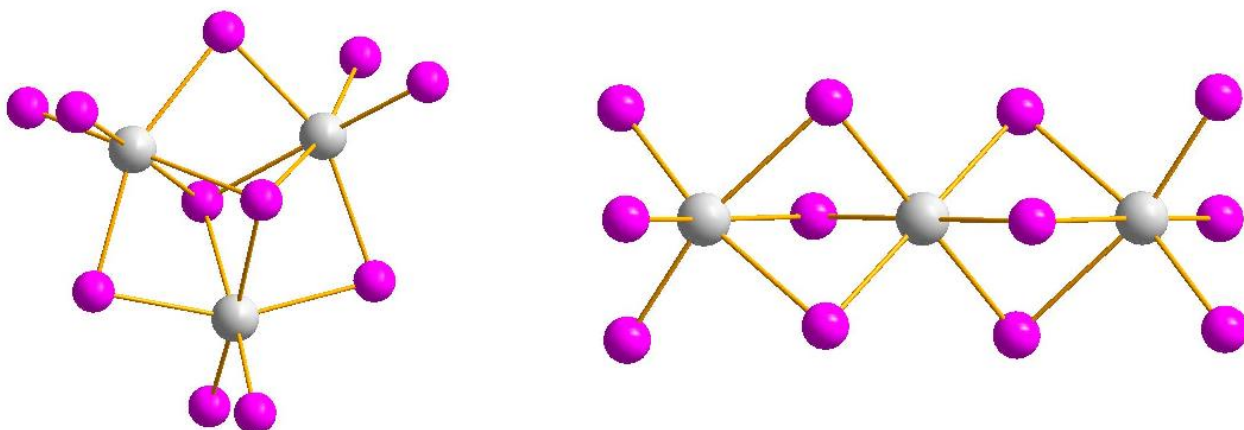


Рис. 3. Структуры анионов $[\text{Bi}_3\text{X}_{11}]^{2-}$ (слева) и $\text{trans-}[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ (справа)

Анион состава $[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ имеет два структурных изомера. Первый изомер $\text{trans-}[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ имеет линейное расположение атомов висмута (рис. 3). Атомы висмута связаны между собой тремя μ_2 -мостиковыми лигандами, центральный атом висмута не имеет терминальных атомов галогена [48.49]. В данном анионе три типа связей Bi-X : $\text{Bi-X}_{\text{терм}}$ (2.47–2.68 и 2.85–2.96 Å для $\text{X} = \text{Cl}$ и I); $\text{Bi}_{\text{центр}}\text{-X}$ (2.70–2.90 и 3.01–3.18 Å) и $\text{Bi}_{\text{терм}}\text{-}\mu_2\text{-X}$ (3.01–3.27 и 3.23–3.42 Å, соответственно). Другой структурный изомер ($\text{cis-}[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$) имеет нелинейное строение (рис. 4). В данной структуре атомы висмута связаны между собой через 4 μ_2 - и один μ_3 -мостиковых лиганда. Данный структур-

ный тип известен только для иодовисмутатов [50]. Расстояние $\text{Bi}-\mu_3\text{-I}$ довольно велико (3,38 Å), другие длины связей сопоставимы с данными для других структурных типов (2.92 Å для $\text{Bi}_{\text{терм}}\text{-I}_{\text{терм}}$ и 3.22 Å для $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ соответственно).

Анион состава $[\text{Bi}_3\text{X}_{14}]^{5-}$ был найден в структуре лишь одного соединения [6]. Атомы Bi в данной структуре расположены в вершинах неправильного треугольника со сторонами 4.56, 4.94 и 5.10 Å, при этом связывание между атомами Bi двух сторон этого треугольника реализуется за счет единственных μ_2 -мостиковых галогенидных лигандов, а между атомами третьей стороны – за счет двух $\mu_2\text{-X}$ (рис. 4).

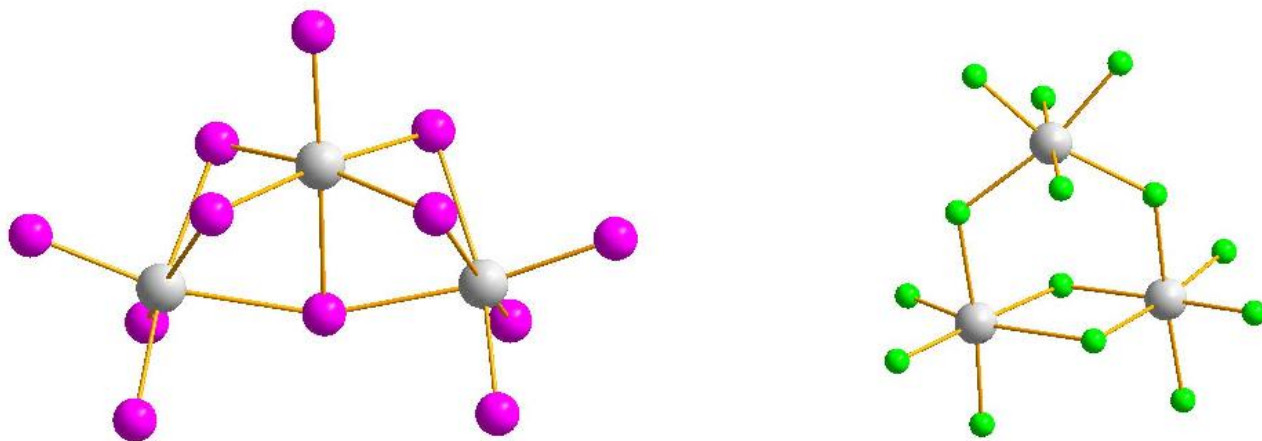


Рис. 4. Структуры анионов $\text{cis-}[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ (слева) и $[\text{Bi}_3\text{X}_{14}]^{5-}$ (справа)

2.1.1.3. Тетраядерные анионы

На данный момент известно 5 структурных типов ГМ Bi(III) с тетраядерными анионами. Наиболее часто встречается тип $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$, структуру которого можно представить как результат конденсации двух фрагментов $\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}$ через μ_2 - и μ_3 -мостиковые галогенидные лиганды (рис. 5); при этом атомы Bi образуют ромб. Данный структурный тип представлен хлоридами [51.52], иодидами [53–55] и одним бромидом [56]. Галогенидный комплекс с анионом состава $[\beta\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ представлен единственным соединением [57] ($\text{X} = \text{Br}$). Данную структуру можно рассматривать как своеобразный димер $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ (рис. 5). Атомы висмута в данной структуре находятся в вершинах параллелограмма. Расстояние $\text{Bi-Br}_{\text{терм}}$ не отличается от среднего для типов, рассмотренных выше, и составляет 2.64-2.77 Å, однако расстояния $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi}-\mu_3\text{-I}$ отличаются значительно больше 2.79-3.23 и 2.97-3.25 Å соответственно).

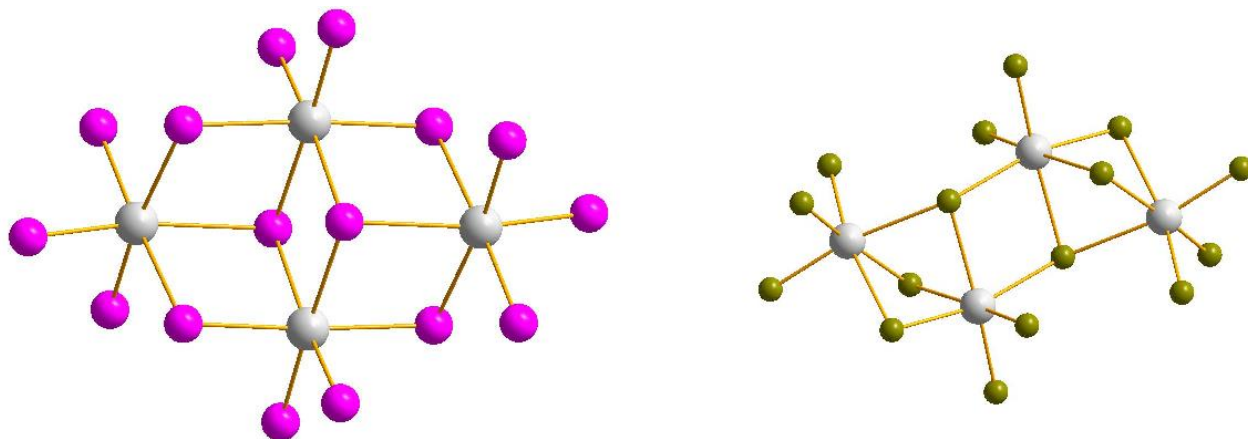


Рис. 5. Структуры анионов $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ (слева) и $[\beta\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ (справа)

Третий изомер аниона галогенидного комплекса висмута – $[\gamma\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ (рис. 6) – был обнаружен только в структурах иодовисмутатов [58.59]. Можно представить данную структуру как результат димеризации двух фрагментов $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$, которые за счет обобществления двух терминальных лигандов оказываются соединены общим ребром.

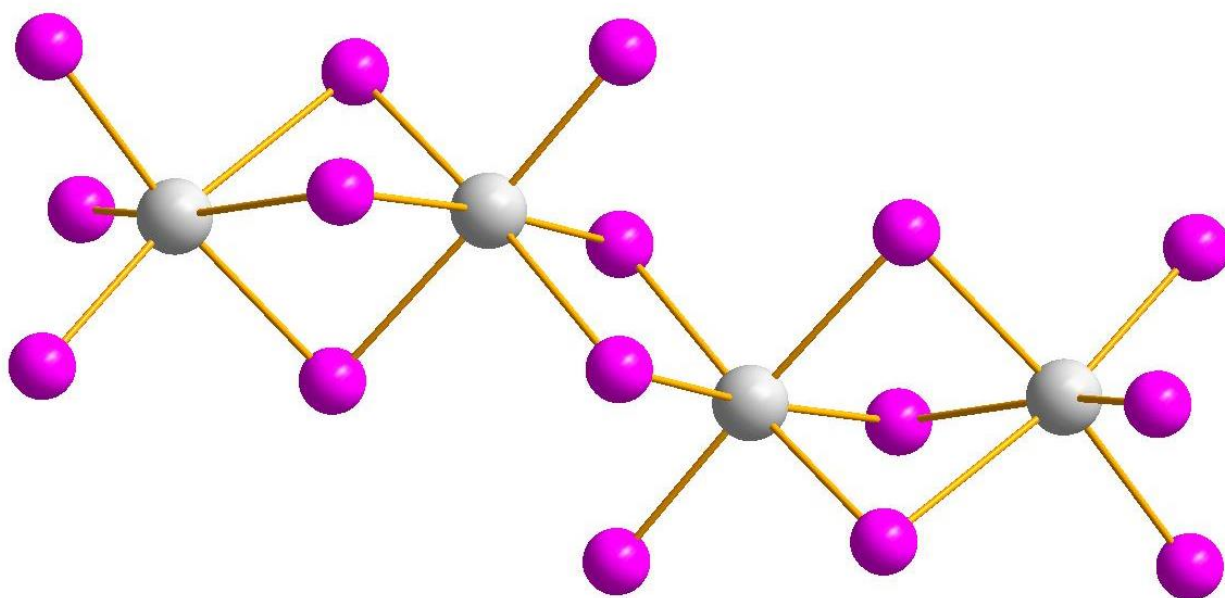


Рис. 6. Структура аниона $[\gamma\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$

Иные тетраэдерные анионы отличаются большим количеством галогенидных лигандов. Анионы состава $[\text{Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$ представлены одним структурным изомером; известны хлоридные [60–62] и бромидные [63–65] комплексы данного типа. В структуре $[\text{Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$ атомы Bi расположены в вершинах прямоугольника; каждый из них связан тремя μ_2 -мостиковыми галогенидными лигандами (рис. 7). Данную структуру

можно представить как димер из фрагментов $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$, объединенных двумя μ_2 -мостиковыми лигандами.

Тетраэдерный галогенвисмутат-анион с наибольшим соотношением X/Bi имеет состав $[\text{Bi}_4\text{X}_{20}]^{8-}$. Охарактеризован только один изомер; примеры известны только для хлоридных комплексов [32.66]. Атомы висмута в данной структуре расположены в вершинах слегка искаженного квадрата (рис. 7). Расстояния висмут-висмут составляют 5.84 Å и 5.87 Å, а углы равны 85.88° и 94.12° , соответственно.

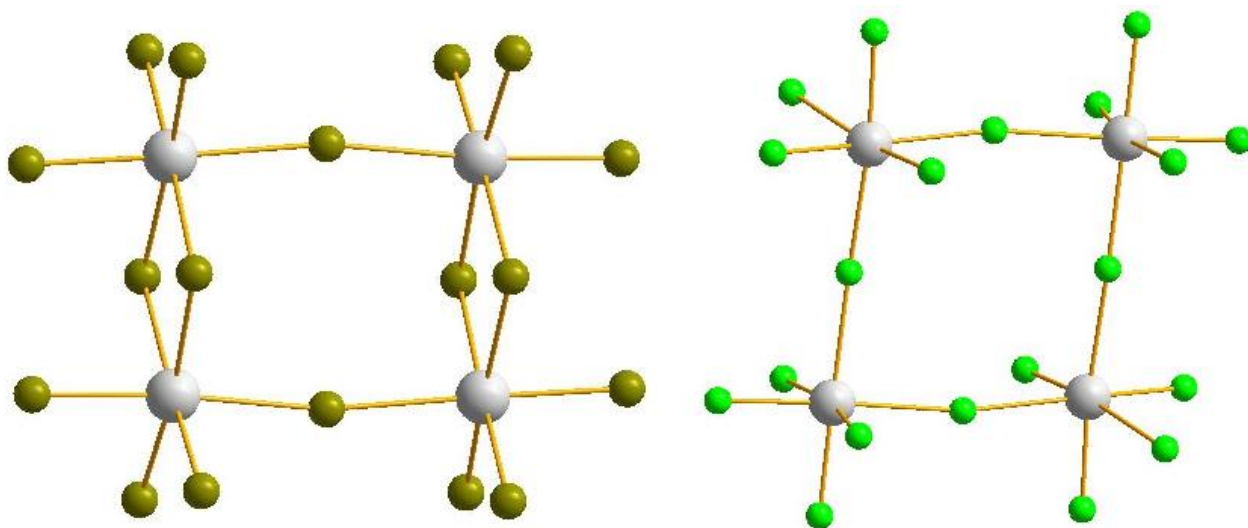


Рис. 7. Структуры анионов $[\text{Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$ (слева) и $[\text{Bi}_4\text{X}_{20}]^{8-}$ (справа)

2.1.1.4. Пентаэдерные анионы

Пентаэдерные анионы галогенидных комплексов висмута известны только для иодидов. На данный момент описаны два структурных типа, причем каждый из них представлен единственным примером. Первый – $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ – имеет линейное строение (рис. 8); он может быть представлен как результат симметричной «достройки» трехядерного транс- $[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ двумя фрагментами $\{\text{BiI}_3\}$ [50].

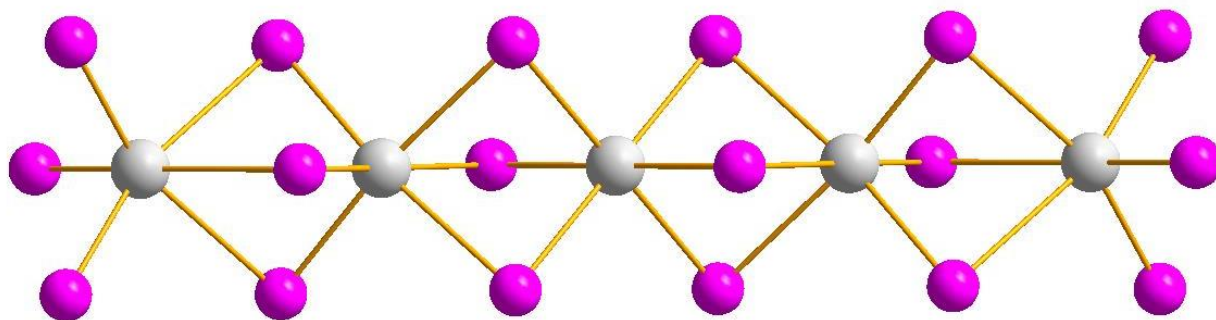


Рис. 8. Структура аниона $[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$

Второй тип – $[\text{Bi}_5\text{I}_{19}]^{4-}$ - может быть представлен как результат присоединения дополнительного фрагмента $\{\text{BiI}_3\}$ к тетраядерному аниону $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ через три атома иода [67] (рис. 9). Длины связей Bi-X отличаются от найденных в других структурах незначительно.

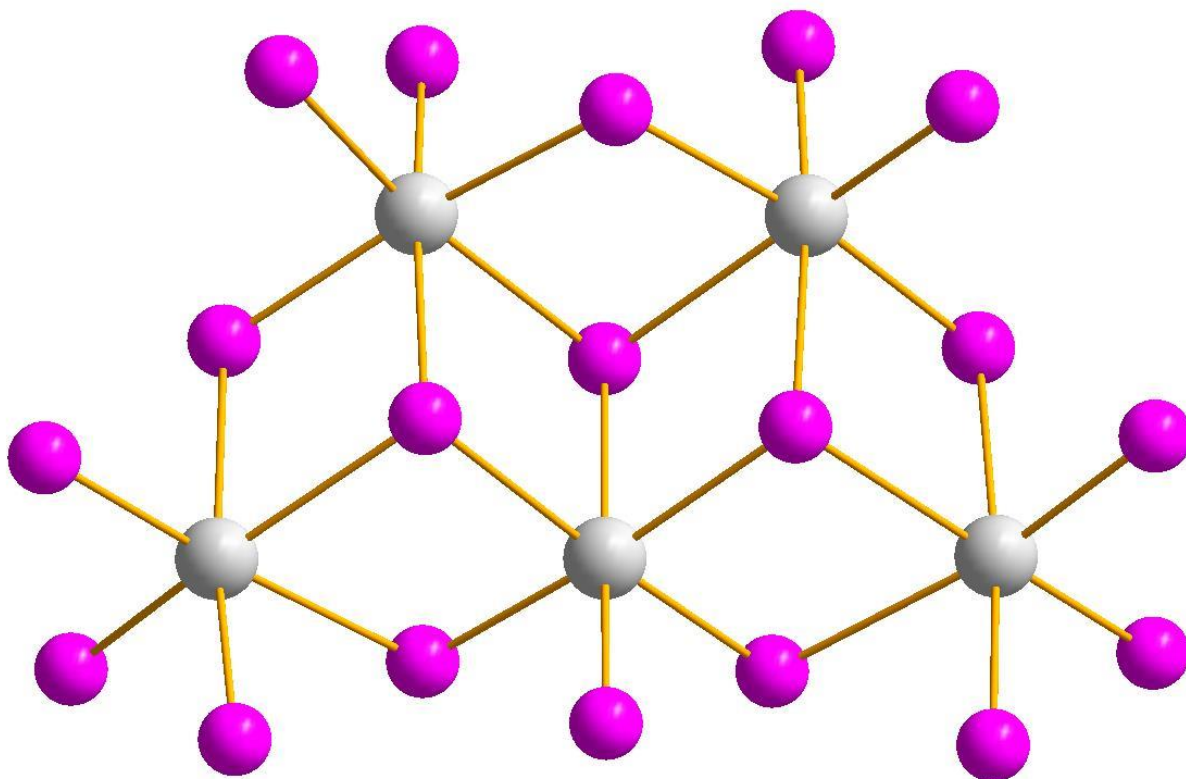


Рис. 9. Структура аниона $[\text{Bi}_5\text{I}_{19}]^{4-}$

2.1.1.5. Гексаядерные анионы

Можно отметить, что известно гораздо больше примеров гексаядерных анионов галогенидных комплексов висмута, чем пентаядерных. На данный момент известно четыре структурных типа, принадлежащих данной группе. Анионы состава $[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ представлены тремя изомерами. Первый – $[\alpha\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ (рис. 10) – встречается наиболее часто в сравнении с остальными. Для данного типа известен один бромовисмутат [68], несколько иодовисмутатов [38.41.54], а также один смешанногалогенидный комплекс [69] состава $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{11}\text{I}_{11}]^{4-}$.

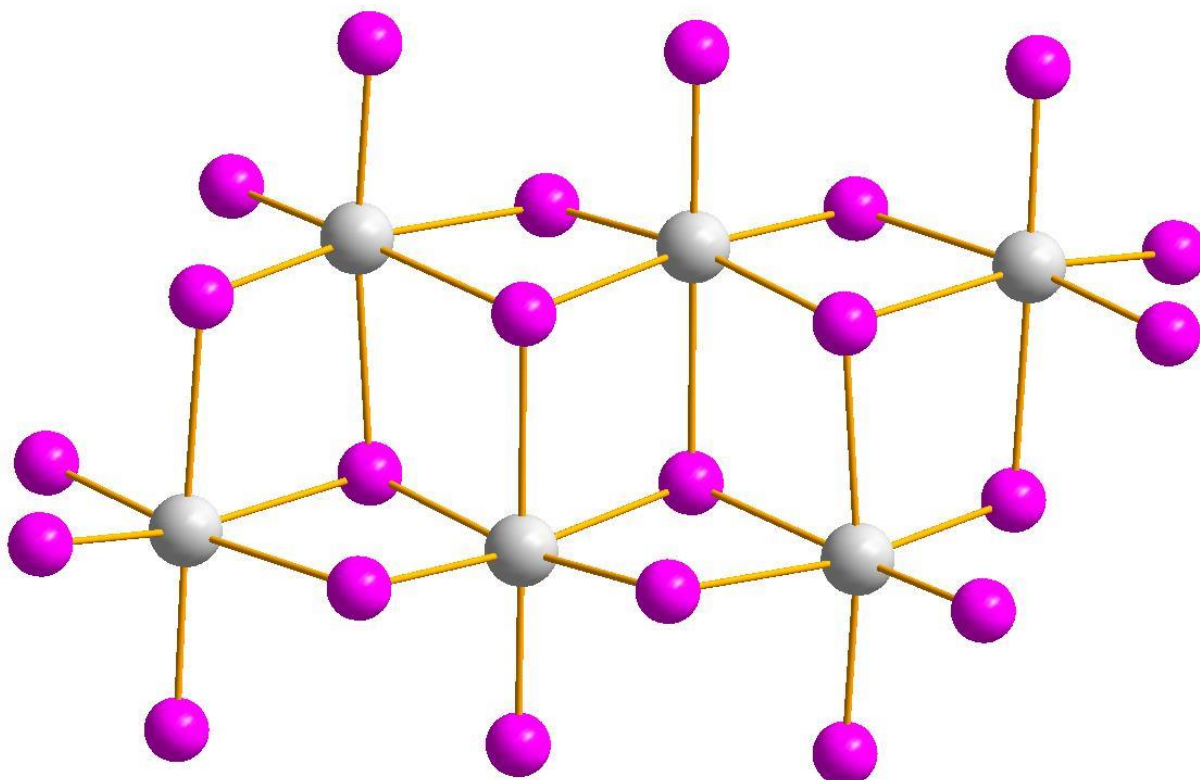


Рис. 10. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$

Анион состава $[\beta\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ был найден в структуре единственного соединения ($X = \text{I}$) [70]. Данный анион может рассматриваться как своеобразная комбинация одного биядерного фрагмента $\{\text{Bi}_2\text{I}_{10}\}$ и двух $\{\text{Bi}_2\text{I}_9\}$ (рис. 11). В структуре аниона присутствуют 12 терминальных атомов иода (2.85-2.89 Å), 6 μ_2 -I (3.08-3.13 Å) и 4 μ_3 -I (3.41-3.49 Å) мостиковых лиганда.

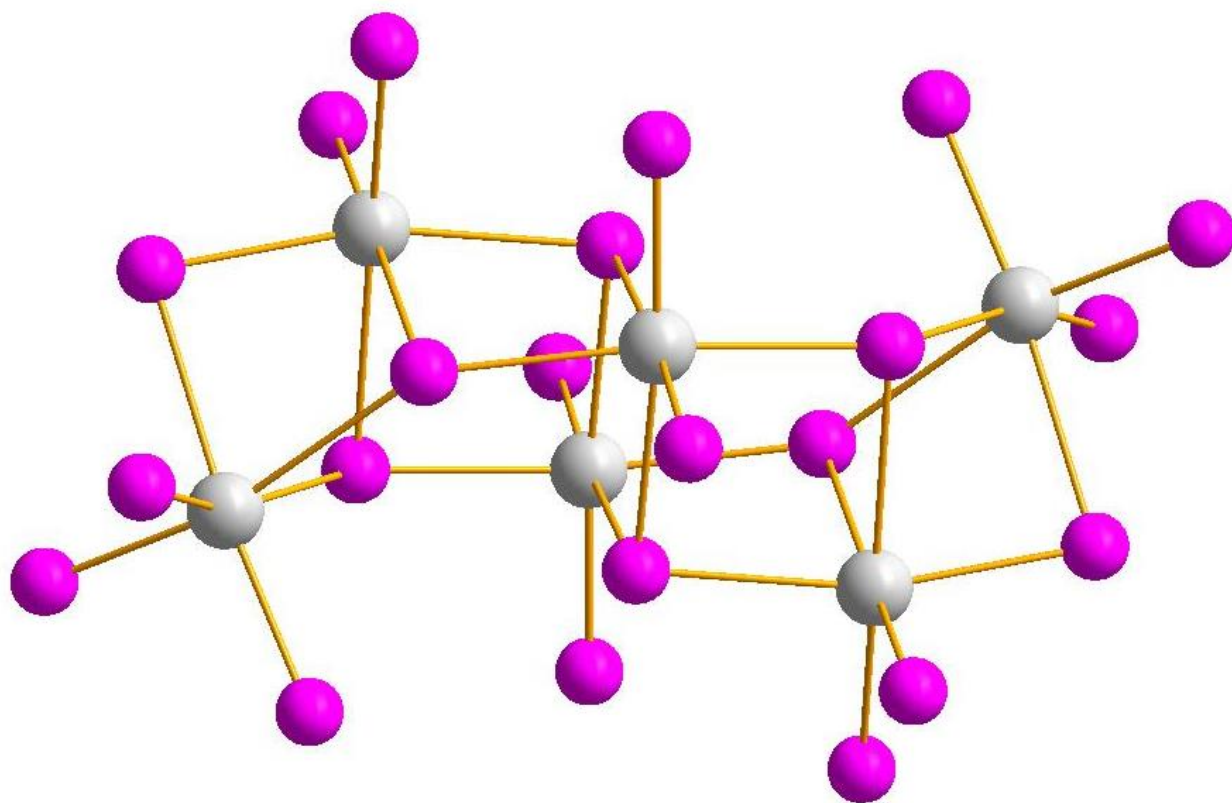


Рис. 11. Структуры анионов $[\beta\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$

Третий изомер $[\gamma\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ может быть представлен как результат конденсации двух фрагментов $\{\text{Bi}_3\text{I}_{14}\}$ [71]. Необычной особенностью данной структуры является наличие μ_4 -мостикового лиганда (рис. 12). Следует отметить, что длина одной из связей $\text{Bi}-\mu_4\text{-I}$ достаточно велика и составляет 3.55 Å.

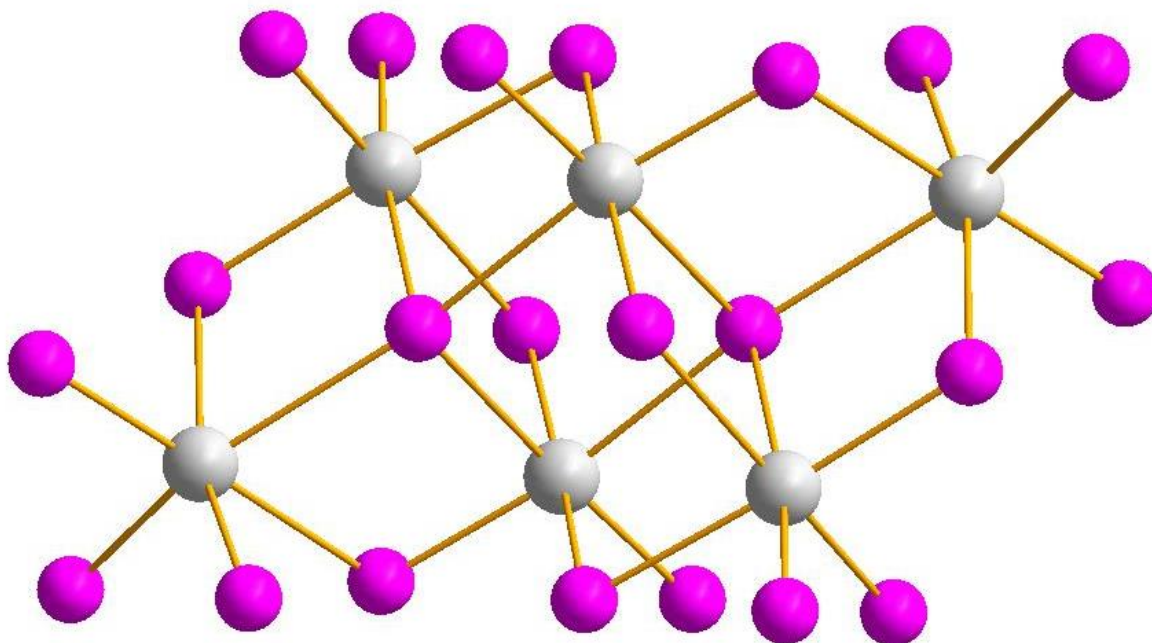


Рис. 12. Структура аниона $[\gamma\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^4$

Анион состава $[\text{Bi}_6\text{X}_{26}]^{4-}$ имеет только один изомер (рис. 13). На данный момент известны хлоридные комплексы висмута с анионами данного строения [62.72] и один смешанногалогенидный комплекс состава $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{24}\text{I}_2]^{8-}$ [73]. Атомы висмута выстроены по параллельным прямым линиям и связаны десятью μ_2 -мостиковыми лигандами.

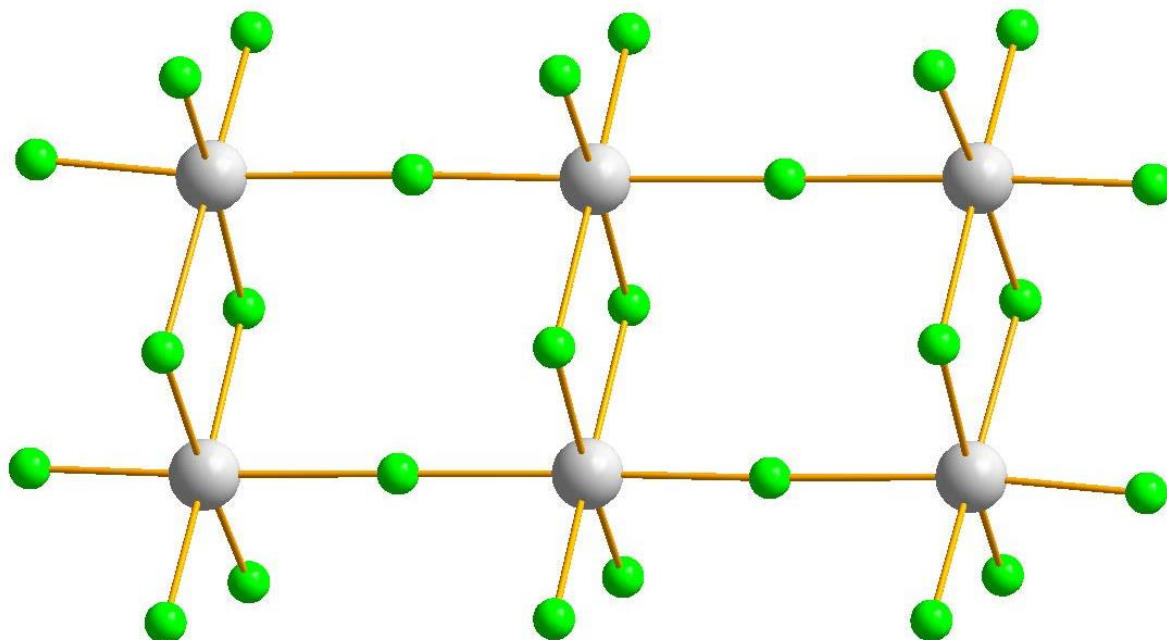


Рис. 13. Структура аниона $[\text{Bi}_6\text{X}_{26}]^{4-}$

2.1.1.6. Гептаядерные анионы

Данный подкласс галогенидных комплексов висмута представлен одним структурным типом, который реализуется только для иодидов. Анион $[\text{Bi}_7\text{X}_{24}]^{3-}$ имеет высокосимметричную структуру (рис. 14), в которой можно выделить два разных типа атомов Bi. Один из Bi находится в центре аниона таким образом, что все лиганды его координационной сферы являются μ_3 -мостиковыми, остальные шесть атомов висмута его окружают, образуя правильный шестиугольник [74]. Со структурной точки зрения данный структурный мотив напоминает так называемые анионы типа Андерсона, широко распространенные для полиоксометаллатов [75].

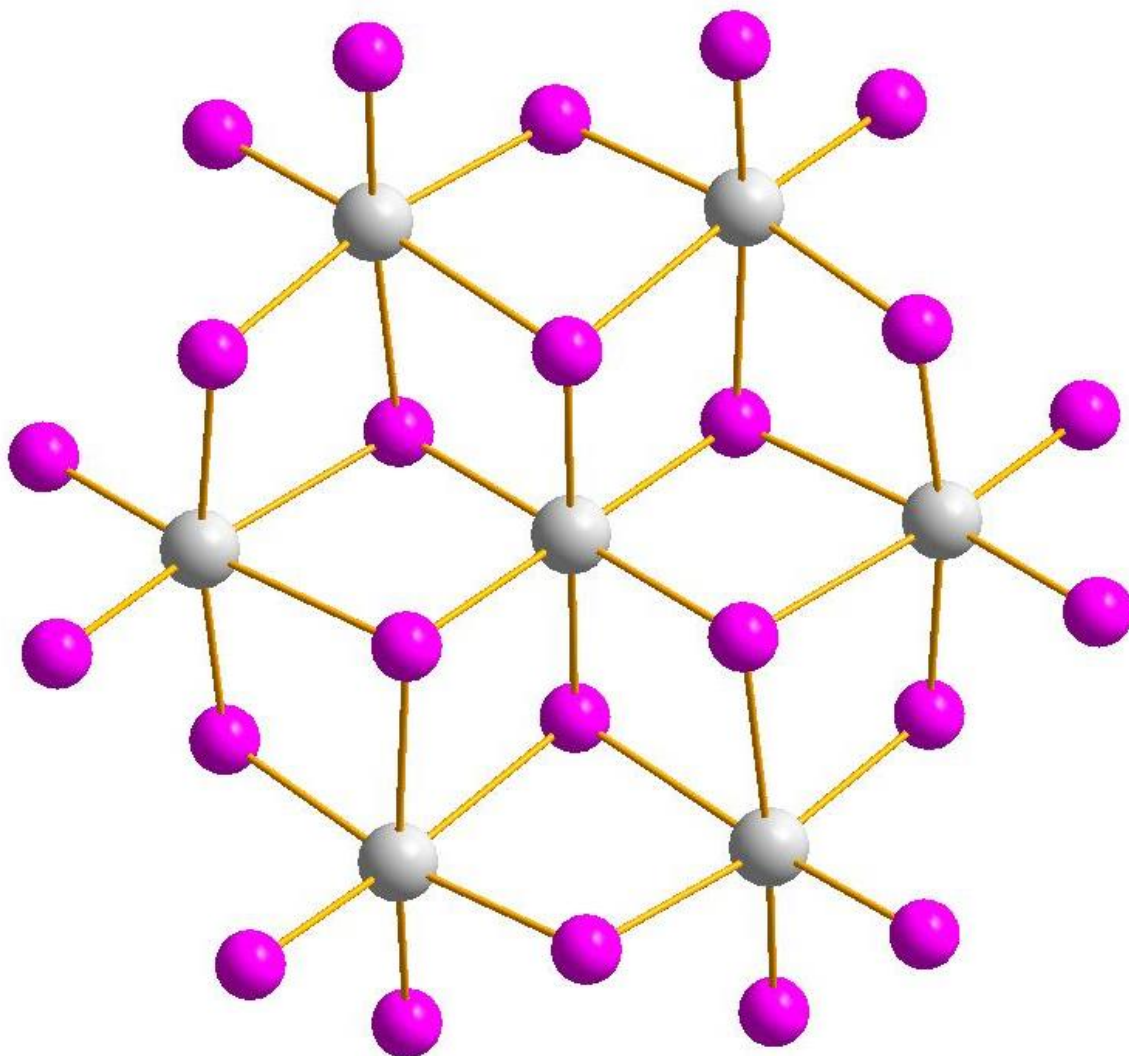


Рис. 14. Структура аниона $[\text{Bi}_7\text{X}_{24}]^{3-}$

2.1.1.7. Октаядерные анионы

Восмиядерные комплексы с анионами состава $[\text{Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$ известны только для $\text{X} = \text{I}$ и имеют два изомера. В первом из них ($[\alpha\text{-Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$) атомы висмута расположены на двух параллельных прямых и связаны между собой μ_2 - и μ_3 -мостиковыми лигандами [76.77] (рис. 15). Расстояния Bi-I схожи с таковыми в анионе $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$.

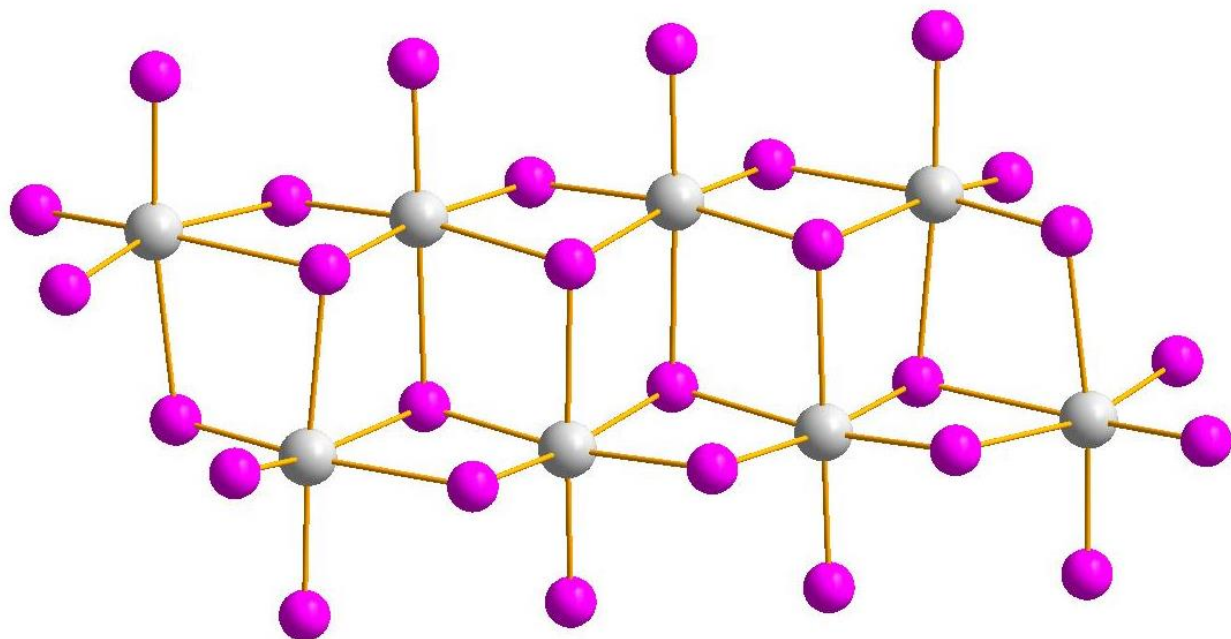


Рис. 15. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$

Второй изомер ($[\beta\text{-Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$) представлен единственным комплексом (тетрабутиламмонийная соль [8]). В структуре данного аниона атомы висмута расположены зигзагообразно (рис. 16), а не лежат на параллельных прямых, как в первом изомере. Длины Bi–I лежат в диапазонах, аналогичных $[\alpha\text{-Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$.

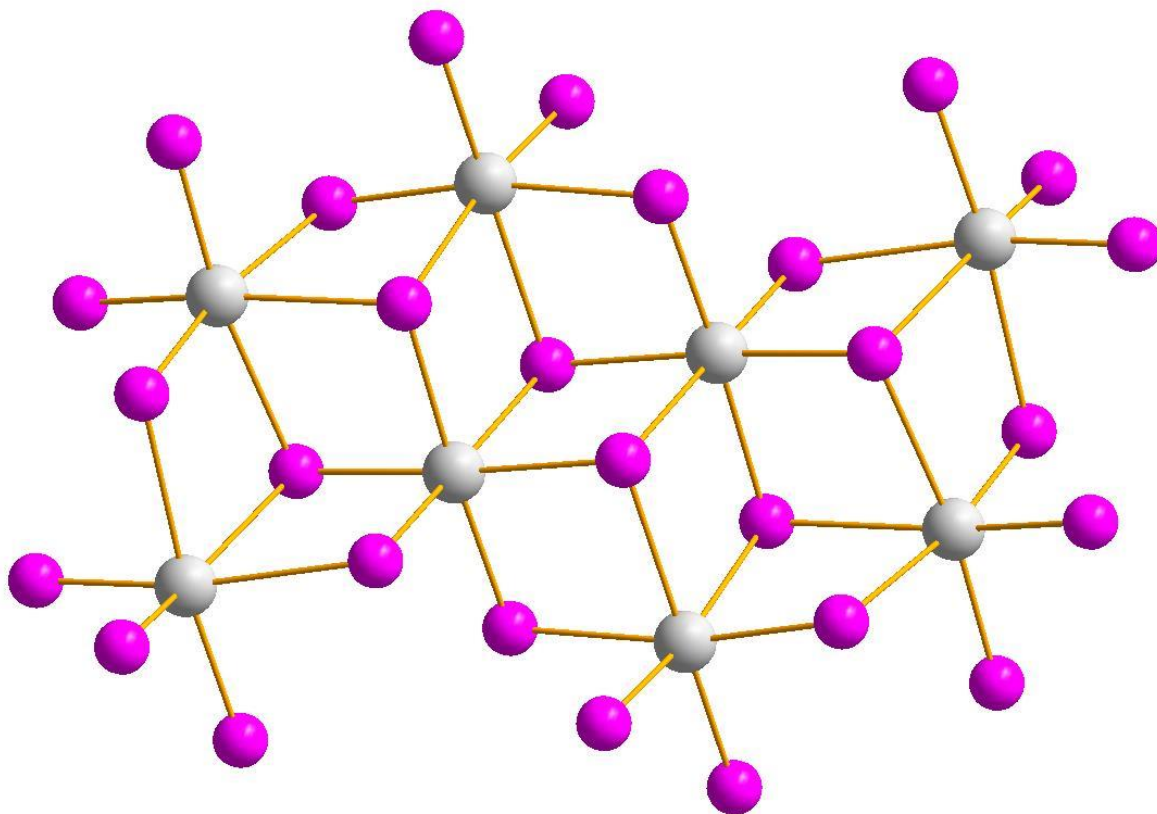


Рис. 16. Структура аниона $[\beta\text{-Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$

Для анионов состава $[\text{Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$ также известны два изомера. В обоих случаях в их структуре можно выделить фрагменты $\{\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}\}$. $[\alpha\text{-Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$ представлен единственным примером (хлоровисмутат) [78]; его строение можно представить следующим образом: тетраядерный $\{\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}\}$ «достраивается» по наиболее длинной диагонали ромба $\{\text{Bi}_4\}$ двумя биядерными фрагментами $\{\text{Bi}_2\text{X}_6\}$; при этом терминальные лиганды становятся μ_2 -мостиковыми (рис. 17).

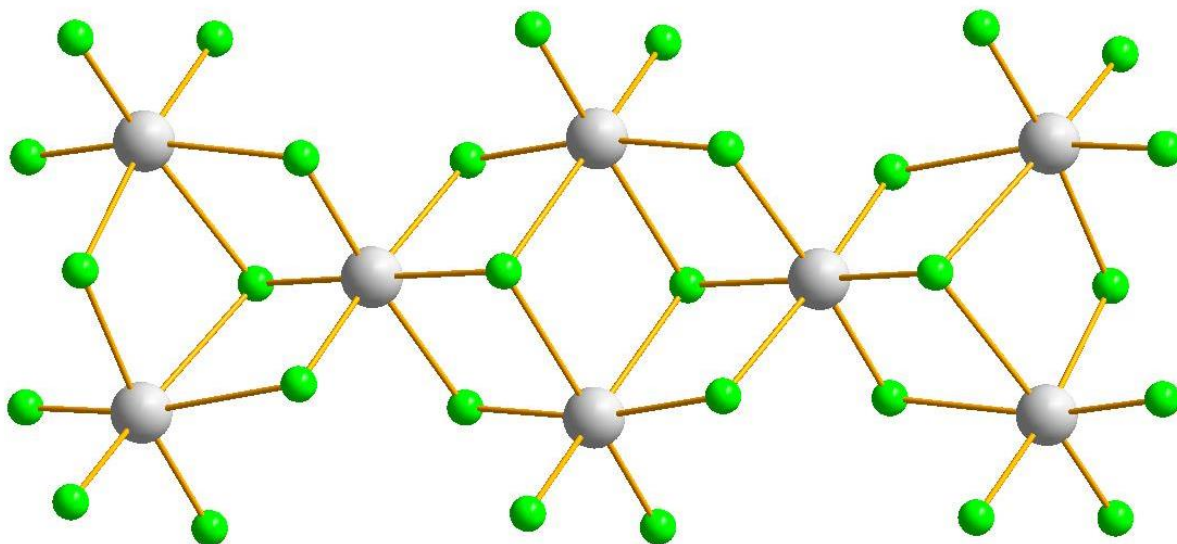


Рис. 17. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$

Второй изомер ($[\beta\text{-Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$) также был структурно охарактеризован лишь один раз ($\text{X} = \text{I}$) [79]. Его можно рассматривать как продукт конденсации двух тетраядерных фрагментов $\{\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}\}$, при которой два терминальных лиганда становятся μ_2 -мостиковыми и образуют общее ребро (рис. 18).

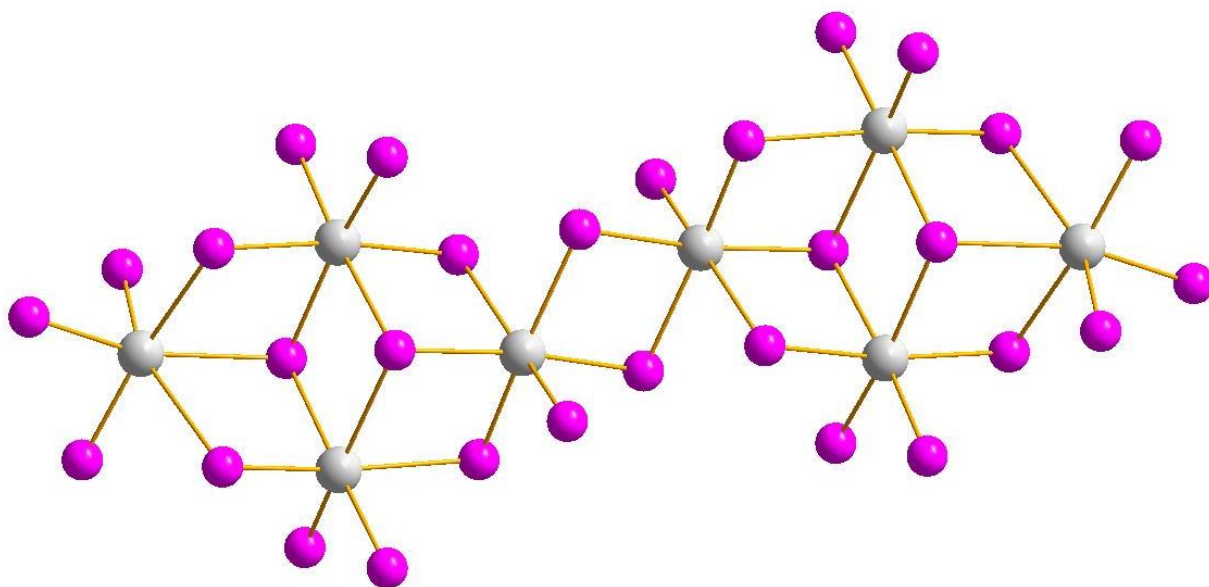


Рис. 18. Структура аниона $[\beta\text{-Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$

2.1.2. Анионы полимерного строения

2.1.2.1. Анионы $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

Существует четыре структурных изомера для анионов с формулой $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$. Во всех случаях октаэдры $\{\text{BiX}_6\}$ связываются через общие вершины, образуя цепочки. Наиболее распространенным изомером (тип А по классификации [21]) является зигзагообразный (рис. 19) [80.81]; комплексы с анионами данного типа были найдены для $X = \text{Cl}$ [82.83], Br [84] и I [85.86], а также для смешанногалогенидных комплексов [87].

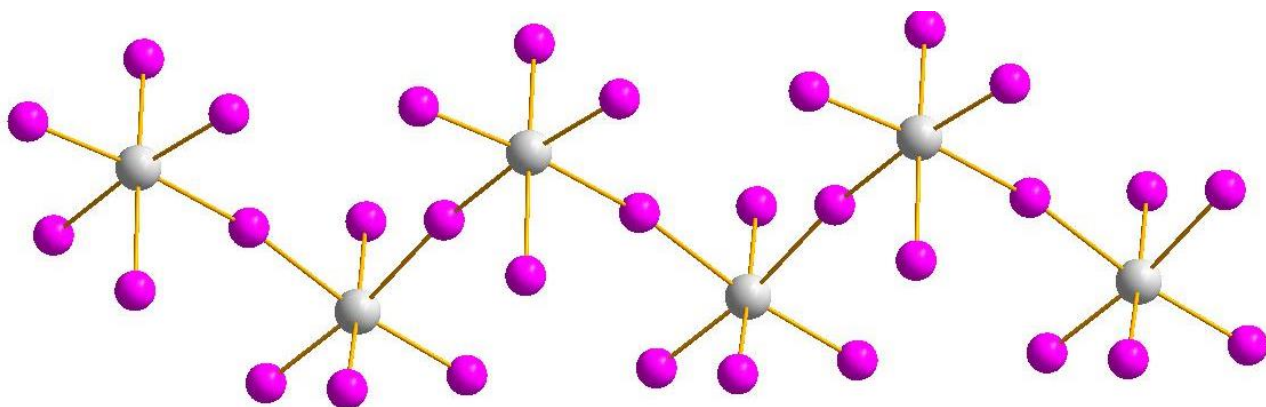


Рис. 19. Структура полимерного аниона $[\alpha\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

Второй изомер галогенидного полимерного аниона имеет схожее строение, однако в данном случае фрагменты, образующие зигзаг, состоят не из одного, а из трех фрагментов $\{\text{BiX}_6\}$ (рис. 20). Данный тип является сравнительно редким и был обнаружен только для хлорвисмутатов [82.88].

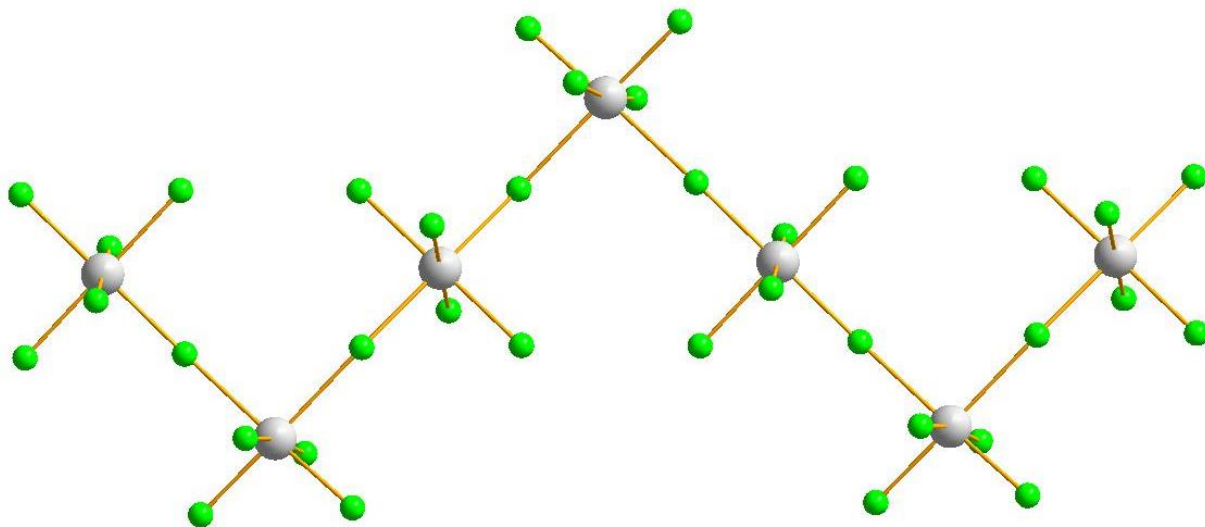


Рис. 20. Структура полимерного аниона $[\beta\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

Третий изомер $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$ отличается линейным строением (рис. 21). Этот тип встречается чаще, чем второй; известны примеры хлоридных [65] и бромидных [89] анионов, а также смешаннолигандных комплексов [90].

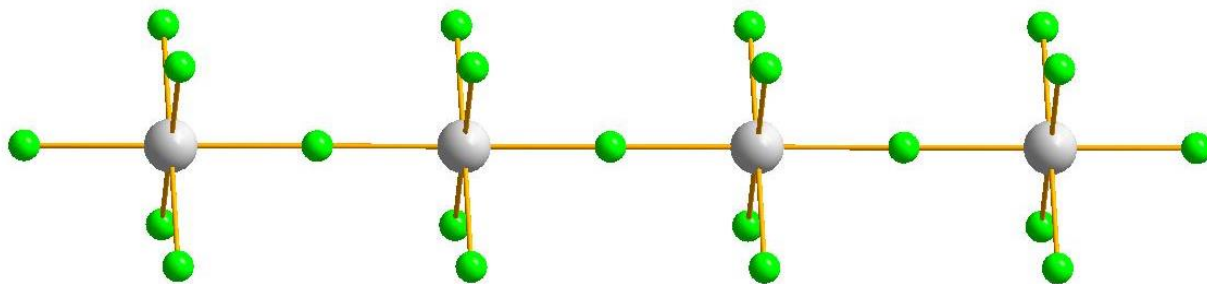


Рис. 21. Структура полимерного аниона $[\gamma\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

Четвертый изомер $[\delta\text{-}\{\text{BiBr}_5\}]^{2-}$ был выделен [91] в составе комплекса, в структуре которого присутствуют также моноядерные анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$. Связывание осуществляется за счет одного аксиального и одного экваториального бромидных лигандов, в результате чего мотив структуры оказывается близким к $[\alpha\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$ (рис. 19). Отличие от $[\alpha\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$ состоит в ориентации фрагментов $\{\text{BiBr}_6\}$, которые образуют не плоскую, а спиралевидную цепочку (рис. 22).

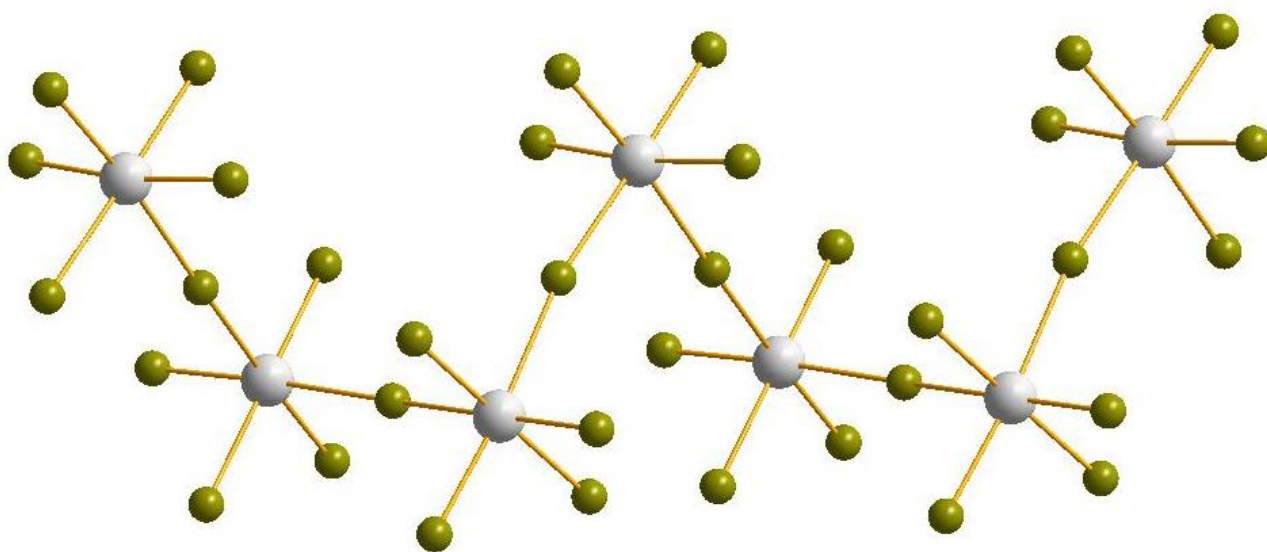


Рис. 22. Структура полимерного аниона $[\delta\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

2.1.2.2. Анионы $[\{\text{Bi}_2\text{X}_9\}_n]^{3n-}$

Полимерные галогенвисмутаты(III) с составом анионной части $[\{\text{Bi}_2\text{X}_9\}_n]^{3n-}$ встречаются преимущественно среди хлоридных комплексов [92.93]. Бромиды и иодиды с анионами аналогичного строения известны только для комплексных соединений, где в качестве противоиона выступает атом цезия [94]. Данный мотив можно

представить как результат сдвигания полимерных анионов $[\alpha\text{-}\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$ зигзагообразного строения (рис. 23).

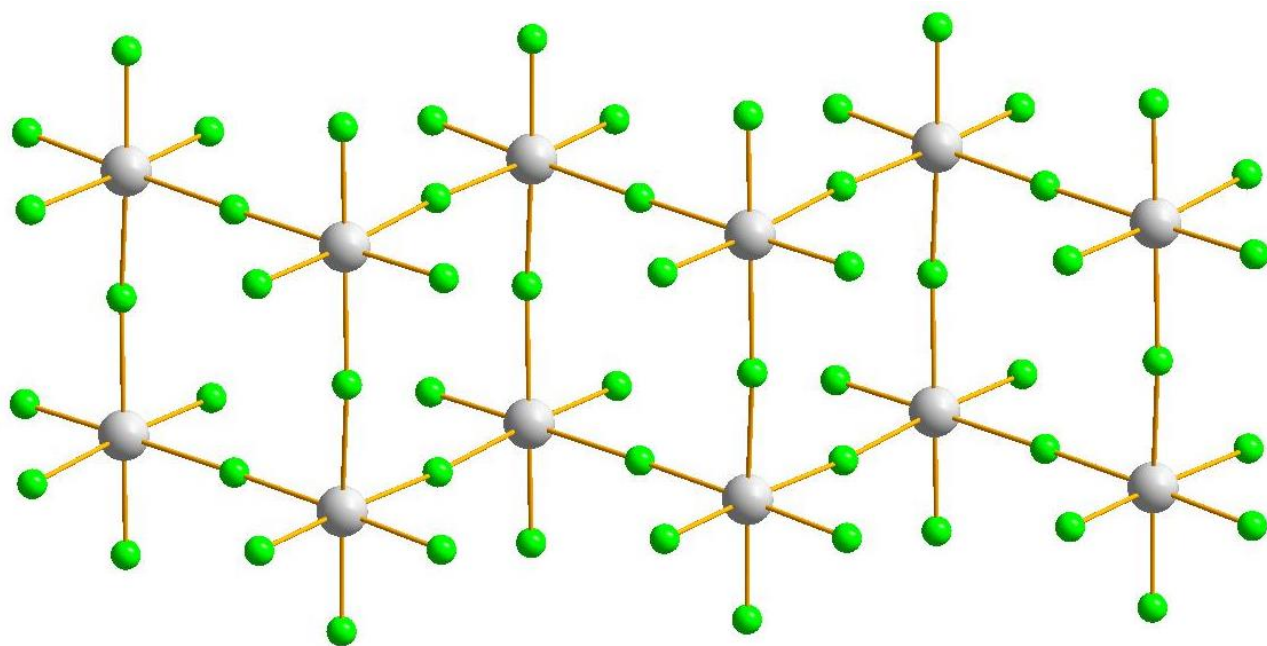


Рис. 23. Структура полимерного аниона $[\{\text{Bi}_2\text{X}_9\}_n]^{3n-}$

2.1.2.3. Анионы $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$

Полимерные анионы галогенидных комплексов висмута состава $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$ имеют три структурных изомера. Первый изомер более распространен; согласно данным CCDC известно более 30 структур для хлоридных [95–97], бромидных [84] и иодидных комплексов [86.98.99]. В данном анионе атомы висмута связаны между собой двумя μ_2 -мостиковыми лигандами и образуют полимерную цепь (рис. 24).

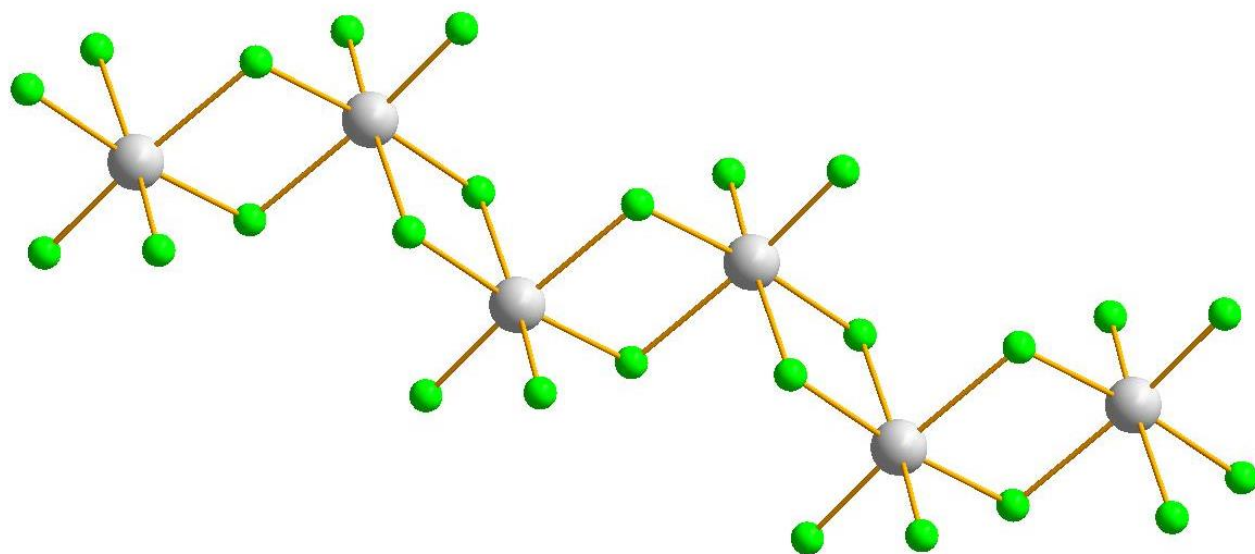


Рис. 24. Структура полимерного аниона $[\alpha\text{-}\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$

Второй изомер отличается от первого взаимным расположением атомов висмута в бесконечной цепи. В первом случае атомы висмута расположены на двух параллельных прямых, а во втором случае образуют бесконечную спираль (рис. 25). Комплексы с анионом полимерного строения второго типа встречаются весьма редко и известны только для хлоридов [100].

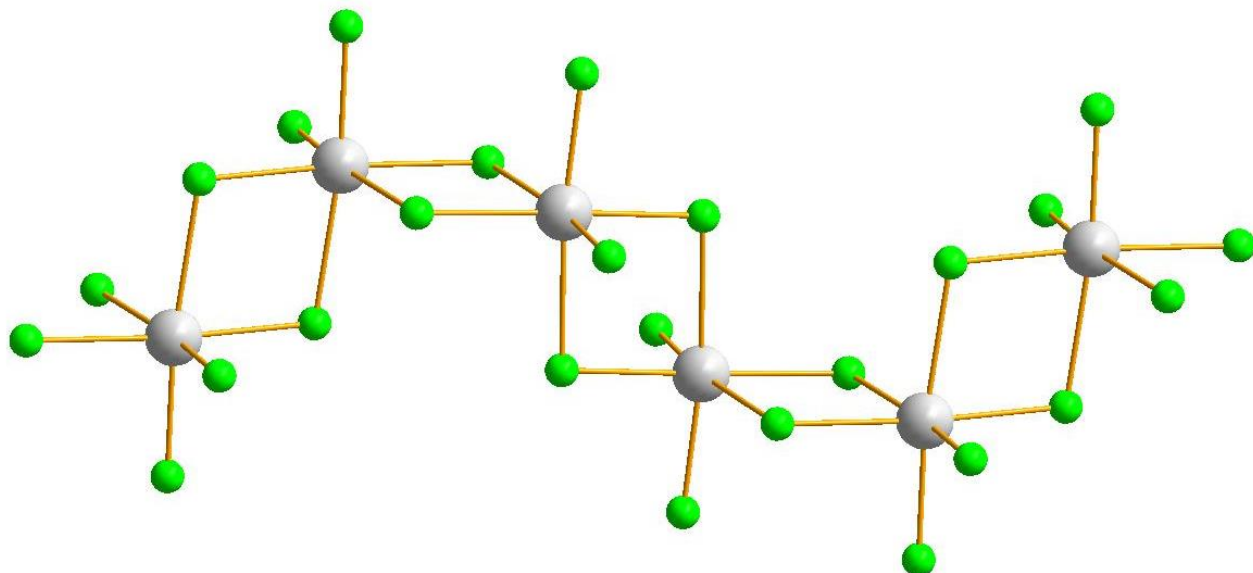


Рис. 25. Структура полимерного аниона $[\beta-\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$

Третий изомер был получен лишь для $X = \text{I}$. Анион $[\gamma-\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$ был описан сравнительно недавно [101]; в данном случае фрагменты $\{\text{Bi}_2\text{X}_{10}\}$ соединяются между собой двумя терминальными лигандами, образуя за счет взаимной ориентации лево- либо правозакрученную спираль (рис. 26). В структуре присутствуют специфические слабые супрамолекулярные контакты $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.97 Å) между иодидными лигандами фрагментов $\{\text{BiI}_6\}$.

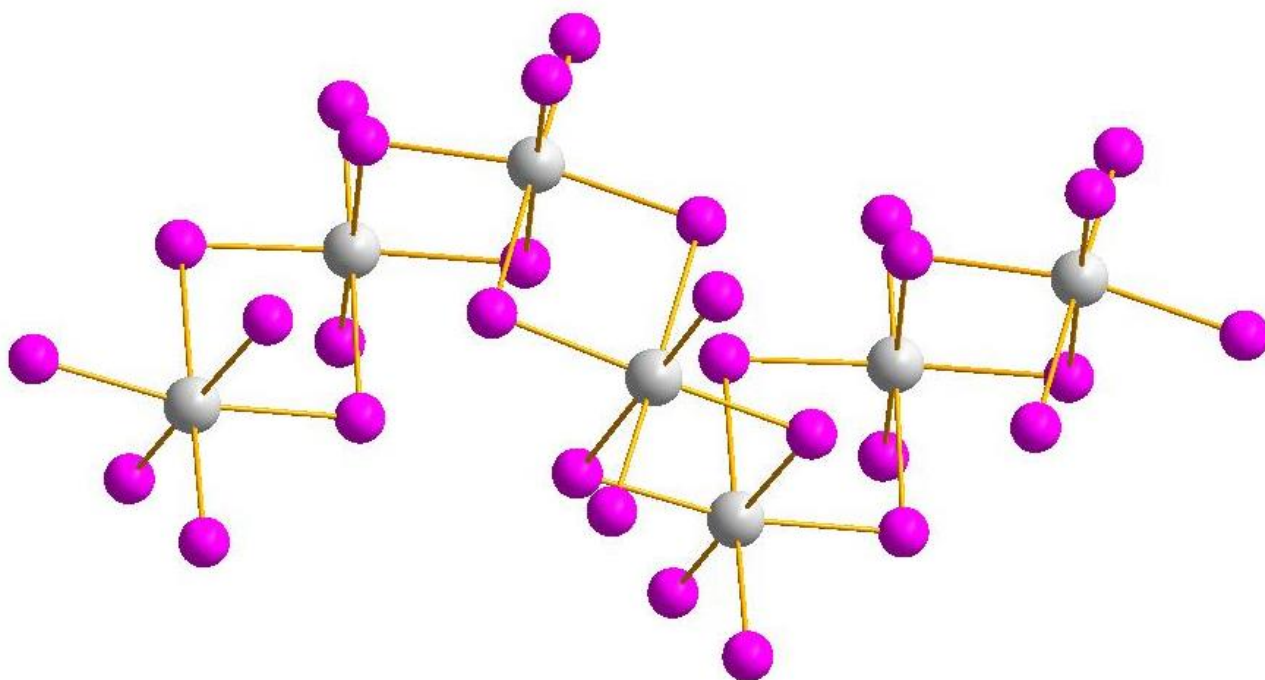


Рис. 26. Структура полимерного аниона $[\gamma\text{-}\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$

2.1.2.4. Анионы $[\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$

Хотя нижеперечисленные анионы также могут быть описаны как $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$, нами выделяется отдельный подкласс $[\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$. Отличие состоит в типе связывания: во всех вышеперечисленных изомерах $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$ оно осуществляется только за счет двух пар μ_2 -мостиковых лигандов на один атом Bi, в то время как в $[\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$ мотивы образующихся цепочек иные.

Галогенидные комплексы с полимерными анионами состава $[\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$ имеют два изомера. Первый изомер $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$ в литературе описан лишь один раз [102]. Данный анион можно представить как две полимерные цепочки $\{\text{BiX}_5\}$ линейного строения, объединяемые за счет обобществления двух лигандов на один атом висмута. С другой стороны, данный комплекс можно рассматривать как результат полимеризации биядерных фрагментов $\{\text{Bi}_2\text{X}_{10}\}$ (рис. 27). Атомы висмута в данной структуре расположены на двух параллельных прямых.

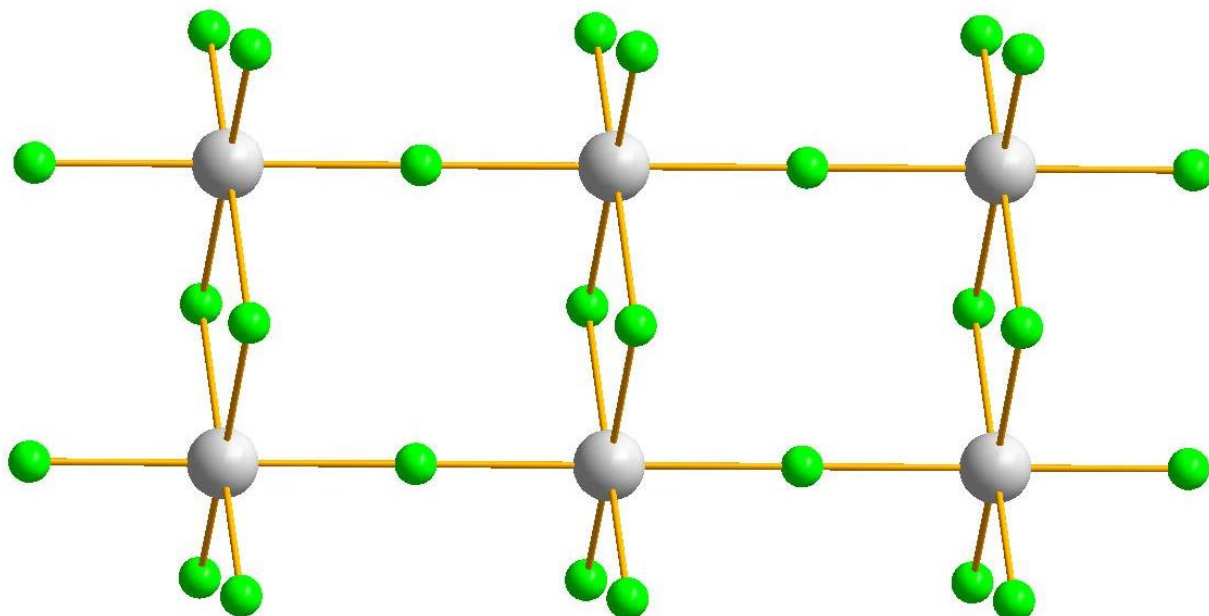


Рис. 27. Структура полимерного аниона $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$

Второй изомер имеет принципиально иное строение полимерной цепочки. В данном анионе фрагменты $\{\text{Bi}_2\text{X}_9\}$ объединены между собой одним мостиковым галогенидным лигандом и образуют зигзагообразную полимерную цепь (рис. 28). В литературе описаны два изоструктурных комплекса с анионами данного типа [99]; в качестве противоиона выступают комплексные анионы состава $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$, где $\text{M} = \text{Co}$ или Fe .

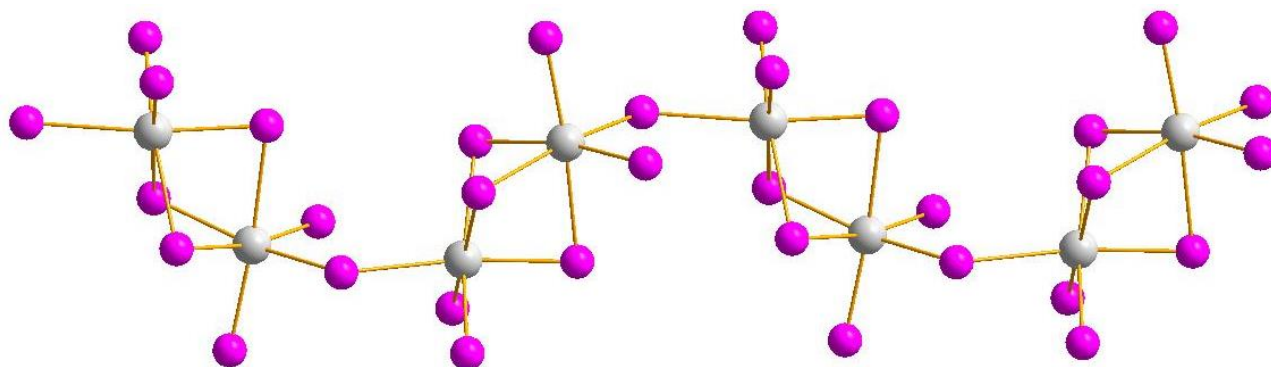


Рис. 28. Структура полимерного аниона $[\beta\text{-}\{\text{Bi}_2\text{X}_8\}_n]^{2n-}$

2.1.2.5. Анионы $[\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$

Анионы состава $[\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$ имеют два изомера. В обоих случаях это одномерные полимеры, состоящие из тетраядерных фрагментов $\{\text{Bi}_4\text{X}_{16}\}$, которые соединены между собой двумя мостиковыми лигандами и отличаются методом соединения этих

блоков в цепочки. Первый изомер $[\alpha-\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$ имеет линейное строение (рис. 29), структура полимера лежит в одной плоскости [55].

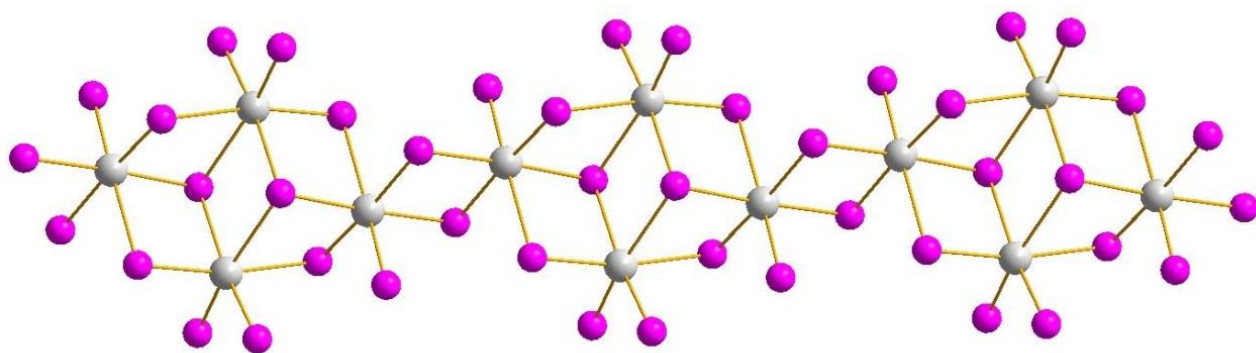


Рис. 29. Структура полимерного аниона $[\alpha-\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$

Второй изомер $[\beta-\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$ отличается иным взаимным расположением фрагментов $\{\text{Bi}_4\text{X}_{16}\}$. Структура аниона в данном случае не является плоской (рис. 30), а образует «ступени» [77].

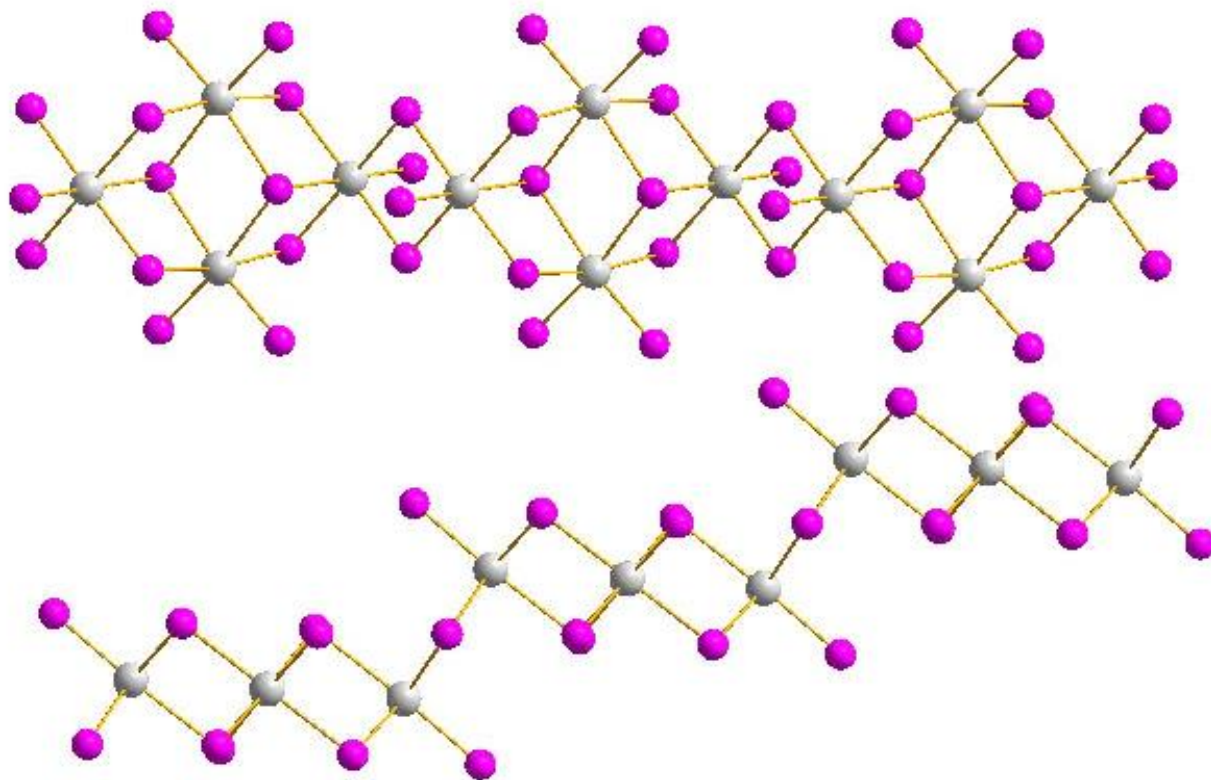


Рис. 30. Структура полимерного аниона $[\beta-\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]^{2n-}$

2.1.2.6. Анионы $[\{\text{Bi}_6\text{X}_{22}\}_n]^{4n-}$

Полимерные анионы галогенидных комплексов висмута состава $[\{\text{Bi}_6\text{X}_{22}\}_n]^{4n-}$ имеют только один структурный изомер и достаточно необычное строение. Структуру можно представить как своеобразный гибрид, состоящий из двух видов мономеров: тетраядерного $\{\text{Bi}_4\text{X}_{16}\}$ и биядерного фрагментов $\{\text{Bi}_2\text{X}_{10}\}$, которые чередуются между собой и связаны двумя мостиковыми лигандами (рис. 31). В литературе описано несколько примеров комплексов с анионами данного строения [54.77].

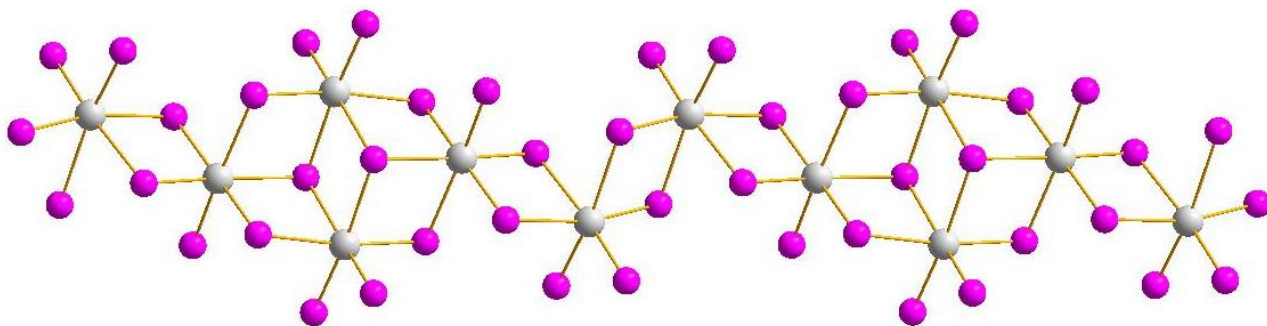


Рис. 31. Структура полимерного аниона $[\{\text{Bi}_6\text{X}_{22}\}_n]^{4n-}$

2.1.2.7. Анионы $[\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{2n-}$

Комплекс, содержащий анион $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{2n-}$, был получен при взаимодействии BiI_3 , AI (A = катион щелочного металла) в присутствии краун-эфира [103]. Данный анион можно представить как полимер, состоящий из двух типов мономеров: фрагменты $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$ чередуются с биядерными $\{\text{Bi}_2\text{I}_9\}$. Структура аниона не является плоской из-за взаимной ориентации мономеров в пространстве (рис. 32). Расстояния Bi-I варьируются в весьма широких пределах (2.82-2.88; 3.05-3.13 и 3.03-3.44 Å для $\text{Bi-I}_{\text{терм}}$, $\text{Bi-}\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi-}\mu_3\text{-I}$, соответственно). Расстояние между терминальными иодидными лигандами соседних полимерных цепочек составляет 3.88 Å.

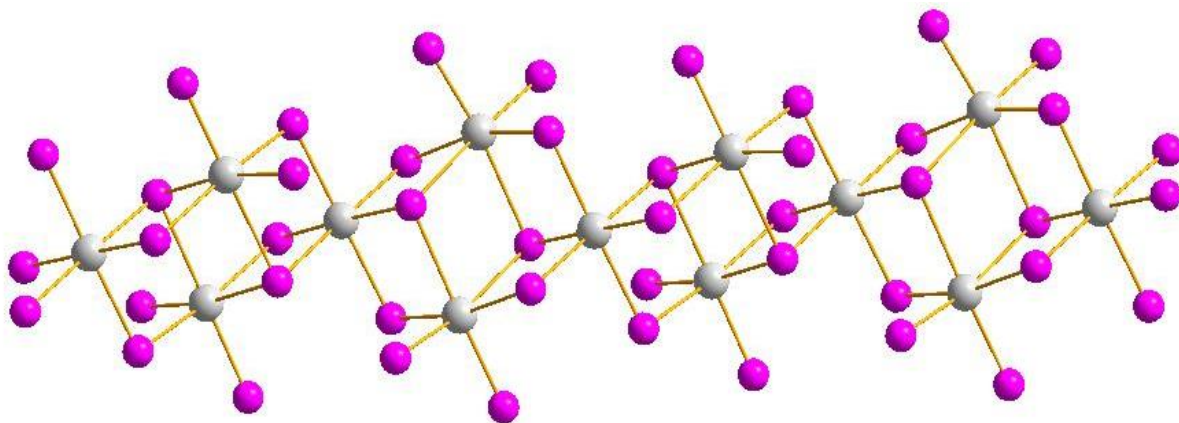


Рис. 32. Структура полимерного аниона $[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{2n-}$

2.1.2.8. Анионы $[\{\text{Bi}_8\text{Cl}_{28}\}_n]^{4n-}$

Хлоровисмутатный анионный комплекс, состава $[\{\text{Bi}_8\text{Cl}_{28}\}_n]^{4n-}$ представляющий собой единственный изомер данного типа, был охарактеризован менее четырёх лет назад [104]. Данный анион можно представить как результат попеременного чередования двух неэквивалентных тетраэдерных фрагментов $\{\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}\}$, которые соединены между собой одним μ_2 - и одним μ_3 -мостиковыми лигандами. Таким образом, строго говоря, мономером является восьмиядерный фрагмент $\{\text{Bi}_8\text{Cl}_{28}\}$. Образующаяся структура является плоской (рис. 33); необычной особенностью является значительное удлинение некоторых связей $\text{Bi}-\mu_3\text{-Cl}$ до 3.17 Å.

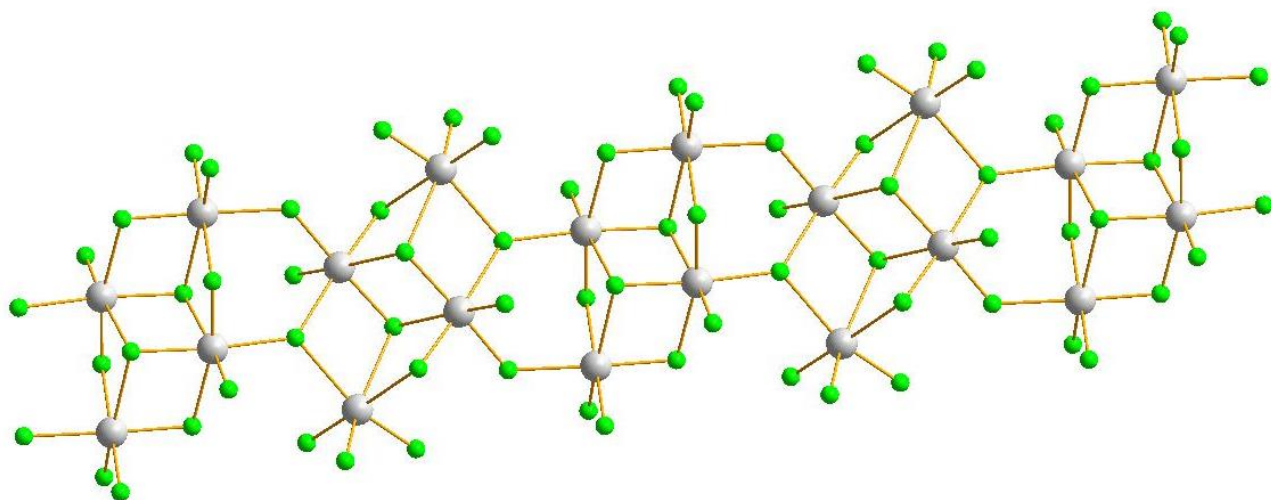


Рис. 33. Структура аниона $[\{\text{Bi}_8\text{Cl}_{28}\}_n]^{4n-}$

2.1.2.9. Двухмерные анионы $[\{\text{BiX}_4\}_n]^{n-}$

На данный момент в литературе описан лишь один двумерный полимерный галогенидный комплекс висмута [105]. Анион представляет собой слоистую двумерную структуру, где мостиковые лиганды галогена разупорядочены по двум позициям (рис. 34). Согласно уточнению, атомы висмута занимают 2/3 позиций, то есть в данном анионе существуют случайно распределенные вакансии атома висмута.

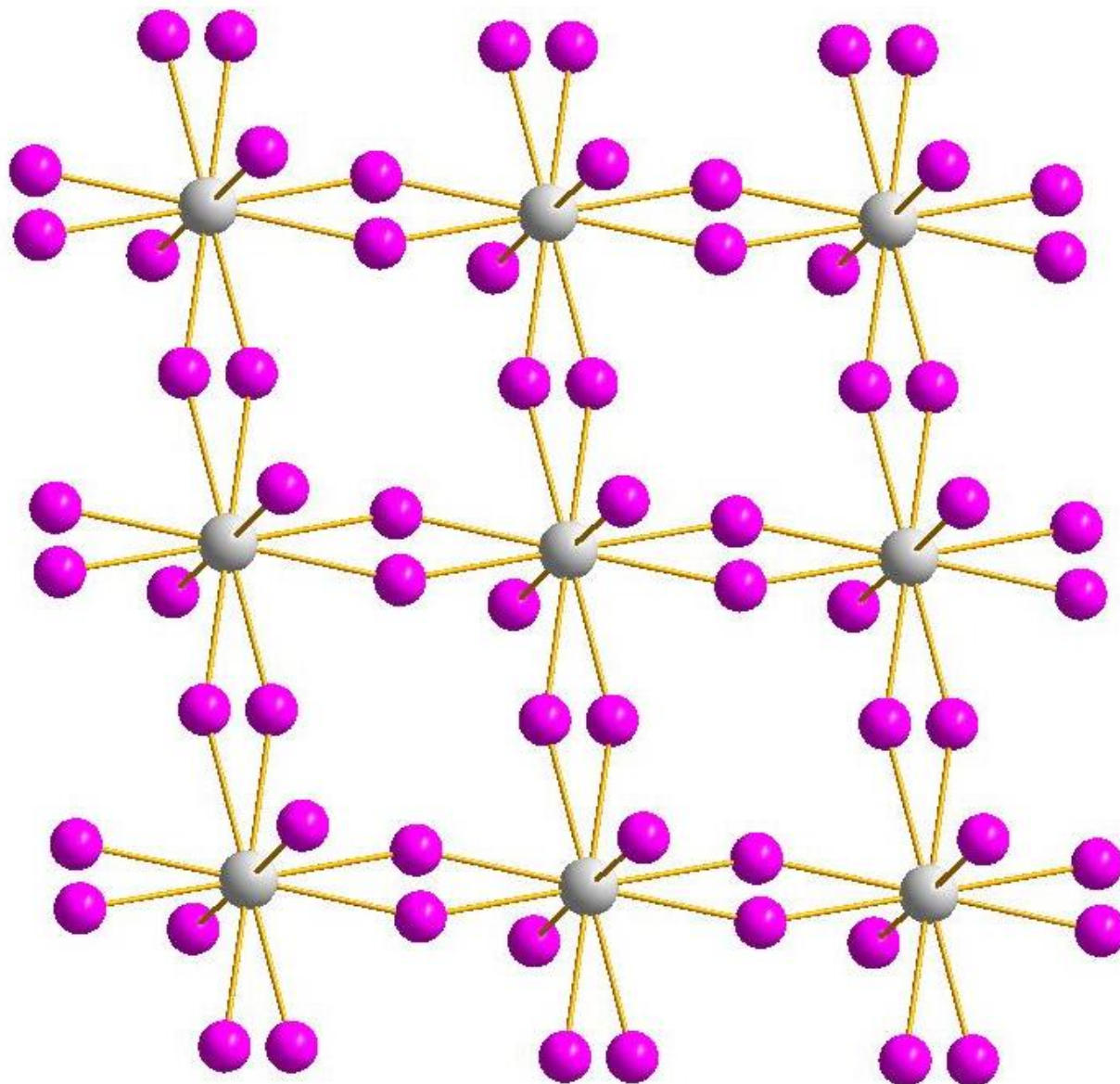


Рис. 34. Структура полимерного двухмерного аниона $[\{Bi_{2/3}X_4\}_n]^{n-}$, где мостиковые атомы иода разупорядочены по двум позициям

2.2. Структурное разнообразие галогенидных комплексов теллура(IV)

В отличие от галогенвисмутатов(III), галогентеллулаты(IV) демонстрируют заметно меньшее структурное разнообразие. Наиболее характерным является образование мооядерных дискретных (как правило, октаэдрических) комплексов. Анионы с числом атомов Te, превышающим 4, описаны не были. Также известно очень небольшое число галогенидных комплексов теллура с анионами полимерного строения. Ниже рассматриваются известные на данный момент структурные типы.

2.2.1. Анионы дискретного строения

2.2.1.1. Мооядерные анионы

Как уже упоминалось выше, для галогенидных комплексов теллура наиболее характерны комплексы с мооядерными анионами. Возможно образование аниона $[\text{TeX}_5]^-$, имеющего строение квадратной пирамиды (рис. 35) либо аниона $[\text{TeX}_6]^{2-}$ имеющего октаэдрическую геометрию (рис. 35). Комплексы первого типа немногочисленны [106–109].

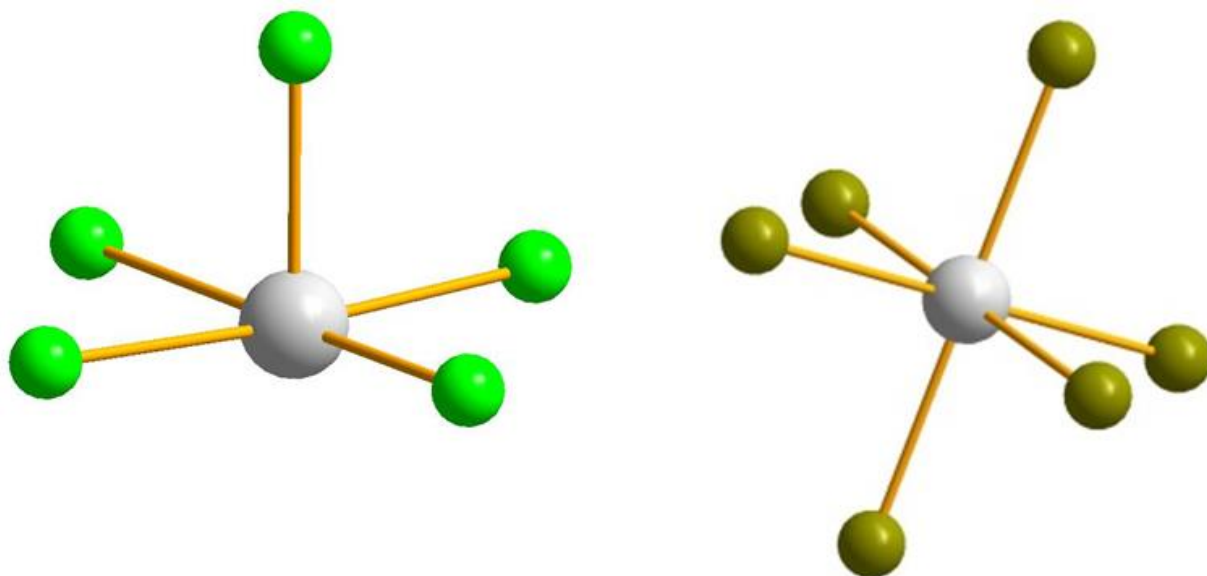


Рис. 35. Структуры анионов $[\text{TeX}_5]^-$ (слева) и $[\text{TeX}_6]^{2-}$ (справа)

Большинство описанных на сегодняшний день галогентеллулатов(IV) содержит анион состава $[\text{TeX}_6]^{2-}$ (рис. 35). Известно большое число хлоридных [110–115], бромидных [116–121] и иодидных [122–126] комплексов данного типа. Сравнительно недавно были опубликованы структурные данные для смешанногалогенидных мооядерных комплексов теллура состава $[\text{TeBr}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ [127].

2.2.1.2. Биядерные анионы

Галогенидные комплексы теллура с анионами биядерного строения встречаются нечасто. Тем не менее, они были описаны для хлоро- [128.129], бром- [130.131] и иодотеллуратов(IV) [132.133]. Во всех случаях они принадлежат типу $[\text{Te}_2\text{X}_{10}]^{2-}$, где фрагменты $\{\text{TeBr}_6\}$ связаны между собой двумя μ_2 -мостиковыми лигандами (рис. 36). Кратчайшими являются расстояния $\text{Te}-\text{X}_{\text{экв}}$ (2.33-2.47, 2.52-2.66 и 2.78-2.91 Å для Cl, Br и I соответственно), связи $\text{Te}-\text{X}_{\text{акс}}$ обычно несколько длиннее (2.47-2.51, 2.65-2.71 и 3.91-3.96 Å). Как и в биядерных комплексах $\text{Vi}(\text{III})$, связи $\text{Te}-\mu_2-\text{X}$ являются самыми длинными (2.61-3.07, 2.88-3.09 и 3.02-3.28 Å, соответственно).

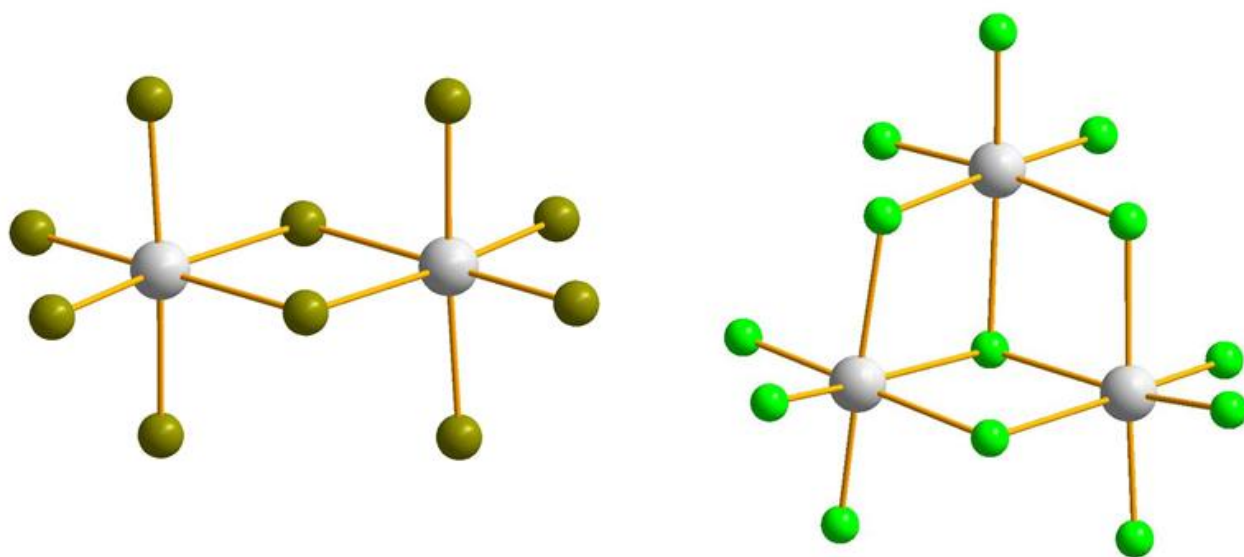


Рис. 36. Структуры анионов $[\text{Te}_2\text{X}_{10}]^{2-}$ (слева) и $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]^-$ (справа)

2.2.1.3. Трехядерные анионы

Известно лишь несколько примеров соединений с трехядерными анионами. Первый пример был описан около 40 лет назад [134], последующие – в середине 1990х годов [135.136]. Все они принадлежат к одному структурному типу – $[\text{Te}_3\text{X}_{13}]^-$; известны лишь хлоридные комплексы. В структуре данного аниона присутствуют 9 терминальных, 2 μ_2 -мостиковых и 1 μ_3 -мостиковый галогенидные лиганды (рис. 36). Расстояния $\text{Vi}-\text{Cl}_{\text{терм}}$, $\text{Vi}-\mu_2-\text{Cl}$ и $\text{Vi}-\mu_3-\text{Cl}$ составляют 2.32-2.35, 2.78-2.88 и 2.91-2.99 Å соответственно.

2.2.1.4. Тетраядерные анионы

Единственный пример тетраядерного аниона теллура был представлен в 2009 году [137]. Данный анион имеет состав $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$, в котором атомы висмута расположены в вершинах прямоугольника со сторонами 4.58 и 6.05 Å. Расстояния между атомами теллура и I соседнего тетраядерного фрагмента равны 3.90 Å. В структуре данного аниона также наблюдаются контакты между атомами галогена соседних тетраядерных фрагментов; расстояние $\text{I}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_{\text{терм}}^*$ составляет 3.91 Å. Всё это позволяет рассматривать структура данного аниона как псевдодвухмерную (рис. 37).

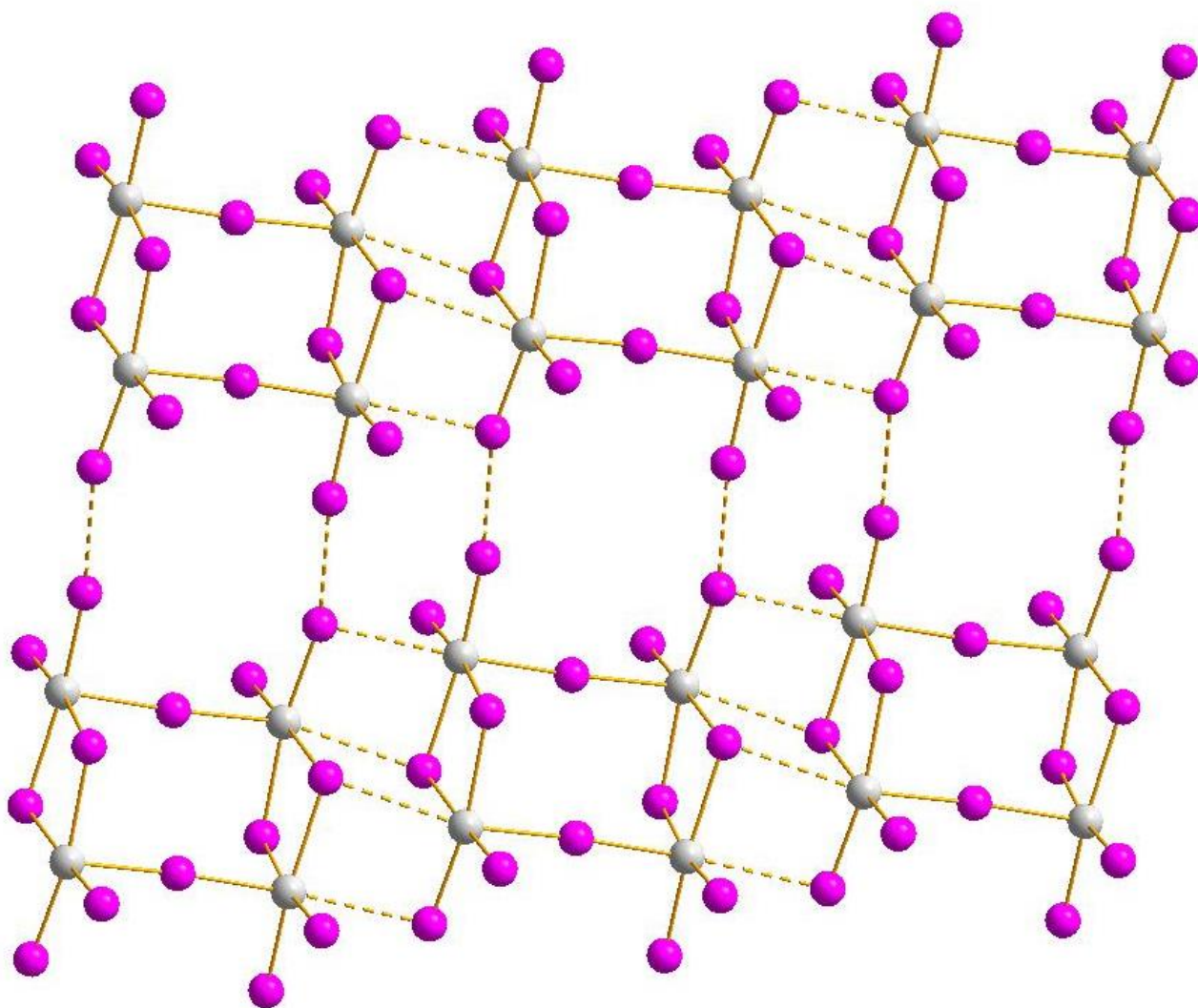


Рис. 37. Структура аниона $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$

2.2.2. Анионы полимерного строения

По сравнению с галогенидными комплексами висмута, полимерные галогентеллулаты(IV) встречаются крайне редко. Известно лишь два структурных типа; интересно, что оба они были описаны только для хлоротеллулатов. Первый полимер – $[\{\text{Te}_2\text{Cl}_9\}_n]^{n-}$ состоит из фрагментов $\{\text{Te}_2\text{Cl}_{10}\}$, которые связаны между собой мостиковым галогенидным лигандом в бесконечные полимерные цепи зигзагообразного строения (рис. 38) [138].

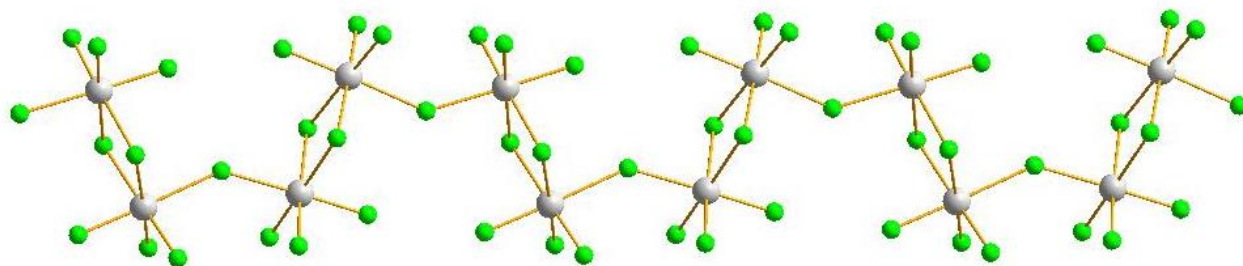


Рис. 38. Строение аниона $[\{\text{Te}_2\text{Cl}_9\}_n]^{n-}$

Второй тип имеет состав $[\{\text{TeCl}_5\}_n]^{n-}$ [139]. В данном анионе октаэдры $\{\text{TeCl}_6\}$ связаны между собой μ_2 -мостиковыми галогенидными лигандами и образуют спираль, структурно схожую с $[\{\delta\text{-BiX}_5\}]^{2n-}$ (рис. 39).

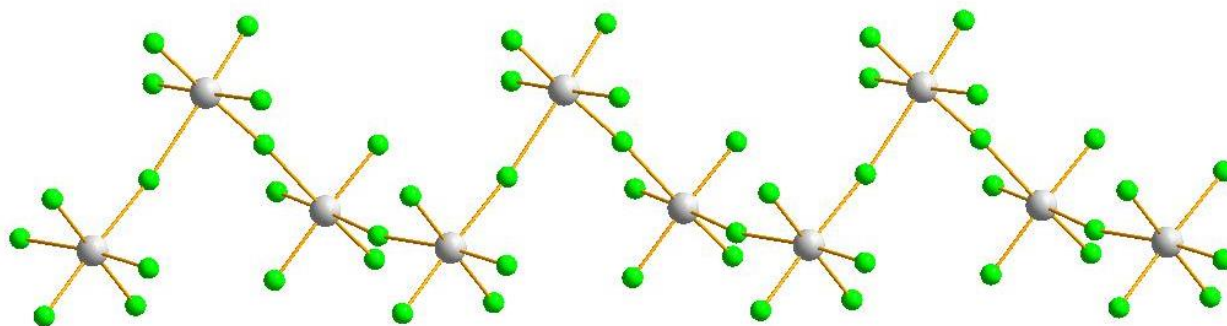


Рис. 39. Строение аниона $[\{\text{TeCl}_5\}_n]^{n-}$

2.2.3. Полигалогенид-галогенметаллатные комплексы теллура(IV)

В литературе описаны единичные примеры галогентеллулатов(IV), содержащих в структуре супрамолекулярно связанные полигалогенидные фрагменты. Так, более двадцати лет назад был получен полибromo-хлоротеллулат(IV) состава $[\{\{\text{Te}_2\text{Cl}_{10}(\text{Br}_2)\}_n\}]^{2n-}$. В данном соединении биядерные фрагменты $\{\text{Te}_2\text{Cl}_{10}\}$ связаны между собой мостиковыми фрагментами $\{\text{Br}_2\}$ (образуется галогенная связь). (рис. 40). Расстояния $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ составляют 3.03 Å, что значительно меньше суммы

ван-дер-Ваальсовых радиусов для Cl и Br [140]; длина связи Br-Br составляет 2.30 Å, т.е. несколько больше, чем в Br₂ (2.28 Å). В качестве противоиона в структуре присутствуют катионы триметилфениламмония [23].

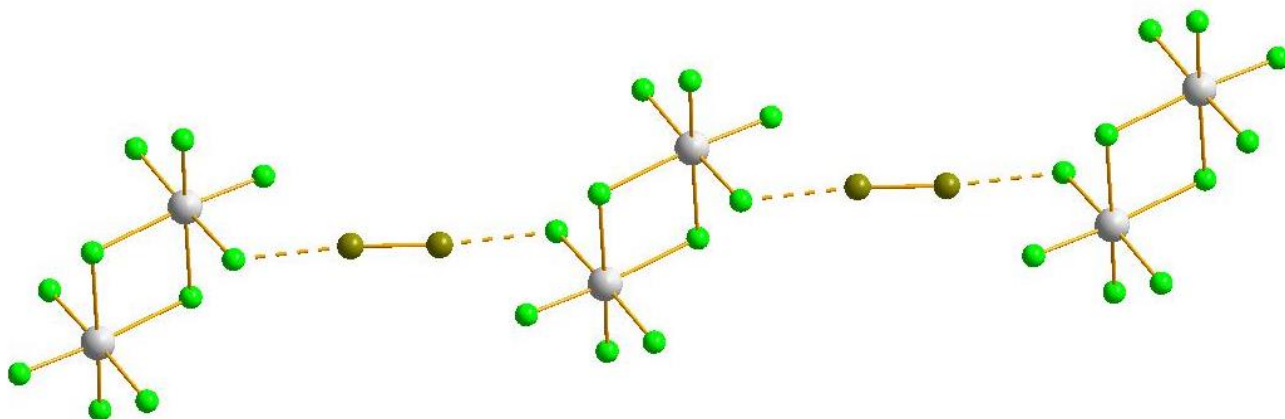


Рис. 40. Строение комплекса $[[Te_2Cl_{10}(Br_2)]_n]^{2n-}$

Спустя некоторое время той же группой ученых (Нанге и Магоу, университет Берген) была опубликована структура бромотеллуриатного комплекса аналогичного строения (рис. 41). Расстояния Br₂⋯Br_{терм.} составляют 3.12 Å, расстояние Br-Br – 2.33 Å [24].

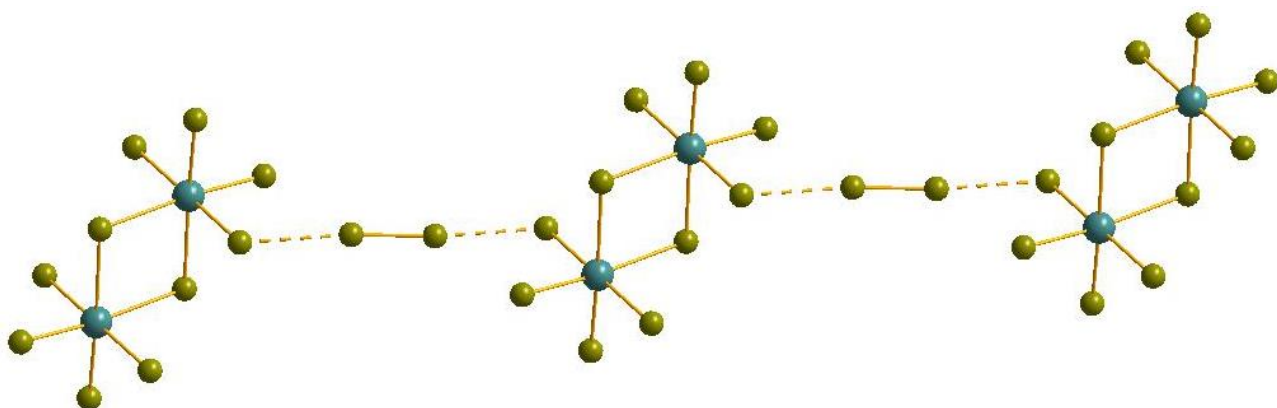


Рис. 41. Строение комплекса $[[Te_2Br_{10}(Br_2)]_n]^{2n-}$

На данный момент известны два полийодид-йодотеллуриатных комплекса теллура типа $[[TeI_6](I_2)]^{2n-}$, причем анион-полигалогенидная часть структуры имеет другое строение (рис. 42). Октаэдры {TeI₆} связаны между собой мостиковыми фрагментами {I₂} в бесконечные зигзагообразные цепочки. Расстояние I₂⋯I_{терм.} составляет 3.28 Å, длина связи I-I – 2.77 Å. В качестве противоиона выступают катионы тетраметиламмония [141] либо Рун⁺ [133].

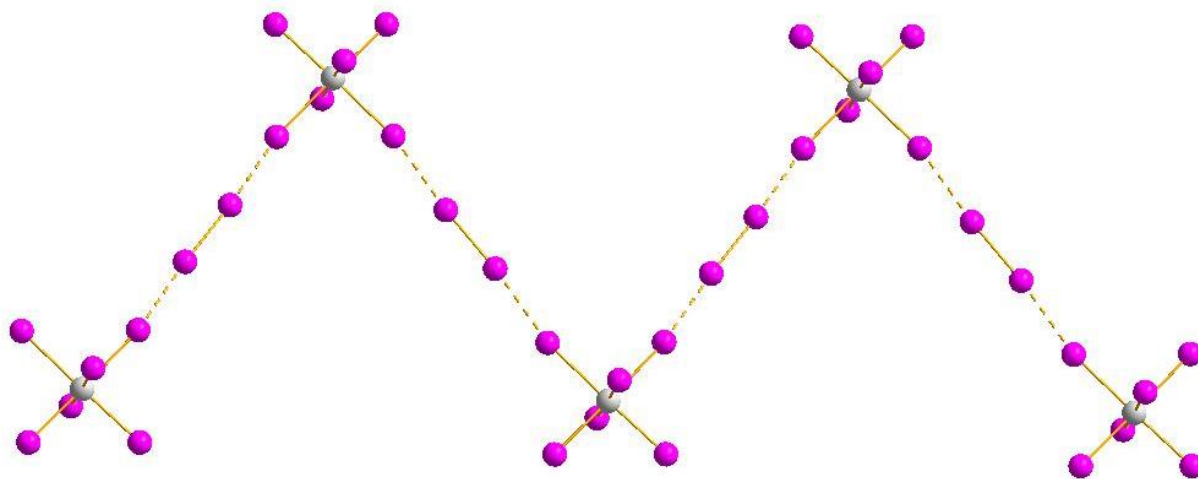


Рис. 42. Структура комплекса $[\{\text{TeI}_6\}(\text{I}_2)_n]^{2n-}$

Итак, из анализа литературы можно сделать о том, что различные аспекты химии галогенидных комплексов изучены весьма неравномерно. Так, можно предположить, что разнообразие структурных типов галогеновисмутатов(III) не исчерпывается описанным, т.е. могут быть найдены представители новых типов. Кроме того, полигалогенидные комплексы теллура практически не изучены – известно крайне мало примеров соединений данного класса, и для них отсутствуют данные о термической стабильности и оптических свойствах. Систематически не изучалось также измерение оптических свойств ГМ как висмута, так и теллура в зависимости от температуры. Исходя из этого, нами были сформулированы задачи данного исследования, представленные в разделе «Введение».

3. Экспериментальная часть

3.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования.

Все реактивы, если это не оговаривается особо, были получены из коммерческих источников, имели степень чистоты не ниже ч.д.а и использовались без дополнительной очистки.

Исследования методом РСА проводились с использованием монокристалльных дифрактометров Bruker X8Apex и Bruker Apex DUO. ИК-спектры записаны на спектрометре Scimitar FTS 2000. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон 5 – 60° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , накопление 1 с.). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). Индицирование дифрактограмм проводили по монокристалльным данным. Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН (Euro EA 3000). КР-спектры получены на спектрометре LabRAM Horiba. Использовался ионный He-Ne лазер с длиной волны возбуждающего света равной 633 нм. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния с использованием КР-микроскопа. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе T1 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). Измерения проводились в потоке гелия в температурном интервале 30–450°C, используя скорость нагрева 10°C в минуту, скорость потока газа 60 мл в минуту и открытые тигли из алюминия. Одновременное измерение TG-DSC/EGA-MS проводили в аппарате, состоящем из термоанализатора STA 449 F1 Jupiter и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D Aëolos (NETZSCH, Германия).

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) и сосуда Дьюара, закрепленного на подъемном столе со штативом. Спектрометр «Колибри-2» оснащен дифракционной решеткой и термостабилизированной линейкой кремниевых фотодиодов, имеет высокое быстродействие и низкий уровень

шумов, что позволяет применять его в температурных измерениях *in situ*. При комнатной температуре спектры регистрировались относительно эталона 100 % отражения – порошка сульфата бария $BaSO_4$. Образцы освещались излучением вольфрамовой лампы, спектры записывались пять раз в интервале длин волн 400-1000 нм, а затем усреднялись для снижения случайной погрешности. Эти спектры использовались как нормировочные при построении спектров, измеренных для других температур.

При выполнении температурных измерений образец, хромель-алюмелевая термопара и зонд QR-400-7 помещались в герметичную емкость, закрепленную на штативе над сосудом Дьюара. Термопара располагалась в поверхностном слое порошка в области зондирующего пучка света. Сосуд Дьюара поднимался на высоту, при которой образец охлаждался до температуры примерно $-177^{\circ}C$. Температура образца задавалась путем перемещения сосуда Дьюара вниз. Таким образом, формировалась температурная зависимость в режиме нагревания образца от указанной температуры до комнатной. В этом температурном интервале спектры диффузного отражения записывались для 20-23 температурных точек, распределенных с равномерностью, которую можно было обеспечить с применением описанной методики. Погрешность измерения температуры уменьшалась по мере увеличения температуры от 4 до $1^{\circ}C$.

3.2. Получение иодовисмутатов(III)

(1-MePy)_n{[Bi₃I₁₀]}_n (A1)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 12,5 мг (0.057 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются темно-вишневые кристаллы. Выход: 52 %.

В расчете на C₆H₈NBi₃I₁₀ вычислено, %: С 3.6; Н 0.4; N 0.7; найдено, %: С 3.7; Н 0.4; N 0.7.

ИК (KBr, см⁻¹): 381(сл), 439(сл), 669(сп), 751(сп), 967(сл), 1161(сл), 1188(сл), 1486(сл), 1632(сл), 2853(сл), 2925(сл).

(1-MePy)₃[Bi₂I₉]·CH₃CN (A2)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 56 мг (0.25 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 5 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Красные кристаллы получены после частичного медленного упаривания растворителя. Выход 54 %.

В расчете на C₂₀H₂₇N₄Bi₂I₉ вычислено, %: С 12.8; Н 1.4; N 3.0; найдено, %: С 12.2; Н 1.3; N 2.6.

ИК (KBr, см⁻¹): 440(сп), 668(с), 735(сп), 935(сл), 1185(сп), 1490(сп), 1630(сп), 3054(сп).

(1-EtPy)_n{[Bi₃I₁₀]}_n (A3)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) 13 мг (0.057 ммоль) 1-этилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются темно-вишневые кристаллы. Выход: 49 %.

В расчете на C₇H₁₀NBi₃I₁₀ вычислено, %: С 4.2; Н 0.5; N 0.7; найдено, %: С 4.1; Н 0.5; N 0.7.

ИК (KBr, см⁻¹): 396(сл), 675(сл), 1308(сл), 1601(сл), 1726(сл), 2856(сл), 2925(сл).

(1-EtPy)₃[Bi₂I₉]·CH₃CN (A4)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 56 мг (0.25 ммоль) 1-этилпиридиния иодистого растворяли в 5 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются красные кристаллы. Выход: 57 %.

В расчете на $C_{23}H_{33}N_4Bi_2I_9$ вычислено, %: С 14.3; Н 1.7; N 2.9; найдено, %: С 14.6; Н 1.5; N 2.7.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 475(сл), 554(с), 674(ср), 757(ср), 1171(ср), 1484(ср), 1633(ср), 3054(сл).

(4-Et-1-MePy)_{2n}{[Bi₄I₁₄]}_n (A5)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 21 мг (0.8 ммоль) 4-этил-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 20 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали. После частичного упаривания растворителя до 15 мл при комнатной температуре были получены тёмно-красные кристаллы. Выход: 49 %.

В расчете на $C_{16}H_{24}N_2Bi_4I_{14}$ вычислено, %: С 6.7; Н 0.8; N 1.0; найдено, %: С 6.4; Н 0.9; N 0.9.

ИК (KBr, cm^{-1}): 460(сл), 540(сл), 827(ср), 837(ср), 1053(сл), 1182(сл), 1296(сл), 1410(сл), 1462(сл), 1514(сл), 1569(сл), 1635(сл), 2865(сл), 2925(сл), 2965(сл).

(4-Et-1-MePy)₃[Bi₂I₉] (A6)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 62 мг (0.25 ммоль) 4-этил-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 5 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры раствор был помещён в пары диэтилового эфира для кристаллизации. Через сутки образуются красные кристаллы. Выход: 58%.

В расчете на $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 15.3; Н 1.8; N 2.3.

ИК (KBr, cm^{-1}): 461(сл), 542(ср), 666(сл), 837(ср), 1056(сл), 1182(ср), 1225(сл), 1318(сл), 1375(сл), 1408(сл), 1461(ср), 1512(сл), 1569(ср), 1636(ср), 2870(сл), 2967(сл), 3042(сл).

(1-MeDMAP)_{2n}{[Bi₄I₁₄]}_n (A7)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 22 мг (0.8 ммоль) 4-диметиламин-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 20 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки образуются черные кристаллы. Выход: 54 %.

В расчете на $C_{16}H_{26}N_4Bi_4I_{14}$ вычислено, %: С 6.6; Н 0.9; N 1.9; найдено, %: С 6.8; Н 0.9; N 2.0.

ИК (KBr, cm^{-1}): 504(сл), 821(ср), 938(сл), 1067(сл), 1176(сл), 1204(сл), 1390(сл), 1438(сл), 1568(с), 1654(с), 3045(сл).

(1-MeDMAP)_n{[BiI₄]}_n (A8)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 45 мг (0.17 ммоль) 4-диметиламин-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько ч образуются черные кристаллы. Выход: 52 %.

В расчете на C₈H₁₃N₂BiI₄ вычислено, %: C 11.3; H 1.5; N 3.3; найдено, %: C 11.2; H 1.6; N 3.4.

ИК (KBr, см⁻¹): 498(сл), 813(сп), 942(сл), 1062(сл), 1177(сл), 1202(сл), 1391(сл), 1536(сл), 1568(с), 165(с), 2921(сл).

(1,4-MePy)_n{[BiI₄]}_n (A9)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 40 мг (0.17 ммоль) 1,4-диметилпиридиния иодистого растворяли в 4 мл CH₃CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры раствор был помещён в раствор диэтилового эфира для кристаллизации. Получены красные кристаллы. Выход: 53 %.

В расчете на C₇H₁₀NBiI₄ вычислено, %: C 10.2; H 1.2; N 1.7; найдено, %: C 10.5; H 1.3; N 1.7.

ИК (KBr, см⁻¹): 488(сп), 697(сл), 822(сп), 1030(сл), 1180(сл), 1291(сл), 1372(сл), 1466(сл), 1509(сл), 1570(сл), 1636(сл), 3037(сл).

(N-MeQuin)_n{[BiI₄]}_n (A10)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 46 мг (0.17 ммоль) 1-метилхинолиния иодистого растворяли в 12 мл ДМФ при нагревании 100°C в течение 1 часа, после чего охлаждали раствор до комнатной температуры и кристаллизовали целевой продукт методом медленной диффузии диэтилового эфира в раствор ДМФ. Через сутки были получены красные кристаллы. Выход: 72 %.

В расчете на C₁₀H₁₀NBiI₄ вычислено, %: C 14.0; H 1.2; N 1.6; найдено, %: C 14.2; H 1.3; N 1.7.

ИК (KBr, см⁻¹): 545(сп), 621(сл), 761(сл), 822(сп), 879(сл), 979(сл), 1183(сл), 1344(сл), 1388(сп), 1512(сл), 1641(сп), 3035(сл).

(N-MeIsoQuin)_n{[BiI₄]}_n (A11)

100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 46 мг (0.17 ммоль) 1-метилизохинолиния иодистого растворяли в 10 мл ДМФ при нагревании 100°C в течение 1 часа. Далее охлаждали раствор до комнатной температуры и кристаллизовали целевой продукт методом

медленной диффузии диэтилового эфира в раствор ДМФ. Через сутки были получены красные кристаллы. Выход: 69 %.

В расчете на $C_{10}H_{10}NBiI_4$ вычислено, %: С 14.0; Н 1.2; N 1.6; найдено, %: С 14.1; Н 1.3; N 1.6.

ИК (KBr, cm^{-1}): 400(сл), 464(сл), 505(сл), 722(сп), 806(сп), 1345(сл), 1380(сл), 1433(сл), 1523(сп), 1586(сп), 3049(сл).

(N-EtQuin)[Bi₂I₉] (A12)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 72 мг (0.25 ммоль) 1-этилхинолиния иодистого растворяли в 10 мл ДМФ при нагревании 100°C в течение 1 часа. После охлаждения раствор до комнатной температуры и кристаллизовали целевой продукт методом медленной диффузии диэтилового эфира в раствор ДМФ. Получены красные кристаллы. Выход: 66 %.

В расчете на $C_{33}H_{36}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 19.5; Н 1.8; N 2.1; найдено, %: С 19.9; Н 1.4; N 2.0.

ИК (KBr, cm^{-1}): 461(сл), 569(сл), 624(сл), 770(сп), 810(сл), 1085(сл), 1165(сл), 1217(сл), 1240(сл), 1363(сл), 1375(сл), 1400(сл), 1444(сл), 1485(сл), 1525(сп), 1588(сл), 1622(сл), 2924(сл).

(1,2,4,6-MePy)₃[Bi₂I₉] (A13)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 64 мг (0.25 ммоль) 1,2,4,6-тетраметилпиридиния иодистого растворяли в 5 мл CH_3CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры раствор был помещён в раствор диэтилового эфира для кристаллизации. Получены красные кристаллы. Выход: 61%.

В расчете на $C_{27}H_{42}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 16.7; Н 2.2; N 2.1; найдено, %: С 16.2; Н 2.2; N 2.3.

ИК (KBr, cm^{-1}): 535(сл), 845(сл), 1029(сл), 1148(сл), 1260(сл), 1278(сл), 1316(сл), 1372(сл), 1475(сл), 1573(сл), 1639(сп), 1729(сл), 2851(сл), 2920(сл), 3036(сл).

(1-Et-3-MePy)₃[Bi₂I₉] (A14)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) 62 мг (0.25 ммоль) 1-этил-3-метилпиридиния иодистого растворяли в 10 мл CH_3CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены красные кристаллы. Выход: 53 %.

В расчете на $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 14.7; Н 1.8; N 2.2.

ИК (KBr, cm^{-1}): 427(сл), 682(с), 800(ср), 878(сл), 940(сл), 980(сл), 1045(сл), 1086(сл), 1158(сл), 1199(сл), 1244(сл), 1320(сл), 1381(сл), 1443(сл), 1476(сл), 1502(сл), 1634(сл), 1874(сл), 3058(сл).

(3-Br-1-MePy)₃[Bi₂I₉] (A15)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 77 мг (0.25 ммоль) 3-бром-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены красные кристаллы. Выход: 55 %.

В расчете на $C_{18}H_{21}N_3Br_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 10.4; Н 1.0; N 2.0; найдено, %: С 10.7; Н 1.1; N 2.2.

ИК (KBr, cm^{-1}): 415(сл), 663(ср), 691(сл), 792(сл), 850(сл), 891(сл), 1030(сл), 1105(ср), 1178(сл), 1200(сл), 1275(сл), 1454(сл), 1488(ср), 1567(сл), 1622(сл), 3046(сл), 3114(сл).

(1-Et-2-MePy)₃[Bi₂I₉] (A16)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 63 мг (0.25 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры раствор был помещён в раствор диэтилового эфира для кристаллизации. Получены красные кристаллы. Выход: 52%.

В расчете на $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 15.2; Н 2.0; N 2.3.

ИК (KBr, cm^{-1}): 461(ср), 705(ср), 766(ср), 819(сл), 964(сл), 1030(сл), 1080(сл), 1167(ср), 1248(сл), 1298(сл), 1380(сл), 1443(сл), 1477(ср), 1511(сл), 1576(ср), 1627(ср), 2922(сл), 2971(сл), 3068(сл).

(NEt₄)₃[Bi₂I₉] (A17)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 65 мг (0.25 ммоль) тетраэтиламмония иодистого растворяли в 20 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены красные кристаллы. Выход: 58 %.

В расчете на $C_{24}H_{60}N_3Bi_2I_9$ вычислено, %: С 14.8; Н 3.1; N 2.2; найдено, %: С 14.6; Н 3.2; N 2.1.

ИК (KBr, cm^{-1}): 466(сл), 790(ср), 1002(сл), 1030(сл), 1075(сл), 1180(ср), 1302(сл), 1396(ср), 1450(с), 1730(сл), 2852(сл), 2927(сл), 2978(ср), 3001(сл).

(1,2,6-MePy)₄[Bi₄I₁₆] (A18)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 42 мг (0.17 ммоль) 1,2,6-триметилпиридиния иодистого растворяли в 20 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены красные кристаллы. Выход: 55 %.

В расчете на $C_{32}H_{48}N_4Bi_4I_{16}$ вычислено, %: С 11.4; Н 1.4; N 1.7; найдено, %: С 11.7; Н 1.5; N 1.6.

ИК (KBr, cm^{-1}): 790(сл), 1032(сл), 1172(сл), 1375(сл), 1434(сл), 1490(ср), 1585(сл), 1626(ср), 3056(сл).

(1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (A19)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 24 мг (0.8 ммоль) 4-диметиламин-1-этилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены тёмно-красные кристаллы. Выход: 49 %.

В расчете на $C_{36}H_{60}N_8Bi_8I_{28}$ вычислено, %: С 7.4; Н 1.0; N 1.9; найдено, %: С 7.7; Н 1.0; N 2.0.

ИК (KBr, cm^{-1}): 498(сл), 528(сл), 815(ср), 943(сл), 1167(сл), 1223(сл), 1349(сл), 1442(сл), 1540(сл), 1560(сл), 1674(ср), 2920(сл).

(1,2-MePy)_{2n}{[Bi₄I₁₄]}_n (A20)

100 мг BiI_3 (0.17 ммоль) и 20 мг (0.8 ммоль) 1,2-диметилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл CH_3CN при нагревании $80^\circ C$ в течение 1 часа. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и медленно упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены вишнево-красные кристаллы. Выход: 50 %.

В расчете на $C_{14}H_{20}N_2Bi_4I_{14}$ вычислено, %: С 5.9; Н 0.7; N 1.0; найдено, %: С 6.1; Н 0.7; N 0.9.

ИК (KBr, cm^{-1}): 427(сл), 688(сл), 753(сл), 1026(сл), 1184(сл), 1281(сл), 1373(сл), 1465(сл), 1507(сл), 1630(сп), 3506(сл).

3.3. Получение бромотеллуратов(IV)

(2-MePyH)₂[TeBr₆] (E1)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 2-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 76 %.

В расчете на C₁₂H₁₈N₂TeBr₆ вычислено, %: С 18.1; Н 2.0; N 3.5; найдено, %: С 17.8; Н 2.2; N 3.3.

(3-MePyH)₂[TeBr₆] (E2)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 3-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 79 %.

В расчете на C₁₂H₁₈N₂TeBr₆ вычислено, %: С 18.1; Н 2.0; N 3.5; найдено, %: С 17.7; Н 2.1; N 3.4.

(4-MePyH)₂[TeBr₆] (E3)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 4-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 77 %.

В расчете на C₁₂H₁₆N₂TeBr₆ вычислено, %: С 18.1; Н 2.0; N 3.5; найдено, %: С 18.4; Н 2.1; N 3.6.

ИК (KBr, cm^{-1}): 477(сп), 648(сп), 700(сл), 768(с), 887(сл), 1012(сл), 1060(сл), 1193(сп), 1240(сп), 1305(сл), 1376(сл), 1500(сп), 1598(сп), 1632(сп), 1733(сл), 2931(сл), 3085(сл), 3160(сп), 3214(сп).

(1-EtPy)₂[TeBr₆] (E4)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr ; 94 мг (0.5 ммоль) 1-этилпиридиния бромистого, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 78 %.

В расчете на $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 20.4; Н 2.4; N 3.4; найдено, %: С 20.1; Н 2.5; N 3.6.

ИК (KBr , cm^{-1}): 555(сл), 684(с), 779(с), 968(ср), 1026(сл), 1059(сл), 1087(сл), 1168(ср), 1209(сл), 1319(сл), 1444(сл), 1486(с), 1580(сл), 1630(ср), 2975(сл), 3052(ср), 3121(сл).

(2-IPyH)₂[TeBr₆] (E5)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr ; 53 мкл (0.5 ммоль) 2-иодпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём раствора доводили до 13 мл и выдерживали при 70°C в течение одного часа. После смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 74 %.

В расчете на $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{I}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 11.8; Н 1.0; N 2.7; найдено, %: С 11.6; Н 1.0; N 2.8.

ИК (KBr , cm^{-1}): 454(ср), 618(сл), 739(с), 823(сл), 905(сл), 1006(сл), 1164(ср), 1232(сл), 1266(сл), 1372(сл), 1442(ср), 1520(ср), 1585(ср), 1602(ср), 2880(сл), 2934(сл), 3012(сл), 3074(ср), 3138(сл), 3197(сл), 3444(ср).

(3-ClPyH)₂[TeBr₆] (E6)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr ; 47 мкл (0.5 ммоль) 3-хлорпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 6°C . Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 73 %.

В расчете на $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 14.3; Н 1.2; N 3.3; найдено, %: С 14.0; Н 1.3; N 3.3.

(3-BrPyH)₂[TeBr₆] (E7)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr ; 50 мкл (0.5 ммоль) 3-бромпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали

до комнатной температуры и выдерживали при 6°C. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 77 %.

В расчете на $C_{10}H_{10}N_2Br_2TeBr_6$ вычислено, %: С 12.9; Н 1.1; N 3.0; найдено, %: С 12.8; Н 1.1; N 3.1.

(3-IPyH)₂[TeBr₆] (E8)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М НВг; 103 мг (0.5 ммоль) 3-иодпиридина, растворённого в 2 мл 2М НВг добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём раствора доводили до 20 мл и смесь выдерживали при 70°C в течение одного часа. После смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 67 %.

В расчете на $C_{10}H_{10}N_2I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 11.8; Н 1.0; N 2.7; найдено, %: С 11.6; Н 1.1; N 2.8.

(2-Br-5-MePyH)₂[TeBr₆] (E9)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М НВг; 86 мг (0.5 ммоль) 2-бром-5-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М НВг добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём реакционной смеси доводили до 10 мл и смесь выдерживали при 70°C в течение одного часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 69 %.

В расчете на $C_{12}H_{14}N_2Br_2TeBr_6$ вычислено, %: С 15.1; Н 1.5; N 2.9; найдено, %: С 15.0; Н 1.4; N 2.8.

(3,5-ClPyH)₂[TeBr₆] (E10)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М НВг; 74 мг (0.5 ммоль) 3,5-дихлорпиридина, растворённого в 2 мл 2М НВг добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём реакционной смеси доводили до 15 мл и смесь выдерживали при 70°C в течение одного часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 63 %.

В расчете на $C_{10}H_8N_2Cl_4TeBr_6$ вычислено, %: С 13.3; Н 0.9; N 3.1; найдено, %: С 12.8; Н 1.0; N 2.9.

(1,2-MePy)₂[TeBr₆] (E11)

116 мг (0.5 ммоль) 1,2-MePyI растворяли в 5 мл воды и добавляли 100 мг (0.6 ммоль) $AgNO_3$ при интенсивном перемешивании. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 5 мл 2М НВг и отфильтровывали образующийся $AgBr$ на бумажном фильтре (раствор 1).

Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании (70°C) в 5 мл 2М HBr , далее добавляли раствор 1. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания раствора были получены оранжевые кристаллы. Выход: 81 %.

В расчете на $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 20.4; Н 2.4; N 3.4; найдено, %: С 20.1; Н 2.6; N 3.3.

(1,3-MePy)₂[TeBr₆]·(E12)

116 мг (0.5 ммоль) 1,3-MePyI растворяли в 5 мл воды и добавляли 100 мг (0.6 ммоль) AgNO_3 при интенсивном перемешивании. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 5 мл 2М HBr и отфильтровывали образующийся AgBr на бумажном фильтре (раствор 1). Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании (70°C) в 5 мл 2М HBr , далее добавляли раствор 1. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания раствора были получены оранжевые кристаллы. Выход: 84 %.

В расчете на $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 20.4; Н 2.4; N 3.4; найдено, %: С 20.7; Н 2.7; N 3.5.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 424(сл), 673(сп), 803(сл), 880(сл), 1033(сл), 1133(сл), 1154(сл), 1253(сл), 1287(сл), 1302(сл), 1377(сл), 1500(сп), 1631(сп), 2921(сл), 3040(сл), 3077(сл).

(1,4-MePy)₂[TeBr₆]·(E13)

116 мг (0.5 ммоль) 1,4-MePyI растворяли в 5 мл воды и добавляли 100 мг (0.6 ммоль) AgNO_3 при интенсивном перемешивании. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 5 мл 2М HBr и отфильтровывали образующийся AgBr на бумажном фильтре (раствор 1). Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании (70°C) в 5 мл 2М HBr , далее добавляли раствор 1. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания раствора были получены оранжевые кристаллы. Выход: 79 %.

В расчете на $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{TeBr}_6$ вычислено, %: С 20.4; Н 2.4; N 3.4; найдено, %: С 20.3; Н 2.6; N 3.6.

ИК (KBr , cm^{-1}): 491(сп), 700(сл), 833(сп), 987(сл), 1044(сл), 1140(сл), 1182(сл), 1292(сл), 1459(сл), 1511(сп), 1574(сл), 1634(сп), 1954(сл), 3038(сп).

(2,6-MePyH)₂[TeBr₆]·(E14)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 58 мкл (0.5 ммоль) 2,6-диметилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём раствора доводили до 15 мл и выдерживали при 70°C в течение одного часа. После смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 75 %.

В расчете на C₁₄H₂₀N₂TeBr₆ вычислено, %: С 20.4; Н 2.4; N 3.4; найдено, %: С 20.6; Н 2.6; N 3.3.

ИК (KBr, см⁻¹): 407(сл), 560(сл), 704(ср), 786(с), 830(сл), 1037(ср), 1172(с), 1277(сл), 1392(сл), 1429(сл), 1531(ср), 1631(ср), 2987(сл), 3070(ср), 3183(сл), 3274(сл).

(2,4,6-MePyH)₂[TeBr₆]·(E15)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 66 мкл (0.5 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь. Суммарный объём раствора доводили до 15 мл и выдерживали при 70°C в течение одного часа. После смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 75 %.

В расчете на C₁₆H₂₄N₂TeBr₆ вычислено, %: С 22.6; Н 2.8; N 3.3; найдено, %: С 22.9; Н 2.7; N 3.4.

ИК (KBr, см⁻¹): 528(сл), 705(сл), 836(ср), 1032(ср), 1170(сл), 1287(сл), 1332(сл), 1384(сл), 1414(сл), 1628(с), 2968(ср), 3105(сл), 3150(сл), 3267(ср).

(2-ClPyH)₂[TeBr₆] (E16)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 2М HBr; 47 мкл (0.5 ммоль) 2-хлорпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры выдерживали при 6°C. Были получены оранжевые кристаллы. Выход: 71 %.

В расчете на C₁₀H₁₀N₂Cl₂TeBr₆ вычислено, %: С 14.4; Н 1.2; N 3.4; найдено, %: С 14.3; Н 1.3; N 3.3.

ИК (KBr, см⁻¹): 387(сл), 439(сл), 745(ср), 621(сл), 749(с), 820(сл), 1010(сл), 1081(сл), 1147(сл), 1163(ср), 1244(сл), 1363(ср), 1450(ср), 1524(ср), 1597(ср), 1610(ср), 2939(сл), 3075(ср), 3140(сл), 3260(сл).

3.4. Получение полибромид-бромотеллуратов(IV)

(PyH)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B1)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 5 мл раствора 0.2M Br₂ в 2M HBr; 40 мкл (0.5 ммоль) пиридина растворённого в 2 мл 2M HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены красно-коричневые кристаллы, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

(4-MePyH)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B2)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 5 мл раствора 0.2M Br₂ в 2M HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 4-метилпиридина растворённого в 2 мл 2M HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены красно-коричневые кристаллы, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

(NMe₄)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B3)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли 16 мл 0.1M раствора Br₂ в 2M HBr; 77 мг (0.5ммоль) тетраметиламмония бромистого растворенного в 4 мл 2M HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После медленного охлаждения реакционной смеси были получены темно-красные кристаллы. Выход: 79 %.

В расчете на C₈H₂₄N₂TeBr₈ вычислено, %: C 10.5; H 2.6; N 3.1; найдено, %: C 10.2; H 2.7; N 3.0.

ИК (KBr, см⁻¹): 946(ср), 1285(сл), 1442(сл), 1478(сл), 1732(сл), 2930(сл), 2960(сл), 3023(сл).

(NEt₄)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B4)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли 16 мл 0.1M раствора Br₂ в 2M HBr; 105 мг (0.5ммоль) тетраэтиламмония бромистого растворенного в 4 мл 2M HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После медленного охлаждения реакционной смеси были получены темно-красные кристаллы. Выход: 83 %.

В расчете на C₁₆H₄₀N₂TeBr₈ вычислено, %: C 18.7; H 3.9; N 2.7; найдено, %: C 18.9; H 3.9; N 2.8.

ИК (KBr, cm^{-1}): 787(ср), 1002(ср), 1030(сл), 1181(ср), 1302(сл), 1362(сл), 1396(сл), 1456(ср), 2945(сл), 2988(сл), 3005(сл).

(1-MePy)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B5)

110 мг (0.5 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 4 мл дистиллированной воды и прибавляли 100 мг (0.6 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл 2М HBr и отфильтровывали бромид серебра на бумажном фильтре (раствор 1). 40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 5 мл раствора 0.2М Br₂ в 2М HBr и добавляли ранее полученный раствор 1. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение одного часа. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры. Были получены красно-коричневые кристаллы, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

(2-MePyH)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B6)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 5 мл раствора 0.2М Br₂ в 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 2-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены красно-коричневые кристаллы, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

(NMe₃H)_{2n}{[TeBr₆](Br₂)_n (B7)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли в 10 мл 0.1М раствора Br₂ в 2М HBr; 43 мг (0.5ммоль) триметиламина гидрохлорида, растворенного в 3 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После медленного охлаждения реакционной смеси были получены темно-красные кристаллы. Выход: 76 %.

В расчете на C₆H₂₀N₂TeBr₈ вычислено, %: С 8.1; Н 2.3; N 3.2; найдено, %: С 8.4; Н 2.4; N 3.0.

ИК (KBr, cm^{-1}): 810(сл), 974(ср), 1250(сл), 1411(сл), 1462(ср), 2925(сл), 3015(сл), 3136(ср).

(2-ClPyH)₂{[TeBr₆](Br₂)} (B8)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в 3 мл 0.1М раствора Br₂ в 2М HBr; 47 мкл (0.5 ммоль) 2-хлорпиридина, растворённого в 1 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 30 минут. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры выдерживали при 6°C. Были

получены красно-коричневые кристаллы, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

3.5. Получение полииодид-бромотеллуридов(IV)

(PyH)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C1)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 8 мл 2М HBr; 40 мкл (0.5 ммоль) пиридина растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 65 %.

В расчете на C₁₀H₁₂N₂I₂TeBr₆ вычислено, %: С 11.8; Н 1.2; N 2.7; найдено, %: С 11.5; Н 1.1; N 2.8.

ИК (KBr, см⁻¹): 470(сл), 518(сл), 647(сл), 697(сл), 734(сл), 765(сп), 1194(сл), 1240(сл), 1309(сл), 1502(сп), 1599(сп), 1634(сп), 3083(сл), 3152(сл), 3219(сл), 3447(сп).

(4-MePyH)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C2)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 8 мл 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 4-метилпиридина растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 62 %.

В расчете на C₁₂H₁₆N₂I₂TeBr₆ вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.4; Н 1.6; N 2.6.

ИК (KBr, см⁻¹): 470(сл), 518(сл), 647(сл), 697(сл), 733(сл), 765(сп), 1196(сл), 1240(сл), 1310(сл), 1366(сл), 1503(сп), 1599(сп), 1635(сп), 3082(сл), 3151(сл), 3220(сл), 3434(сп).

(1-MePy)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C3)

110 мг (0.5 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 4 мл дистиллированной воды и прибавляли 100 мг (0.6 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл 2М HBr и отфильтровывали бромид серебра на бумажном фильтре (раствор 1). 40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 8 мл 2М HBr и добавляли при перемешивании раствор 1. Реакционную смесь выдерживали

при 70°C в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 61 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.9; Н 1.7; N 2.5.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 441(сл), 760(сп), 757(сп), 1187(сл), 1234(сл), 1485(сп), 1581(сл), 1630(сп), 3058(сл), 3436(сп).

(NMe₄)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C4)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 15 мл 2М HBr; 77 мг (0,5ммоль) тетраметиламмония бромистого растворенного в 5 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и довели объем раствора до 30 мл. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 2 часов. После медленного охлаждения реакционной смеси были получены черные кристаллы. Выход: 68 %.

В расчете на $C_8H_{24}N_2I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 9.5; Н 2.4; N 2.8; найдено, %: С 9.6; Н 2.4; N 2.6.

ИК (KBr, cm^{-1}): 946(сп), 1284(сл), 1413(сл), 1443(сл), 1477(сп), 1727(сл), 2930(сл), 3019(сл).

(3-MePyH)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C5)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 8 мл 2М HBr; 49 мкл (0.5 ммоль) 3-метилпиридина, растворённого в 2 мл 2М HBr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 68 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.6; Н 1.7; N 2.7.

ИК (KBr, cm^{-1}): 455(сл), 670(сп), 757(сп), 847(сл), 1044(сл), 1115(сл), 1178(сл), 1255(сл), 1337(сл), 1382(сл), 1469(сл), 1548(сп), 1605(сл), 1627(сл), 3075(сл), 3123(сл), 3179(сл), 3217(сл), 3401(сп).

(1-MeDMAP)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C6)

132 мг (0.5 ммоль) 4-диметиламин-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 5 мл дистиллированной воды и прибавляли 100 мг (0.6 ммоль) нитрата серебра, осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 3 мл 2М HBr и отфильтровывали бромид серебра на бумажном фильтре (раствор 1). 40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагрева-

нии 70°C в 10 мл 2М НВr и добавляли при перемешивании раствор 1. Объем реакционной смеси доводили до 30 мл. Раствор выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 72 %.

В расчете на $C_{16}H_{26}N_4I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 16.9; Н 2.3; N 4.9; найдено, %: С 16.5; Н 2.2; N 4.7.

ИК (KBr, cm^{-1}): 466(сл), 508(сп), 707(сл), 817(сп), 944(сл), 1034(сл), 1068(сл), 1179(сп), 1208(сп), 1392(сп), 1429(сл), 1540(сп), 1570(с), 1653(с), 2930(сл), 3058(сл).

(2-MePyH)_{2n}{[TeBr₆](I₂)_n} (C7)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 64 мг (0.25 ммоль) I₂ растворяли при нагревании 70°C в 8 мл 2М НВr; 49 мкл (0.5 ммоль) 2-метилпиридина растворённого в 2 мл 2М НВr добавляли в реакционную смесь и выдерживали при 70°C в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Были получены черные кристаллы. Выход: 66 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2I_2TeBr_6$ вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.6; Н 1.5; N 2.6.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 466(сп), 540(сл), 628(сл), 747(сп), 771(сп), 1047(сл), 1103(сл), 1165(сп), 1237(сл), 1286(сл), 1388(сл), 1470(сл), 1536(сп), 1615(сп), 1629(сп), 2976(сл), 3084(сл), 3184(сл), 3260(сл), 3422(сп).

3.6. Получение иодотеллуратов(IV)

(3-MePyH)₄[TeI₆][Te₂I₁₀] (F1)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 32 мкл (0.33 ммоль) 3-метилпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания растворителя были получены черные кристаллы. Выход: 70 %.

В расчете на $C_{24}H_{32}N_4Te_3I_{16}$ вычислено, %: С 10.3; Н 1.2; N 2.0; найдено, %: С 10.5; Н 1.1; N 2.2.

(1-MePyH)₂[TeI₆] (F2)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 110мг (0.5 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли при нагревании 70°C в смеси 10 мл HI и 5 мл ацетонитрила в течение 1 часа.

После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 6°C. Были получены черные кристаллы. Выход: 77 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2TeI_6$ вычислено, %: С 13.4; Н 1.5; N 2.6; найдено, %: С 13.8; Н 1.5; N 2.7.

(4-MePyH)₂[TeI₆] (F3)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 49 мкл (0.5 ммоль) 4-метилпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки были получены черные кристаллы. Выход: 75 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2TeI_6$ вычислено, %: С 13.4; Н 1.5; N 2.6; найдено, %: С 13.7; Н 1.6; N 2.7.

(2-MePyH)₂[TeI₆] (F4)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 49 мкл (0.5 ммоль) 2-метилпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки были получены черные кристаллы. Выход: 73 %.

В расчете на $C_{12}H_{16}N_2TeI_6$ вычислено, %: С 13.4; Н 1.5; N 2.6; найдено, %: С 13.4; Н 1.4; N 2.7.

(1,4-MePy)₂[TeI₆] (F5)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 и 117мг (0.5 ммоль) 1,4-диметилпиридиния иодистого растворяли при нагревании 70°C в смеси 10 мл HI и 5 мл ацетонитрила в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 6°C. Были получены черные кристаллы. Выход: 74 %.

В расчете на $C_{14}H_{20}N_2TeI_6$ вычислено, %: С 15.2; Н 1.8; N 2.5; найдено, %: С 15.5; Н 1.7; N 2.6.

(2,6-MePyH)₂[TeI₆] (F6)

40 мг (0.25 ммоль) TeO_2 растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 57 мкл (0.5 ммоль) 2,6-диметилпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов были получены черные кристаллы. Выход: 76 %.

В расчете на $C_{14}H_{20}N_2TeI_6$ вычислено, %: С 15.2; Н 1.8; N 2.5; найдено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.6.

(2-ClPyH)₂[TeI₆] (F7)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 48 мкл (0.5 ммоль) 2-хлорпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания растворителя были получены черные кристаллы. Выход: 72 %.

В расчете на C₁₀H₁₀N₂Cl₂TeI₆ вычислено, %: C 10.7; H 0.9; N 2.5; найдено, %: C 10.4; H 0.9; N 2.3.

(2-BrPyH)₂[TeI₆] (F8)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 50 мкл (0.5 ммоль) 2-бромпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. После частичного упаривания растворителя были получены черные кристаллы. Выход: 63 %.

В расчете на C₁₀H₁₀N₂Br₂TeI₆ вычислено, %: C 10.0; H 0.8; N 2.3; найдено, %: C 10.2; H 0.9; N 2.3.

(3-BrPyH)₂[TeI₆] (F9)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ растворяли при нагревании 70°C в смеси 5 мл HI и 5 мл ацетонитрила и добавляли 50 мкл (0.5 ммоль) 3-бромпиридина. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 часа. Далее раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 6°C. Были получены черные кристаллы. Выход: 81 %.

В расчете на C₁₀H₁₀N₂Br₂TeI₆ вычислено, %: C 10.0; H 0.8; N 2.3; найдено, %: C 10.1; H 0.8; N 2.4.

(1-Et-3-MePyH)₂[TeI₆] (F10)

40 мг (0.25 ммоль) TeO₂ и 123 мг (0.5 ммоль) 1-этил-3-метилпиридиния иодистого растворяли при нагревании 70°C в смеси 10 мл HI и 5 мл ацетонитрила в течение 1 часа. После раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки были получены черные кристаллы. Выход: 78 %.

В расчете на C₁₆H₂₄N₂TeI₆ вычислено, %: C 17.0; H 2.1; N 2.5; найдено, %: C 17.3; H 2.3; N 2.4.

4. Обсуждение результатов

4.1. Иодовисмутаты(III)

4.1.1. Синтез и строение иодидных комплексов висмута(III)

Как отмечено в литературном обзоре, структура галогенвисмутатного аниона может зависеть от природы органического противоиона, соотношения реагентов, условий проведения реакции и ряда других факторов. В ходе данной работы реакции иодида висмута(III) с разными органическими солями проводились в различных растворителях при разных соотношениях реагентов. В качестве прекурсоров – солей органических катионов нами были выбраны производные пиридина, хинолина и изохинолина. Выбор был обусловлен следующими факторами: замещенные пиридины и, в меньшей степени, хинолины и изохинолины сравнительно дешевы, и коммерчески доступен широкий спектр реагентов данного класса; данные соединения могут быть легко подвергнуты функционализации реакцией N-алкилирования. Последняя особенность делает возможным получение серий солей структурно родственных катионов ($R_1\text{-Py}^+$, $R_2 = \text{Me, Et}$ и т.д.) и, вследствие этого, изучение влияния незначительных изменений в их структуре на строение образующегося ГМ-аниона.

В большинстве случаев при синтезе иодовисмутатов(III) в качестве растворителя нами использовался ацетонитрил. Данный выбор был основан на следующих соображениях: CH_3CN обладает сравнительно высокой полярностью, что обуславливает сравнительно высокую растворимость реагентов; согласно литературным данным, в отличие от ДМФА или ДМСО [142–144], он не склонен к координации к Bi(III) с образованием гетеролигандных производных. Последнее особенно важно, т.к. целью работы являлось получение гомолигандных ГМ.

При реакции иодида висмута с иодидом 1-метилпиридиния в ацетонитриле было получено два иодовисмутата с анионами разного строения, в зависимости от соотношения реагентов. При соотношении $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ 3:1 образуется комплекс **A1**, содержащий анион, имеющий полимерное строение состава $[\beta\text{-}\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$. Данный анион имеет линейное полимерное строение и может быть представлен как комбинация фрагментов $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$, объединенных через общие атомы висмута (рис. 43).

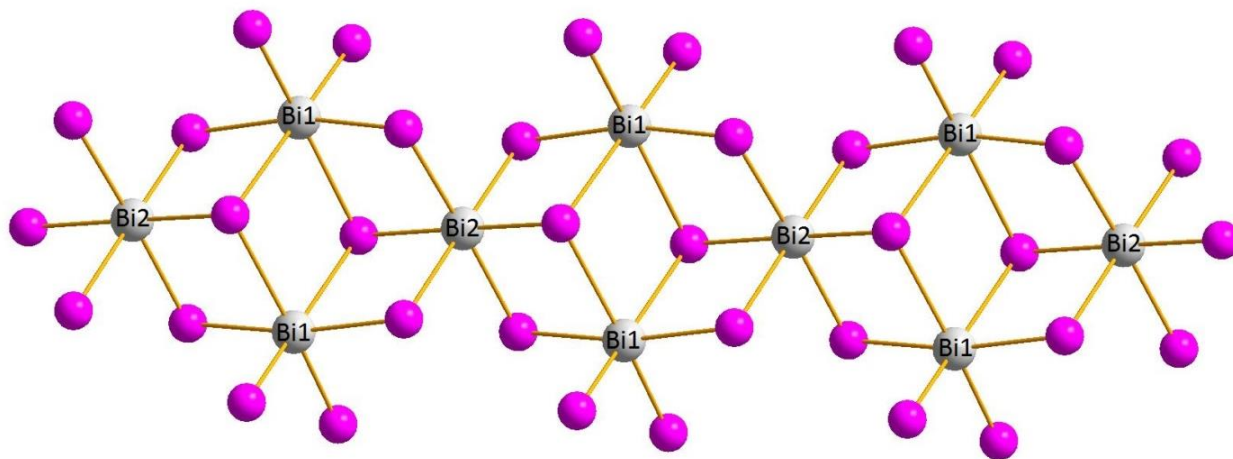


Рис. 43. Структура аниона $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^n$

Длины связей Bi–I в анионе иодидного комплекса висмута **A1** приведены ниже (табл. 1). Следует отметить очевидное сходство между строением анионов в **A1** и аниона $\{\alpha\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]\}^-$, описанного ранее [103]: фактически различие состоит во взаимной ориентации тетраэдерных фрагментов в пространстве (рис. 32).

Т а б л и ц а 1

Длины связей Bi–I в анионе полимерного строения $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^n$

Связь	Длина связи в A1 , Å	Длина связи в A3 , Å
Bi1-I _{терм}	2.85-2.86	2.85-2.86
Bi1-μ ₂ -I	3.11-3.16	3.09-3.15
Bi1-μ ₃ -I	3.40-3.41	3.42-3.44
Bi2-μ ₂ -I	3.08-3.09	3.03-3.14
Bi2-μ ₃ -I	3.06-3.07	3.05-3.10

При изменении соотношения $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ (2:3) образуется иодовисмутатный комплекс **A2**, анион которого имеет биядерное строение (рис. 1) состава $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. Нами было изучено влияние соотношения реагентов на состав продуктов реакции между BiI_3 и 1-MePyI в ацетонитриле; анализ полученных кристаллических осадков проводился методом РФА. Установлено, что при соотношениях $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ 3:1 и 2:1 образуется чистая фаза **A1** (табл. 2). При соотношении реагентов $\text{BiI}_3/1\text{-MePyI}$ 1:2 и 1:1 были получены неоднородные образцы, причем некоторые компоненты смеси идентифицированы не были, что позволяет предположить существование иных иодо-

висмутатов(III) с катионом 1-МеРyI⁺. В случаях, когда бралось большее количество органического прекурсора (BiI₃/1-МеРyI 1:3 и 2:3), были получены однофазные образцы соединения **A2** (табл. 2). Отмечено также, что в случаях, когда образуется единственный продукт, но соотношение реагентов не соответствует его формуле, выход снижается. Наши наблюдения согласуются с литературными данными [21]. Хотя в целом природа катиона, соль которого используется в синтезе, оказывает более значимое влияние на исход реакции, чем соотношение между реагентами.

Т а б л и ц а 2

Продукты реакции BiI₃ и 1-МеРyI при разных соотношениях

BiI ₃	1-МеРyI	Продукт реакции
3	1	Чистая фаза A1
2	1	Чистая Фаза A1
1	1	Неидентифицированные продукты
1	2	Фаза A2 и Неидентифицированные продукты
1	3	Чистая фаза A2
2	3	Чистая фаза A2

При замене органического прекурсора на иодистый 1-этилпиридиний были получены схожие результаты. При соотношении BiI₃/1-EtPyI 3:1 получен комплекс **A3**, содержащий анион, имеющий строение, аналогичное **A1** (рис. 43). Длины связей Bi-I мало отличаются от длин связей в комплексе **A1** (табл. 1). Аналогично комплексу **A1** в комплексе **A3** присутствуют контакты I...I между соседними полимерными цепочками данного комплекса (3.98 Å).

При соотношении BiI₃/1-EtPyI 2:3 был получен комплекс **A4** с анионом биядерного строения, как и в случае с **A2**. Характерные длины связей в анионе [Bi₂I₉]³⁻ приведены далее (табл. 3). Для системы BiI₃/1-EtPyI нами также изучалось влияние соотношения реагентов на состав продуктов; результаты оказались аналогичными таковым для BiI₃/1-МеРyI.

При использовании иодистого 1-метил-4-этилпиридиния нами было получено два иодидных комплекса висмута. При соотношении реагентов 2:1 образуется **A5**, содержащий анион типа [α-{Bi₄X₁₄}]²ⁿ⁻ (рис. 29), а не [Bi₃I₁₀]ⁿ⁻, как в первых двух случаях. Длины связей в **A5** являются типичными для данного структурного типа:

2.85-2.86, 2.96-3.25 и 3.14-3.45 Å для $I_{\text{терм}}$, $\mu_2\text{-I}$ и $\mu_3\text{-I}$, соответственно. Вместе с тем, при соотношении 2:3, аналогично **A2** и **A4**, образуется биядерный комплекс **A6** (анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$). В случае иодидной соли 4-(диметиламино)-1-метилпиридиния (MeDMAPI) при различных соотношениях реагентов также было получено два комплекса **A7** и **A8**, причем анионы в обоих случаях имеют полимерное строение – $(\text{MeDMAPI})_2[\alpha\text{-}\{\text{Bi}_4\text{X}_{14}\}_n]$ (**A7**, рис. 29) и $(\text{MeDMAPI})[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]$ (**A8**, рис. 24). Комплекс **A9** состава $(1,4\text{-MePy})[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]$ был получен при использовании 1,4-МеРyI в качестве противоиона. В данном случае анион **A9** имеет полимерное строение как и в случае с **A8**. В обоих случаях длины связей Bi-I находятся в типичных диапазонах [21].

Иодидные комплексы висмута с N-метилзамещенными производными хинолина и изохинолина отличаются невысокой растворимостью в ацетонитриле. По этой причине реакции N-MeQuinI и N-MeIsoquinI с BiI_3 проводились в ДМФА: в экспериментах реагенты растворяли в минимальном количестве ДМФА при нагревании в эквимолярном соотношении. Кристаллы иодовисмутатов(III) были получены методом медленной диффузии диэтилового эфира в раствор ДМФА. Согласно данным РСА, в обоих случаях образуются комплексы типа $\text{Cat}[\alpha\text{-}\{\text{BiI}_4\}_n]$ (Cat – N-MeQuin (**A10**), N-MeIsoquin (**A11**)) (рис. 24). Попытки получения соединений с анионной частью иных типов путем варьирования соотношения реагентов не привели к успеху. Интересно, что при реакции BiI_3 с N-EtQuinI в аналогичных условиях был выделен комплекс **A12** с анионом биядерного строения $(\text{N-EtQuin})_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$.

Уже исходя из описанных выше данных, можно сделать вывод о том, что образование иодовисмутатов(III), содержащих биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, достаточно типично для случаев, когда изначальное соотношение BiI_3/CatI около 2:3. Дальнейшие эксперименты с использованием иодидов ряда других органических катионов (табл. 3) позволили получить серию комплексов **A13-A17** типа $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. Во всех случаях предпринимались попытки получить иодовисмутаты иного строения, меняя соотношение CatI/BiI_3 , однако пригодных для РСА кристаллов выделить не удалось. Всего нами было получено 9 иодовисмутатов типа $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. Длины связей $\text{Bi-I}_{\text{терм}}$ и $\text{Bi-}\mu_2\text{-I}$ составляют 2.91-2.99 и 3.18-3.35 Å, соответственно (табл. 3), что соответствует типичным диапазонам для данного класса [21].

Длины связей в анионе $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ для серии полученных иодовисмутатов состава $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$

Шифр	Катион\Cat	Bi-I _{терм}	Bi-μ ₂ -I
A2	1-MePy ⁺	2.94-2.95	3.23-3.26
A4	1-EtPy ⁺	2.94-2.96	3.24-3.28
A6	4-Et-1-MePy ⁺	2.92-2.98	3.18-3.30
A12	1-EtQuin ⁺	2.94-2.98	3.18-3.25
A13	1,2,4,6-MePy ⁺	2.93-2.95	3.22-3.31
A14	1-Et-3-MePy ⁺	2.93-2.95	3.20-3.22
A15	3-Br-1-MePy ⁺	2.94-2.99	3.19-3.26
A16	1-Et-2-MePy ⁺	2.93-2.97	3.20-3.25
A17	N(Et) ₄ ⁺	2.93-2.95	3.20-3.29

Согласно данным РСА, в двух случаях эксперименты типа CatI + BiI₃ ведут к образованию комплексов с дискретными анионами большей ядерности чем два. Реакция BiI₃ и 1,2,6-триметилпиридиния иодистого (1:1) ведет к образованию (1,2,6-MePy)₄[α-Bi₄I₁₆] (A18) (рис. 5). А аналогичная реакция с 4-(диметиламино)-1-этилпиридином иодистым – к соли [α-Bi₈I₂₈]⁴⁻, соответственно. В обоих случаях удалось разработать методики получения данных соединений, что однозначно говорит о том, что образование дискретных анионов в этих случаях не является случайностью.

Наиболее интересные результаты получены при взаимодействии иодида висмута и 1,2-MePyI в CH₃CN. Образующийся иодовисмутатный комплекс A20 содержит анион, являющийся двухмерным координационным полимером (рис. 44). Как отмечалось выше, образование двухмерных полимеров является необычайно редким явлением для иодовисмутатов(III) – до наших работ было описано лишь одно соединение с двухмерным анионом [105]. Структуру аниона в A20 можно представить как своеобразную комбинацию одномерных цепочек [α-{BiI₄}]_nⁿ⁻ (рис. 24), которые претерпевают конденсацию, при которой часть терминальных иодидных лигандов становится μ₂-мостиковыми. Со структурной точки зрения, в анионе A20 присутствует три неэквивалентных типа иодидных лигандов: один терминальный; 4 мостиковых μ₂-I, которые принадлежат воображаемым мономерам {α-BiI₄}, и один мостиковый μ₂-I*, который связывает эти линейные цепочки в двухмерный полимерный анион.

Расстояния $\text{Bi}-\text{I}_{\text{терм}}$, $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}^*$ составляют 2.9-3.1, 3.0-3.3. и 3.00 Å соответственно. Расстояние $\text{I}_{\text{терм}}\cdots\text{I}_{\text{терм}}$ между I соседних слоёв составляет 3.81 Å.

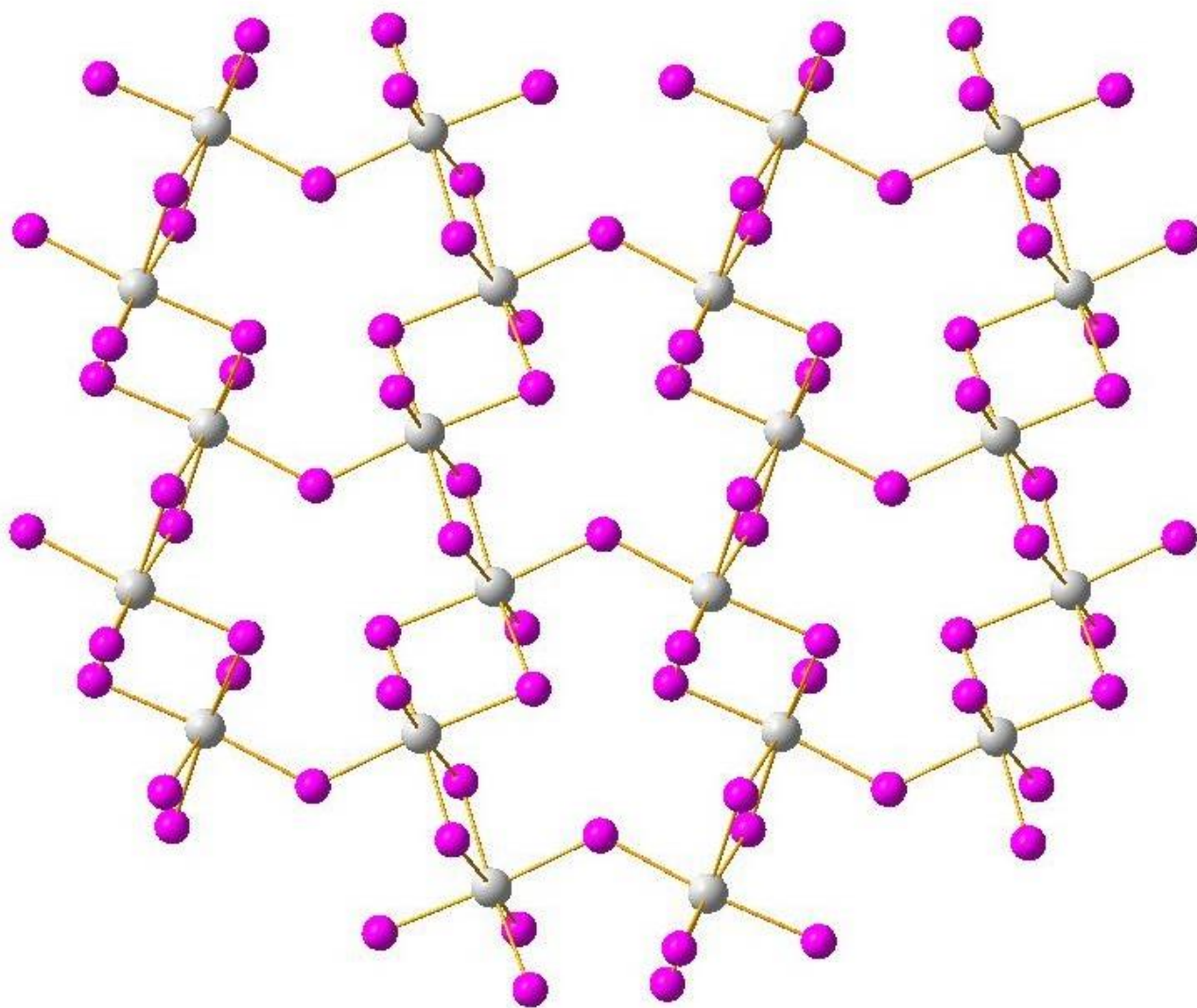


Рис. 44. Структура двухмерного аниона состава $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$

Таким образом, всего нами было получено и структурно охарактеризовано 20 иодидных комплексов висмута с катионами – производными пиридиния, хинолиния либо изохинолиния. Во всех случаях нами были разработаны методики, позволяющие получать **A1-A20** в виде однофазных образцов. Для некоторых органических противоионов показана возможность образования комплексов с анионами различного состава и строения. В значительной степени данными процессами можно управлять, контролируя соотношение реагентов, однако, как неоднократно отмечалось ранее [21], данная стратегия применима не во всех случаях. Получение серии **A1-A20** позволило изучить их оптические свойства.

4.1.2. Оптические свойства иодовисмутатов(III)

При комнатной температуре спектры диффузного отражения иодидных комплексов висмута проявляют четко выраженный край поглощения, соответствующий, согласно литературным данным, непрямому межзонному электронному переходу [3.145–147] (рис. 45). Оценка ШЗЗ привела к значениям от 1.70 до 2.15 эВ (табл. 4).

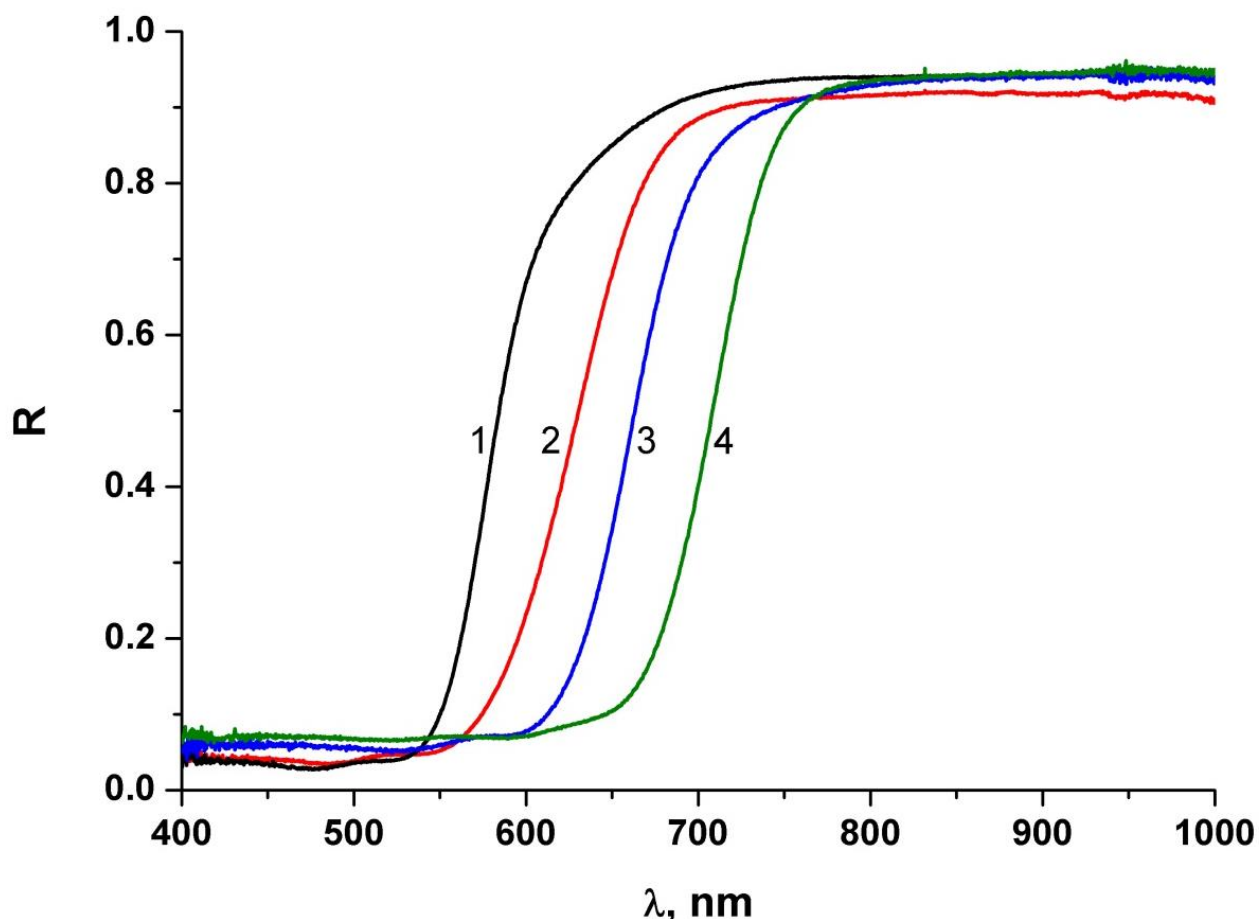


Рис. 45. Спектры диффузного отражения А2 (1), А8 (2), А20 (3) и А3 (4) при комнатной температуре

Следует отметить, что термохромное поведение иодовисмутатов(III) было описано ранее в нескольких работах [7.8.148–150], однако во всех случаях детально данное явление изучено не было, поскольку: как правило, оно описывалось для одного или небольшого числа соединений, но не для больших серий; оценка выраженности изменения окраски проводилась либо визуально, либо по спектрам диффузного отражения, зарегистрированным лишь при двух значениях температур (комнатная и при охлаждении жидким азотом). Исходя из этого, мы решили впервые изучить термохромизм для большого числа иодовисмутатных комплексов различных типов (табл. 4).

E_g иодовисмутатов (III) при комнатной температуре и TKE_g

Шифр	Катион	Анион	ШЗЗ (E_g), эВ	TKE_g , мэВ/°С
A1	1-MePy ⁺	[{Bi ₃ I ₁₀ } _n] ⁿ⁻	1.78	-1.5*
A2	1-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.13	-1.2
A3	1-EtPy ⁺	[{Bi ₃ I ₁₀ } _n] ⁿ⁻	1.70	-1.3*
A4	1-EtPy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.11	-1.2
A5	4-Et-1-MePy ⁺	[α-{Bi ₄ X ₁₄ } _n] ²ⁿ⁻	1.85	-1.2*
A6	4-Et-1-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.06	-1.1
A7	1-MeDMAP ⁺	[α-{Bi ₄ X ₁₄ } _n] ²ⁿ⁻	1.89	-1.6
A8	1-MeDMAP ⁺	[α-{BiI ₄ } _n] ⁿ⁻	1.97	-1.3
A9	1,4-MePy ⁺	[α-{BiI ₄ } _n] ⁿ⁻	2.02	-1.3
A10	1-MeQuin ⁺	[α-{BiI ₄ } _n] ⁿ⁻	1.98	-1.4
A11	1-MeisoQuin ⁺	[α-{BiI ₄ } _n] ⁿ⁻	1.94	-1.2
A12	1-EtQuin ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.09	-1.1
A13	1,2,4,6-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.15	-1.2
A14	1-Et-3-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.11	-1.1
A15	3-Br-1-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.07	-1.4
A16	1-Et-2-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.12	-1.3
A17	N(Et) ₄ ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.09	-1.4
A18	1,2,6-MePy ⁺	[α-Bi ₄ I ₁₆] ⁴⁺	1.82	-1.3
A19	1-EtDMAP ⁺	[α-Bi ₈ I ₂₈] ⁴⁺	1.79	-1.6
A20	1,2-MePy ⁺	[{Bi ₄ I ₁₄ } _n] ²ⁿ⁻	1.84	-1.2

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

При уменьшении температуры край поглощения движется в сторону меньших длин волн (рис. 46). Это указывает на увеличение оптической ширины запрещенной зоны E_g (ШЗЗ) при уменьшении температуры. Отметим, что похожие семейства спектров типичны для всех исследованных образцов. Сходство наблюдаемых изменений для BiI₃ и иодидных комплексов подразумевает сходство их зонной структуры и возможность интерпретации полученных закономерностей путем привлечения ре-

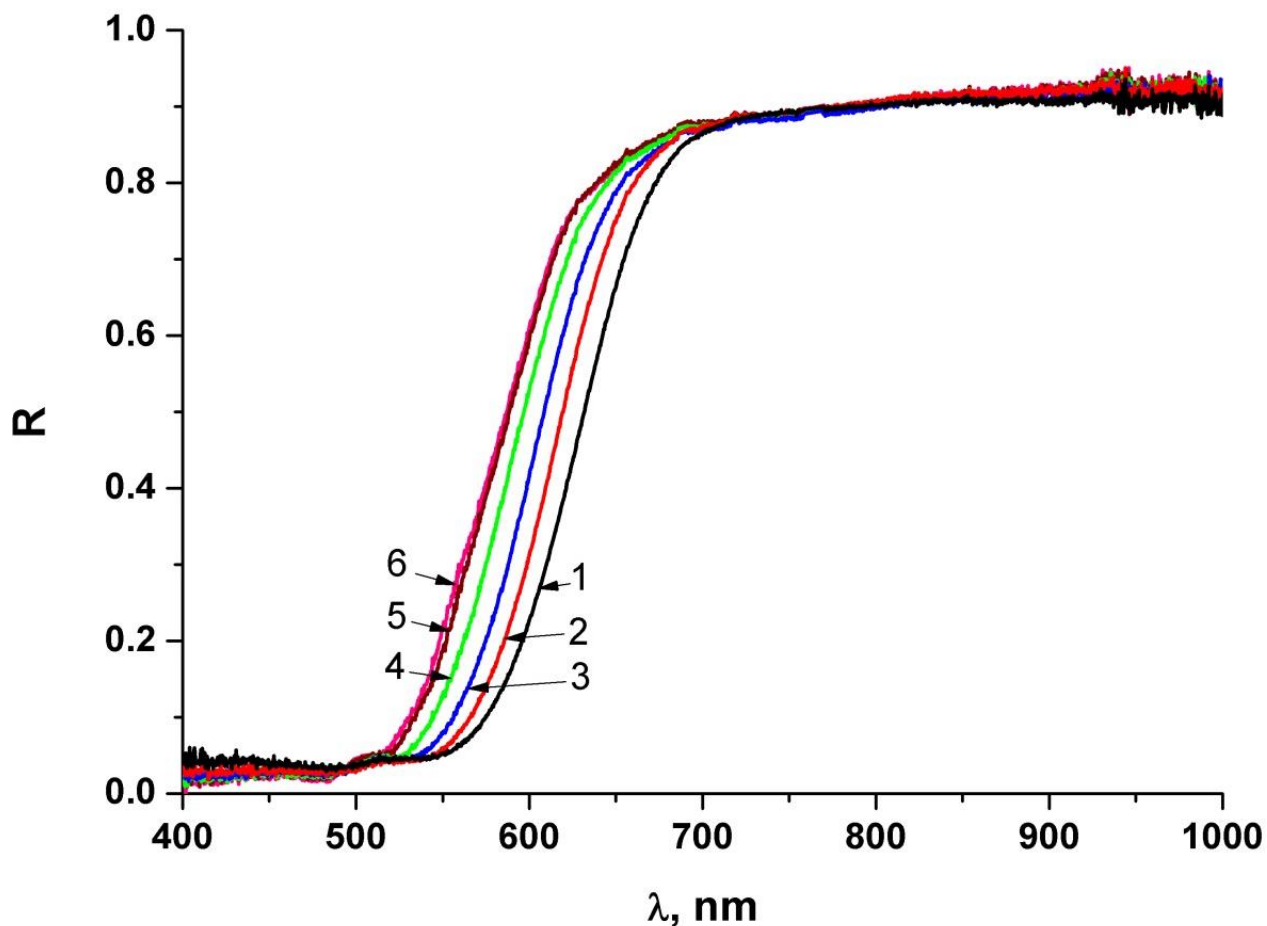


Рис. 46. Спектры диффузного отражения комплекса **A8** при разных температурах: 22°C (1), -14°C (2), -52°C (3), -100°C (4), -146°C (5) и -176°C (6)

Термохромное поведение было изучено для образцов **A1-A20**. Для каждого образца было записано более двадцати оптических спектров при разной температуре в интервале от -180 до +25°C. При этом было установлено, что температурные зависимости ШЗЗ для большинства образцов линейны (рис. 47). Плато в низкотемпературной части зависимостей, ожидаемое согласно [151], в некоторых случаях достигается (**A1, A3, A5**).

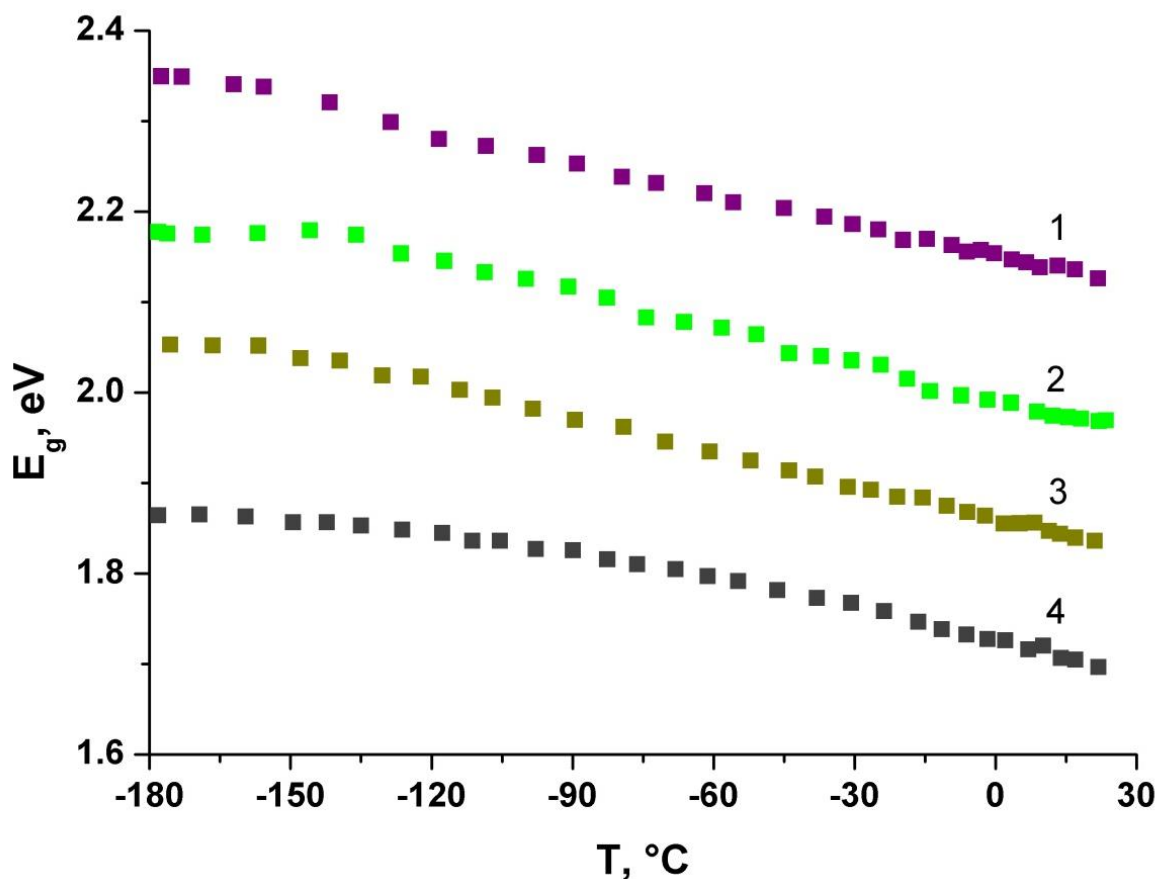


Рис. 47. Температурные зависимости оптической ширины запрещенной зоны для комплексов **A2** (1), **A8** (2), **A20** (3), **A3** (4)

Для всех образцов были вычислены величины температурных коэффициентов ШЗЗ TKE_g путем линейной регрессии температурных зависимостей ШЗЗ (табл. 4). Эти коэффициенты можно считать показателями «выраженности» термохромизма. Для образцов **A1**, **A3** и **A5** вычисление температурного коэффициента (TKE_g) проводилось на линейном участке, так как его зависимость ШЗЗ от температуры нелинейная и выходит на плато (рис. 47).

Исходя из полученных в ходе данного исследования данных, можно отметить следующие закономерности: отличия термохромных свойств у соединений с анионами одного типа несущественны и это позволяет предположить, что природа катиона (при отсутствии хромофорных групп) в общем случае не оказывает влияния на данные свойства, хотя иные предположения выдвигались авторами некоторых работ [152]; ключевым фактором, определяющим оптические свойства, является отношение I/Vi ; поведение всех исследованных иодовисмутатов(III) в целом схоже и родственно поведению ViI_3 [145–147]. В определенном интервале температур изменение ШЗЗ описывается линейной зависимостью, после чего следует выход на плато.

4.2. Галогенидные комплексы теллура(IV)

4.2.1. Полибромид-бромотеллулаты(IV)

Как отмечалось нами в литературном обзоре, на момент начала данной работы был описан всего один пример бромотеллулата(IV), в кристаллической структуре которого присутствуют полибромидные фрагменты [24], связывающиеся с бромидными лигандами анионов $[\text{Te}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$ специфическими нековалентными взаимодействиями (галогенная связь). Данное соединение было получено с использованием CH_3CN в качестве растворителя, при этом никакой характеристики, за исключением РСА, не проводилось. Вместе с тем, ранее было показано [26.27.30], что образование подобных соединений – достаточно распространенное явление для бромовисмутатов(III). Исходя из этого, нами были поставлены задачи: изучение возможности синтеза полибромид-бромотеллулатов(IV) с использованием HBr одновременно в качестве источника галогенидного лиганда и растворителя; изучить влияние строения органического катиона, соль которого используется в реакции, на состав и строение продуктов; охарактеризовать полученные соединения с использованием ключевых физико-химических методов.

4.2.1.1. Синтез и строение полибромид-бромотеллулатов(IV)

Во всех случаях прекурсором для синтеза целевых комплексов являлся оксид теллура(IV), который растворяли при нагревании в HBr . При этом, как и в случае иных галогенметаллатов, в растворе генерируются моноядерные формы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Далее к растворам, содержащим $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и Br_2 , добавляли растворы солей соответствующих органических катионов в HBr (данная методология синтеза ранее была успешно применена для синтеза полибромид-бромовисмутатов(III) [25.26.30]. Как правило, образование целевого продукта легко детектируется визуально (в случаях, когда в катионах отсутствуют хромофорные группы, бромотеллулаты(IV) обладают светло-оранжевой окраской, в то время как полибромидсодержащие производные – темно-красной).

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

Полученные соединения принадлежат к трем типам. В кристаллических структурах **V1-V3** и **V8** (Cat = PyH⁺, 4-MePyH⁺, Me₄N⁺ и 2-ClPyH⁺ соответственно, Тип I) присутствуют октаэдрические моноядерные фрагменты [TeBr₆]²⁻, а также мостиковые фрагменты {Br₂}, которые образуют зигзагообразные цепочки (рис. 48). Во всех случаях октаэдры {TeBr₆} являются искаженными; наблюдается удлинение связей Te-Br для бромидных лигандов, взаимодействующих с {Br₂} (2.821 против 2.605-2.694, 2.717-2.943 против 2.563-2.688, 2.751-2.752 против 2.643-2.688 и 2.899 против 2.567-2.584 Å в **V1**, **V2**, **V3** и **V8** соответственно). Расстояния Br_{терм}...Br_{Br2} составляют 3.089, 3.094-3.231, 3.037-3.052 и 3.183 Å; длины связей Br-Br в {Br₂} схожи (2.338, 2.330-2.340, 2.325 и 2.329 Å). Во всех случаях фрагмент Br_{терм}...Br₂ имеет искаженное линейное строение (Br_{терм}-Br_{Br2}-Br_{Br2} = 172.9, 173.7-177.6, 172.3-174.0 и 170.9°).

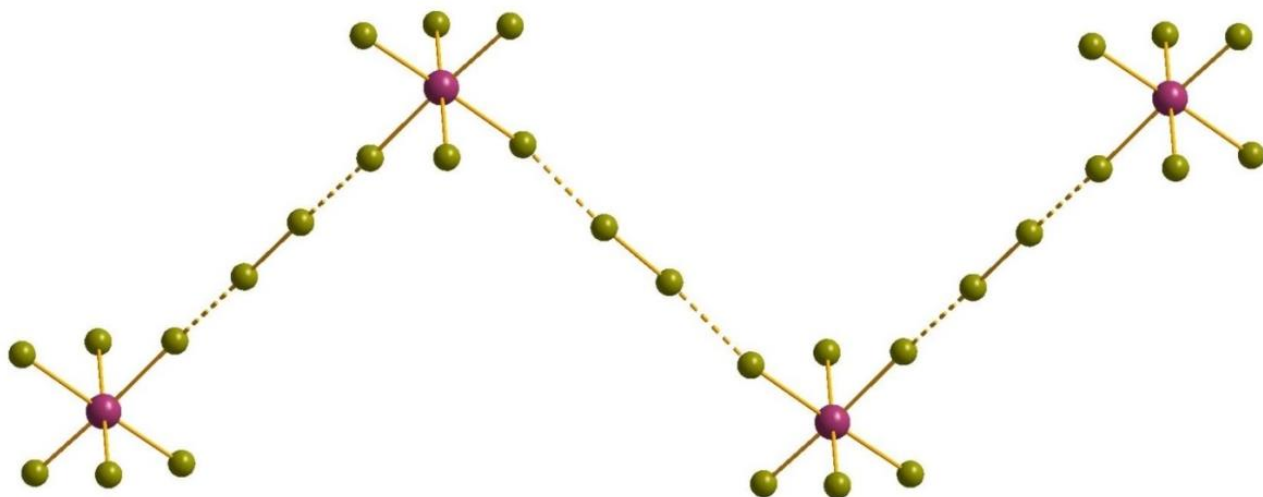


Рис. 48. Структура комплекса $[[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)]_n^{2n-}$ тип I

В случае полибромид-бромотеллурата(IV), в котором в качестве противоиона выступает тетраэтиламмоний (**V4**), структура аниона имеет схожее строение (рис. 49), однако в данном случае фрагменты {Br₂} разупорядочены по четырем позициям, что значительно затрудняет оценку геометрических параметров в данной структуре [153]. Расстояние во фрагменте {Br₂} (2.33) несколько больше, чем в молекулярном Br₂ (2.28). Расстояние Br_{терм}-Br_{Br2} составляет 3.30-3.31 Å.

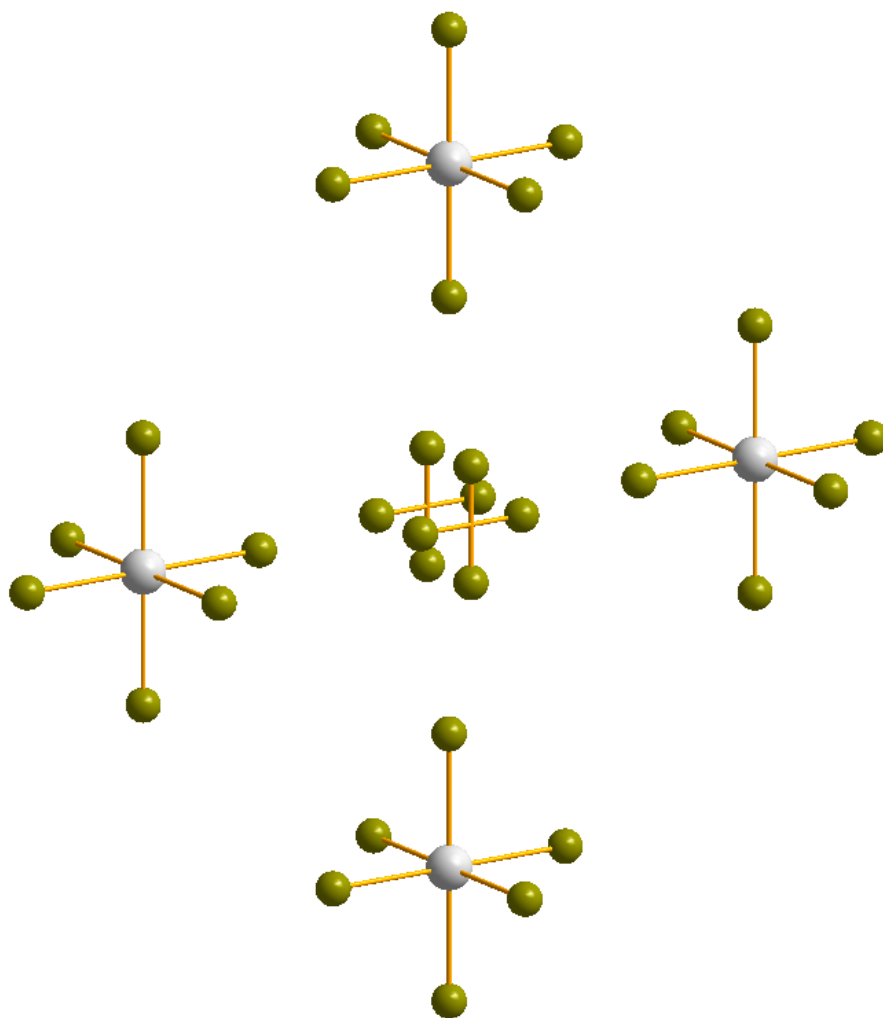


Рис. 49. Структура аниона $[[\text{TeBr}_6(\text{Br}_2)]_n]^{2n-}$, где фрагмент $\{\text{Br}_2\}$ разупорядочен по четырем позициям

В случаях $\text{Cat} = 1\text{-MePy}^+$ (**B5**) и 2-MePyH^+ (**B6**) образуются полибромид-бромотеллулаты Типа II, анион-полибромидная часть которых имеет линейное цепочное строение (рис. 50). Соединения, принадлежащие к структурному типу II, имеют состав, аналогичный типу I; отличия в строении обусловлены иной взаимной ориентацией фрагментов $\{\text{TeBr}_6\}$ и $\{\text{Br}_2\}$. Их особенностью являются меньшие различия длин связей Te-Br в $\{\text{TeBr}_6\}$ (2.643-2.728 Å). Расстояния $\text{Br}_{\text{терм}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}$, а также углы $\text{Br}_{\text{терм}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2}$ в **B6** схожи с найденными в **B1-B3** (3.105 Å, 176.4°). В структуре **B6** наблюдается разупорядочение фрагментов $\{\text{Br}_2\}$ по трем позициям (занятость 0.8:0.1:0.1), поэтому упаковка может быть представлена как суперпозиция цепочек, ориентированных по трём направлениям. Для $\{\text{Br}_2\}$ с занятостью 0.8 $\text{Br}_{\text{терм}}\cdots\text{Br}_{\text{Br}_2} = 3.131$ Å, $\text{Br}_{\text{терм}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2} = 173.9^\circ$. Расстояние во фрагменте $\{\text{Br}_2\}$ (2.33) также немного больше, чем в молекулярном бrome (2.28).

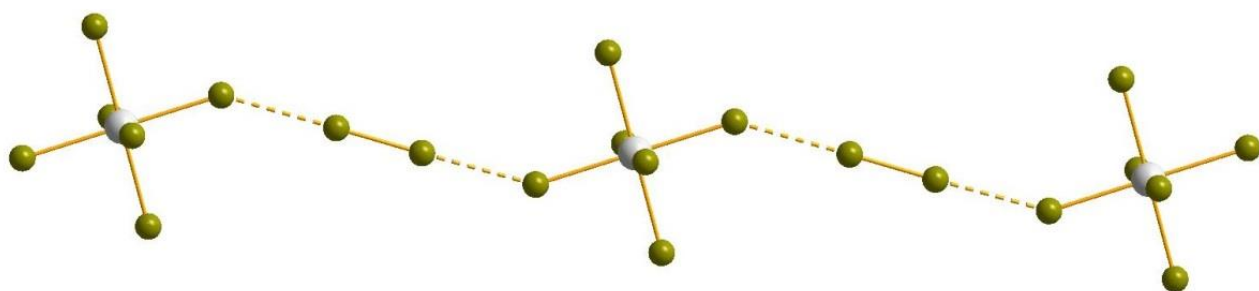


Рис. 50. Структура аниона $[[\text{TeBr}_6(\text{Br}_2)]_n]^{2n-}$ тип II

Реакцией с участием бромистого триметиламмония был получен полибромид-бромотеллулат(IV) иного строения (Тип III) (**B7**) [154]. Его строение обнаруживает сходство с типом I, однако помимо контактов $\text{Br}_{\text{герм}}-\text{Br}_2$ (3.004-3.046 Å), формирующих зигзагообразную цепочку, в структуре присутствуют дополнительные, значительно более длинные (3.584 Å) контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$, связывающие цепочки в двухмерные слои (рис. 51). Таким образом, структура, образуемая $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и $\{\text{Br}_2\}$, оказывается двухмерной.

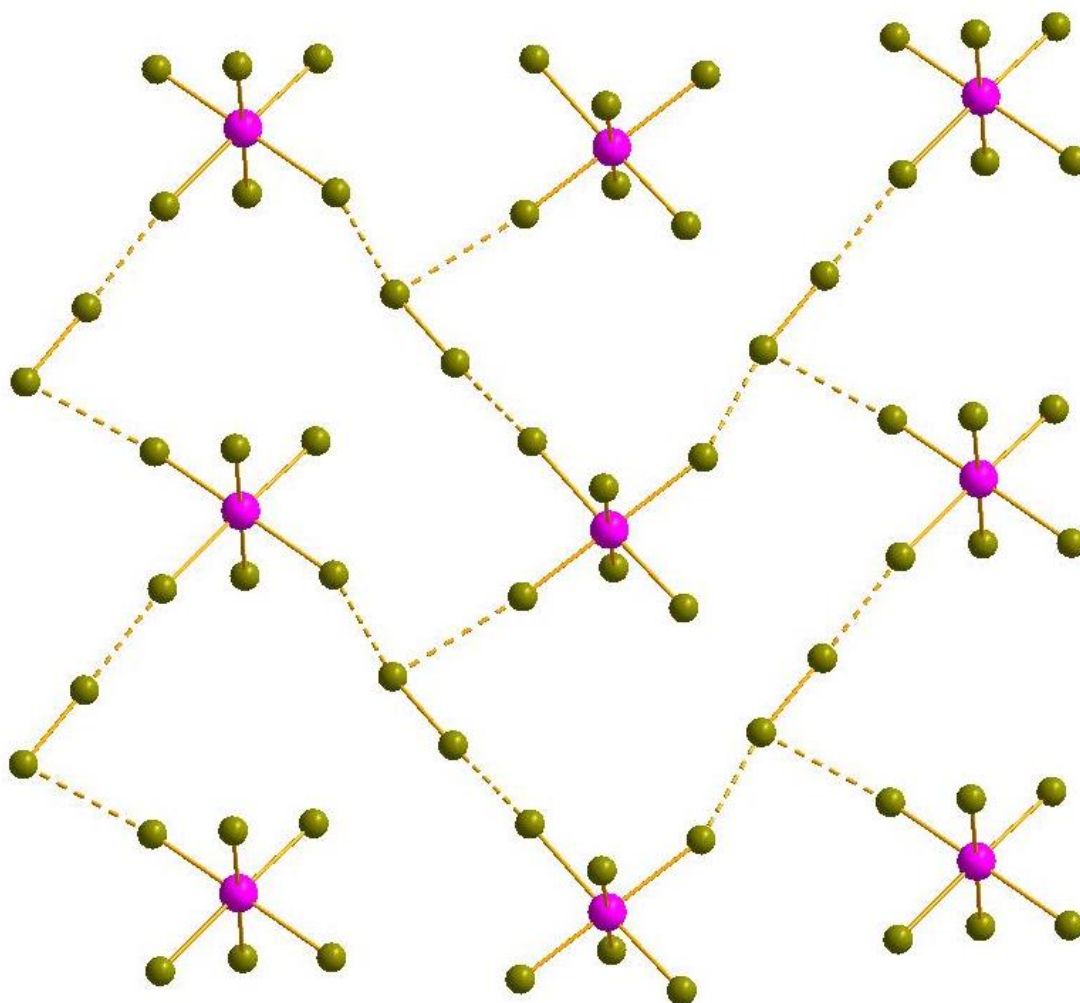


Рис. 51. Строение аниона $[[\text{TeBr}_6(\text{Br}_2)]_n]^{2n-}$ тип III

4.2.1.2. Термическая стабильность полибромид-бромотеллуратов(IV)

В ходе работы с комплексами, содержащими производные пиридиния в качестве противоиона (**B1**, **B2**, **B5**, **B6** и **B8**) было обнаружено, что данные вещества являются нестабильными на воздухе вне бромсодержащего маточного раствора и теряют фрагмент $\{Br_2\}$ при комнатной температуре уже в течение нескольких минут (это легко обнаруживается визуально, поскольку изменение окраски является характерным). Методом РФА было показано, что продуктами разложения **B1**, **B2**, **B5**, **B6** и **B8** являются мооядерные бромидные комплексы типа $Cat_2[TeBr_6]$. В случае комплекса, содержащего 4-метилпиридиний, это подтверждается данными РФА (рис. 52), для всех остальных – данными элементного анализа. Существенных различий в стабильности **B1**, **B2**, **B5**, **B6** и **B8** обнаружить не удалось.

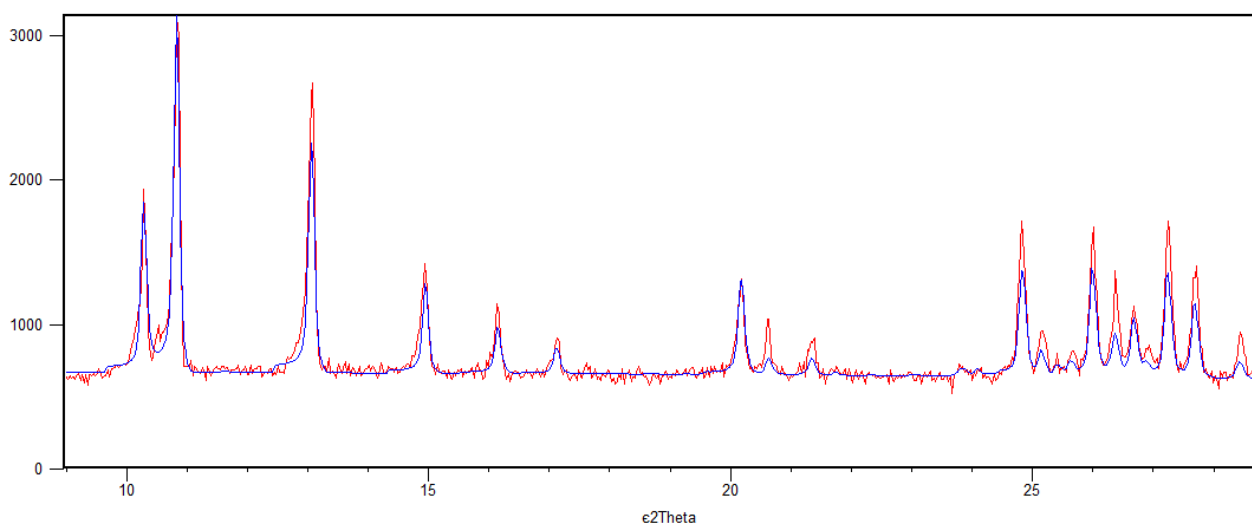


Рис. 52. Теоретическая порошковая дифрактограмма, рассчитанная по данным РСА для $(4-MePyH)_2[TeBr_6]$ (синий) и экспериментально полученная дифрактограмма для продукта распада $(4-MePyH)_2\{[TeBr_6](Br_2)\}$ (красный)

Полибромид-бромотеллураты(IV), содержащие катионы – производные алкил-аммония (**B3**, **B4** и **B5**), показали гораздо большую стабильность. Согласно данным РФА, все они могут быть получены в виде чистых фаз (рис. 53), что позволило провести их характеризацию методом ТГА. Причина столь сильных отличий в поведении полибромид-бромотеллуратов(IV) с различными катионами неочевидна (для родственных комплексов $Vi(III)$ столь сильных различий не наблюдается).

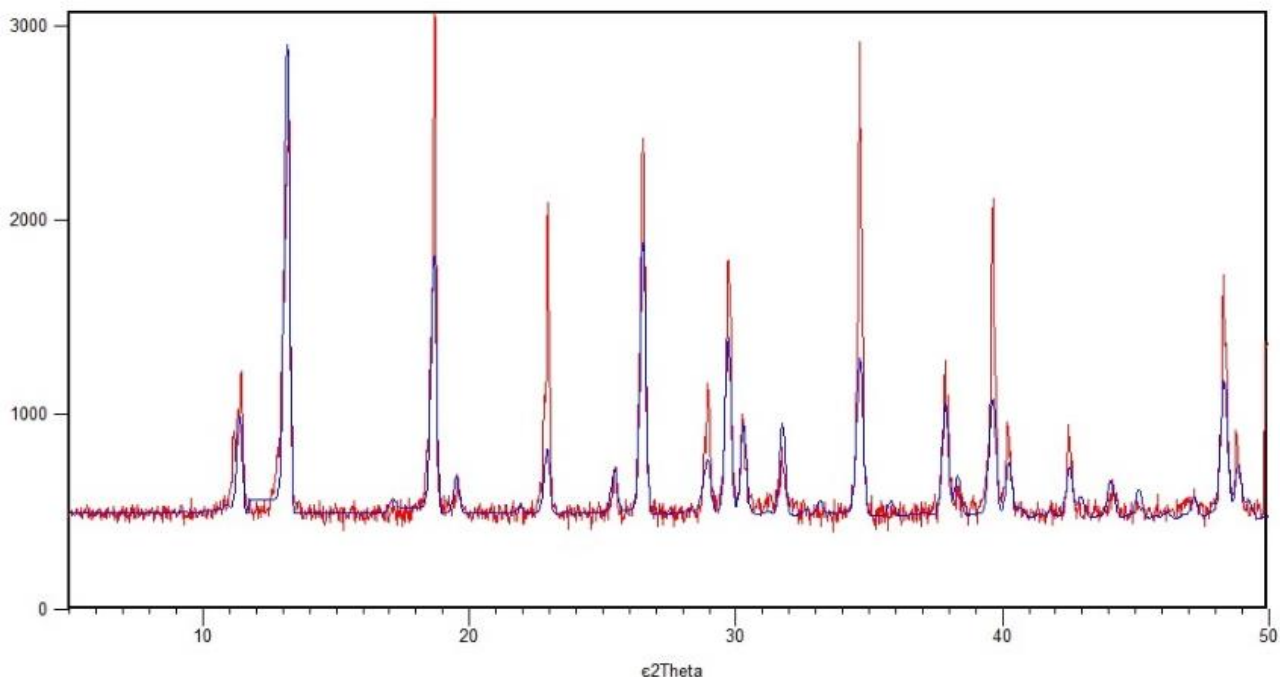


Рис. 53. Теоретическая порошковая дифрактограмма, рассчитанная по данным РСА для $(\text{NMe}_4)_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ (синий) и экспериментально полученная дифрактограмма (красный)

Согласно данным ТГА, **В3** стабилен до $\approx 150^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании наблюдается постепенная потеря массы, соответствующая $\{\text{Br}_2\}$, в диапазоне $150\text{--}340^\circ\text{C}$. Дальнейший распад сопровождается сильным эндо-эффектом (рис. 54) и завершается при $\approx 370^\circ\text{C}$.

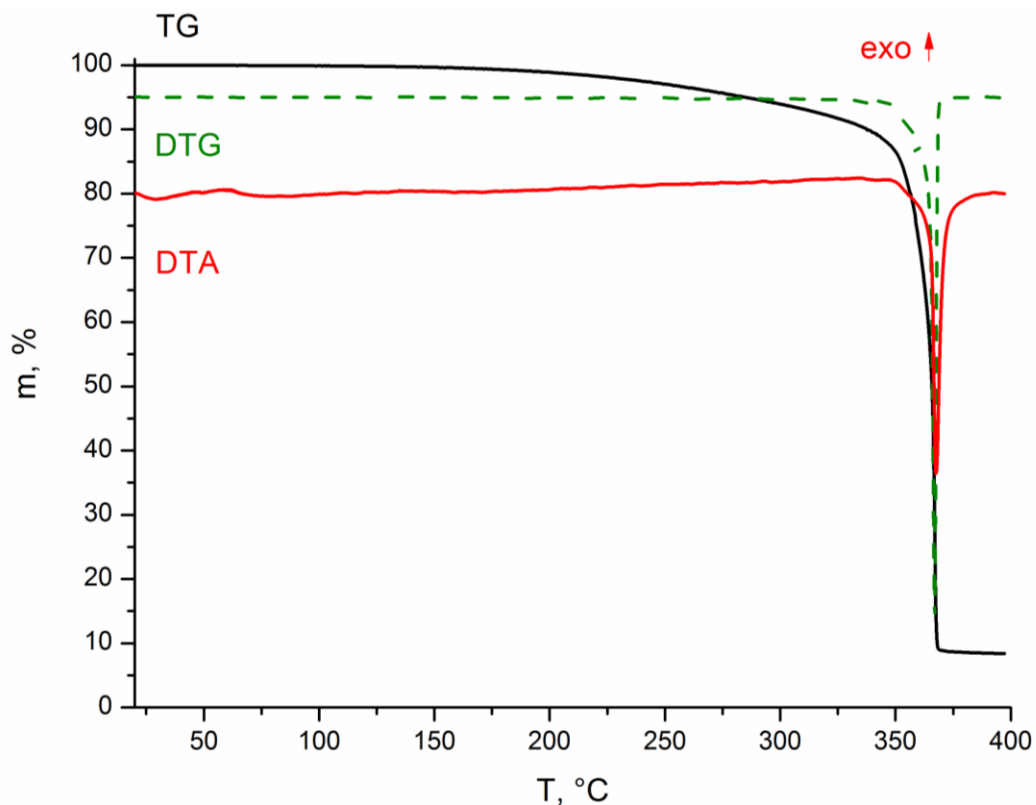


Рис. 54. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для **В3**

Разложение **B7** происходит по более сложному пути (рис. 55). Первый этап, соответствующий элиминированию $\{Br_2\}$, начинается при $\approx 70^\circ C$ и завершается при $\approx 210^\circ C$. Дальнейший распад протекает в три этапа, каждый из которых сопровождается эндо-эффектами.

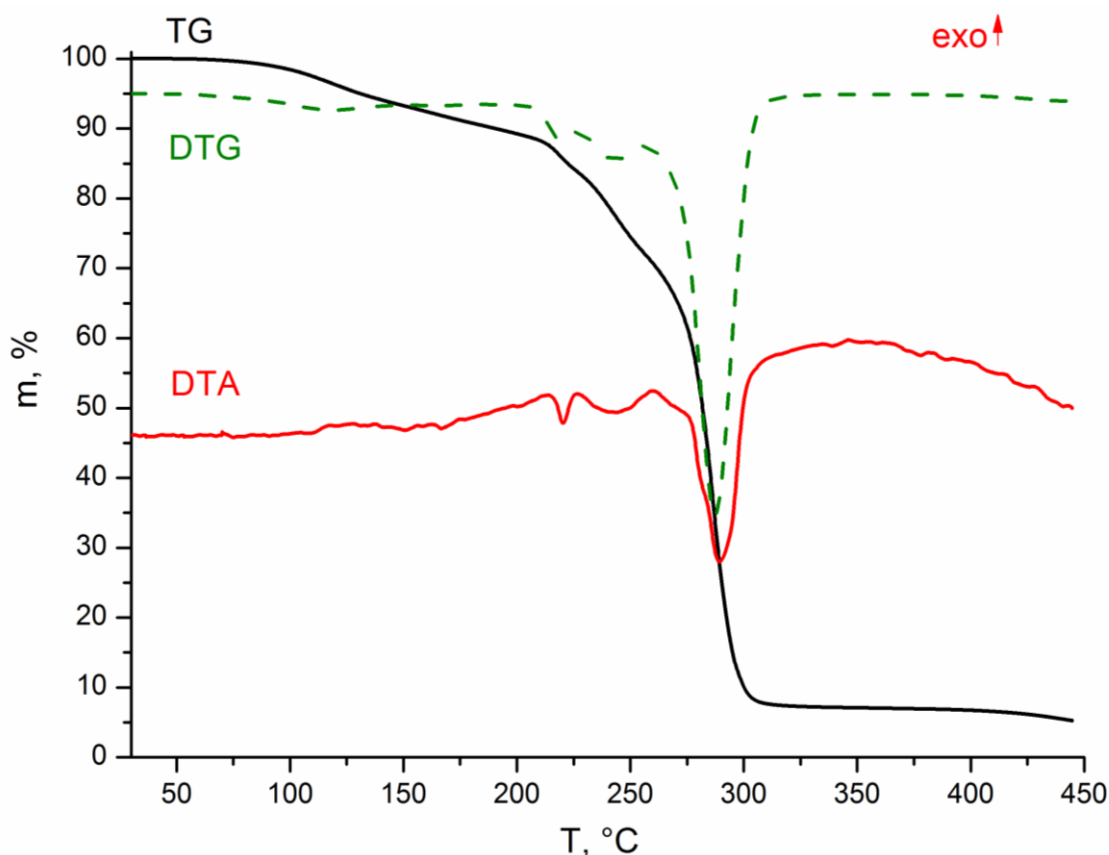


Рис. 55. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для **B7**

Для **B4** потеря $\{Br_2\}$ наблюдается в диапазоне $115-285^\circ C$; масс-спектры показывают наличие пиков при $m/z = 79$ и 81 , соответствующим $\{Br\}$. При $T = 130^\circ C$ на кривой ДСК наблюдается эндо-эффект, по всей вероятности, связанный с фазовым переходом (рис. 56). Дальнейший распад ($285-310^\circ C$) соответствует фрагментации катионов тетраэтиламмония и анионов $[TeBr_6]^{2-}$; в масс-спектрах присутствуют осколочные пики с $m/z = 15, 27, 28, 30$; менее интенсивны пики $m/z = 79, 81, 44, 52$. Финальным продуктом разложения является элементарный Te (на ДСК наблюдается эффект при $445^\circ C$, $T_{пл}(Te) = 449.6^\circ C$).

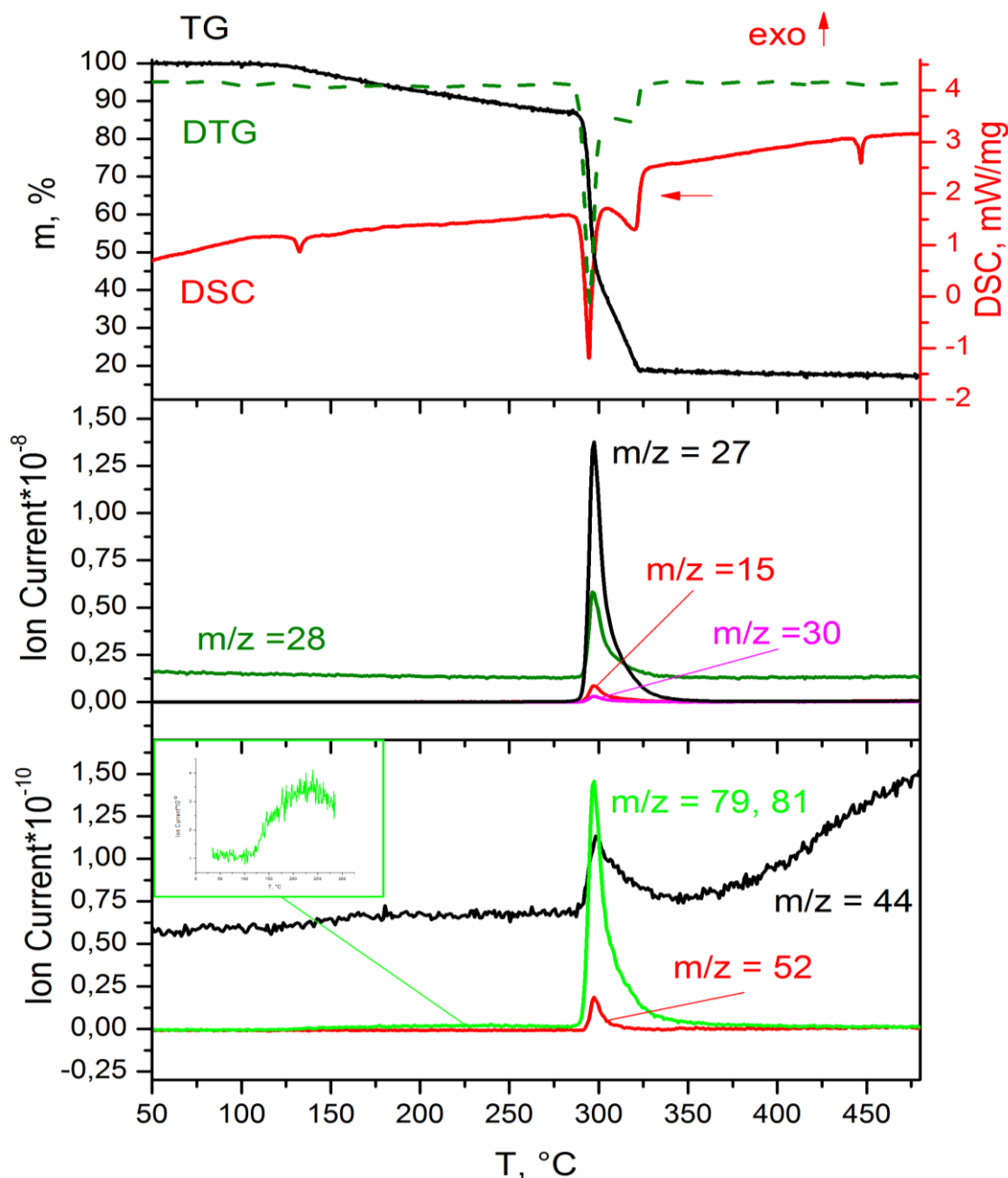


Рис. 56. Кривые ТГА и фрагменты масс-спектров продуктов распада **B4**

4.2.1.3. Спектральные характеристики полибромид-бромотеллуратов(IV)

Спектры диффузного отражения для **B3**, **B4** и **B7** имеют схожий вид (рис. 57). Оценка величины ширины запрещённой зоны для этих соединений методом Кубелки-Мунка [3] дает значения порядка 2 эВ (например, 1,95 эВ для **B7**).

Спектры КР представлены ниже (рис. 58). Для **B3**, **B4** и **B7** наблюдается сильное сходство формы спектров; интенсивные пики при 272 , 271 и 265 см^{-1} , соответственно, относятся к фрагменту $\{\text{Br}_2\}$. Как и для родственных соединений Bi(III) , данные величины хорошо согласуются с литературными данными для комплексов Cu [155] и Pt [156] (257 - 260 и 262 - 277 см^{-1} , соответственно).

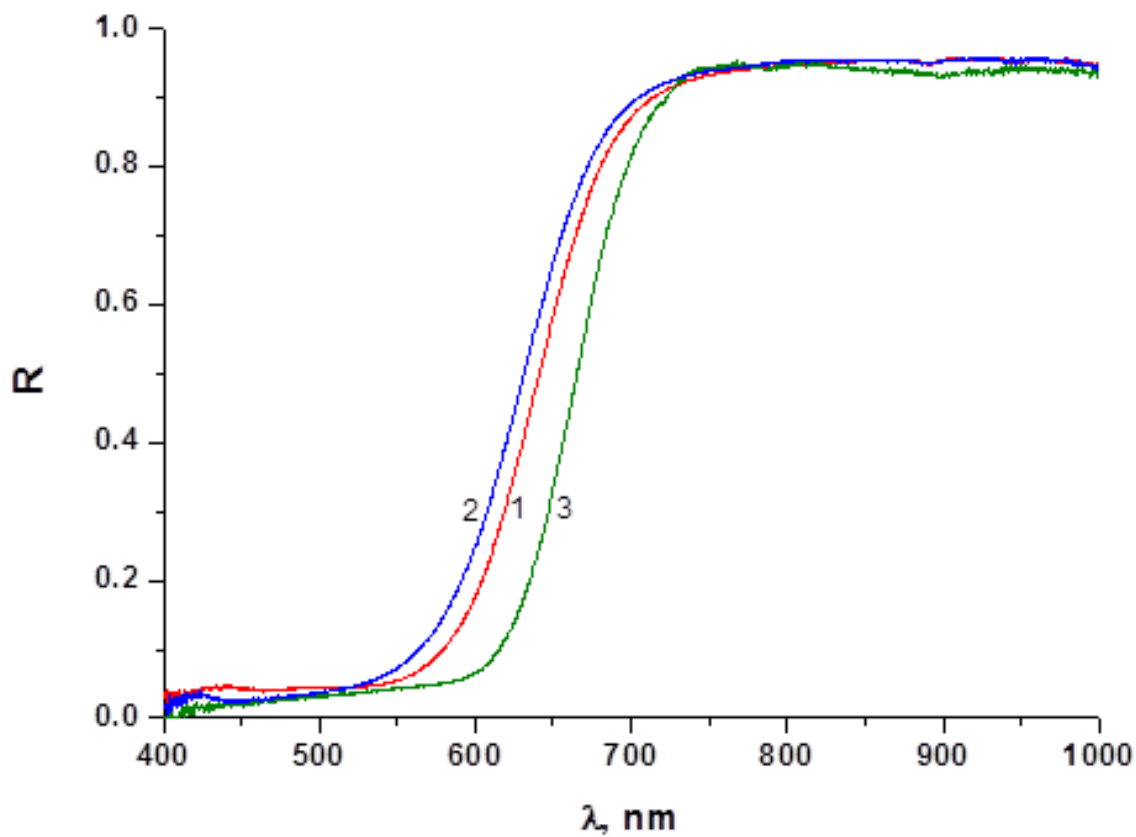


Рис. 57. Спектры диффузного отражения для **B7** (1), **B3** (2) и **B4** (3)

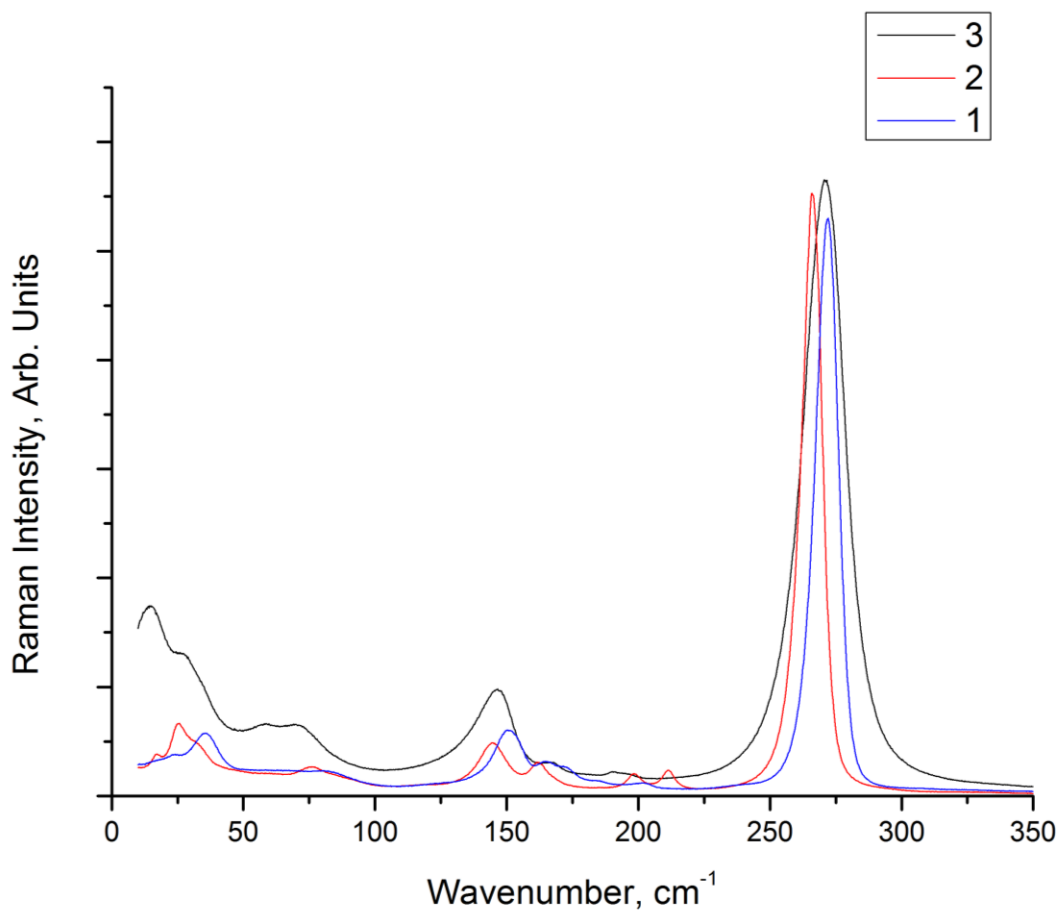


Рис. 58. Спектры КР для **B7** (1), **B4** (2) и **B4** (3)

4.2.1.4. Квантово-химические расчеты¹

Квантовохимические расчеты широко применяются в координационной химии, в том числе для оценки энергий нековалентных взаимодействий разных типов [157–164]. С целью определения энергий галогенной связи в полученных нами полибромид-бромотеллуратах(IV), были выполнены расчеты методом **DFT** и топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера [165] для модельных кластеров **B1-B3**, **B5** и **B7**. Диаграммы контуров лапласиана распределения ($\nabla^2\rho(r)$) и нулевые значения поверхности для **B7** показаны ниже (рис. 59). Для визуализации нековалентных взаимодействий был проведен анализ приведенного градиента плотности (RDG) [166] и получены изоповерхности RDG для **B7** (рис. 59).

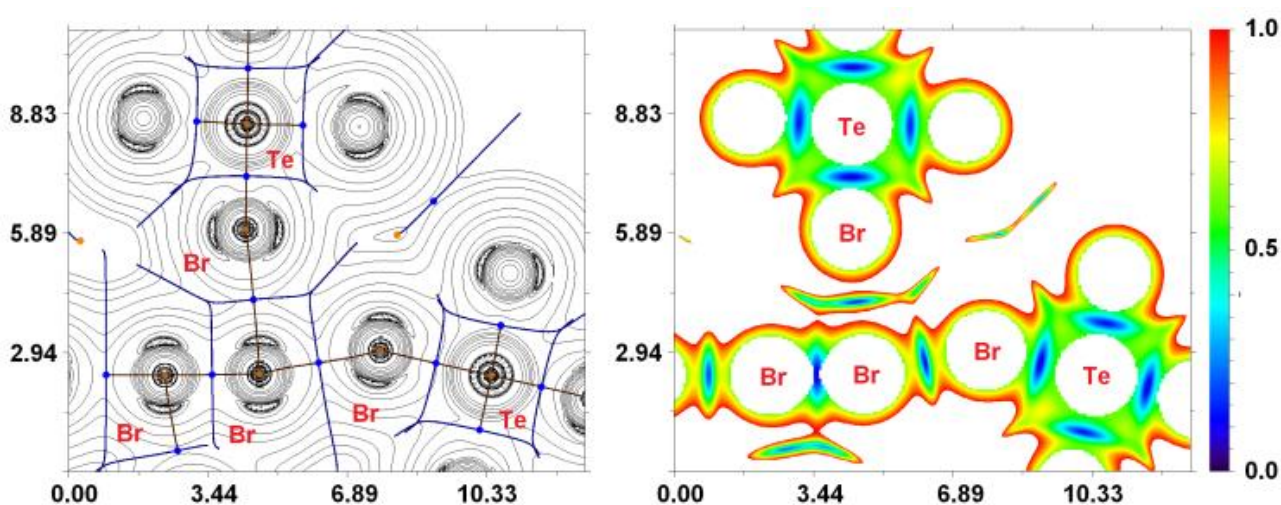


Рис. 59. Контурная диаграмма лапласиана распределения $\nabla^2\rho(r)$, пути связи и избранные поверхности с нулевым потоком (слева) и RDG-изоповерхности (справа), относящихся к межмолекулярным нековалентным взаимодействиям $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в **B7**.

Энергии межмолекулярных контактов $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в модельных кластерах **B1-B3**, **B5** и **B7** оценены в соответствии с несколькими алгоритмами, предложенными в работе [167]. Расчетная энергия этих супрамолекулярных контактов варьируется в диапазоне 1.3 до 4.1 ккал/моль (табл. 5)

Сравнивая энергии взаимодействий $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в полибромид-бромотеллуратах(IV) с производными алкиламмония в качестве противоиона (**B7** и **B3**), и в **B1**, **B2** и **B5**, где в качестве противоиона выступает производное пиридиния, можно отметить, что в случае **B7** и **B3** они выше. Этот параметр коррелирует с общей стабильностью полученных полибромидов теллура. Следует, однако, отметить, что в случае родственных

¹ Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с к.х.н. А.С. Новиковым (СПбГУ)

комплексов Bi(III) попытка нахождения подобных корреляций оказалась безуспешной [168].

Т а б л и ц а 5

Значение плотности всех электронов – $\rho(\mathbf{r})$, Лапласиан электронной плотности – $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, плотность энергии – H_b , потенциальная плотность энергии – $V(\mathbf{r})$, и кинетическая энергия Лагранжа – $G(\mathbf{r})$, длины связей - l (Å)

	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	E_{int}^a	E_{int}^b	l
B1	0.020	0.052	0.001	-0.011	0.012	3.5	3.2	3.089
B2	0.017	0.044	0.001	-0.010	0.010	3.1	2.7	3.187
B2	0.015	0.039	0.001	-0.008	0.009	2.5	2.4	3.230
B3	0.021	0.057	0.001	-0.012	0.013	3.8	3.5	3.052
B3	0.021	0.059	0.001	-0.013	0.014	4.1	3.8	3.037
B5	0.019	0.052	0.001	-0.011	0.012	3.5	3.2	3.105
B7	0.008	0.019	0.000	-0.004	0.005	1.3	1.3	3.704
B7	0.009	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	3.584
B7	0.020	0.059	0.001	-0.012	0.013	3.8	3.5	3.046
B7	0.021	0.063	0.001	-0.013	0.015	4.1	4.0	3.004

$$^aE_{int} = -V(\mathbf{r})/2 \text{ [169]}$$

$$^bE_{int} = 0.429 G(\mathbf{r}) \text{ [170]}$$

4.2.2. Полиiodид-бромотеллулаты(IV)

В литературе на момент начала исследования не было описано ни одного соединения, в составе которого одновременно присутствовали бы полиiodидные и бромотеллуратные фрагменты. Исходя из этого, логичным развитием работы являлась попытка синтеза таких комплексов с использованием подходов, аналогичных таковым для полибромид-бромотеллуратов(IV), а также – в случае успеха – всесторонняя характеристика полученных соединений. Дополнительным аргументом в пользу проведения данных экспериментов были их ожидаемые оптические свойства: наличие в структуре полиiodидных фрагментов должно было привести к уменьшению величины ширины запрещённой зоны, что могло бы сделать полученные соединения перспективными кандидатами на роль компонентов фотовольтаических устройств.

4.2.2.1. Синтез и строение полииодид-бромотеллуридов(IV)

Методология синтеза, примененная нами в данной части работы, в целом аналогична описанной выше: оксид теллура(IV) растворяли в HBr, генерируя тем самым мооядерные формы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, далее добавляли I_2 и растворы солей соответствующих органических катионов в HBr. В общей сложности нами было получено семь полииодид-бромотеллуридов(IV) состава $\text{Cat}_{2n}[\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n]$. Как и полибромид-бромотеллуриды, все они имеют аналогичный состав полигалогенид-галогенметаллатной части. Четыре из них ($\text{Cat} = \text{PyH}^+$, 4-MePyH^+ , 1-MePy^+ , TMA^+ , **C1-C4**) имеют анион зигзагообразного строения и относятся к описанному выше структурному типу I (рис. 60).

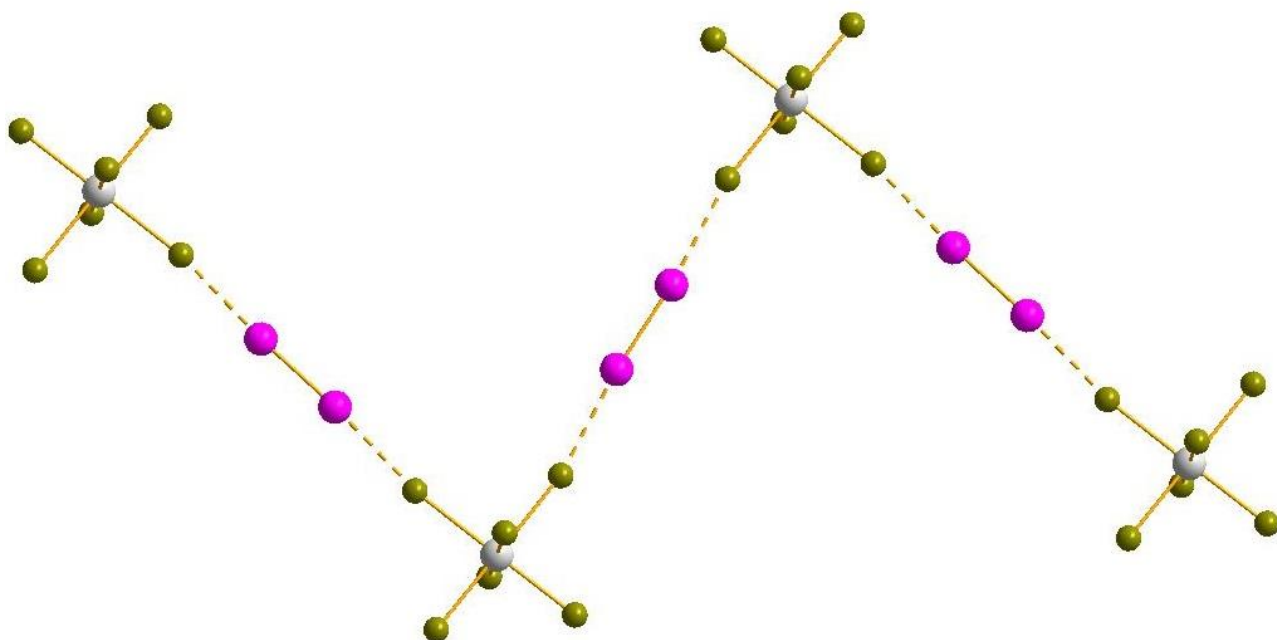


Рис. 60. Структура аниона $[\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n]^{2n-}$ тип I

Основные геометрические параметры приведены ниже (табл. 6). Стоит обратить внимание на следующие примечательные факты: расстояния $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_{\text{I}_2}$ во всех случаях сопоставимы с $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ в изотипных полибромидных комплексах теллура; связи Te-Br в большинстве случаев удлинены для лигандов, участвующих в контактах $\text{Br} \cdots \text{I}$.

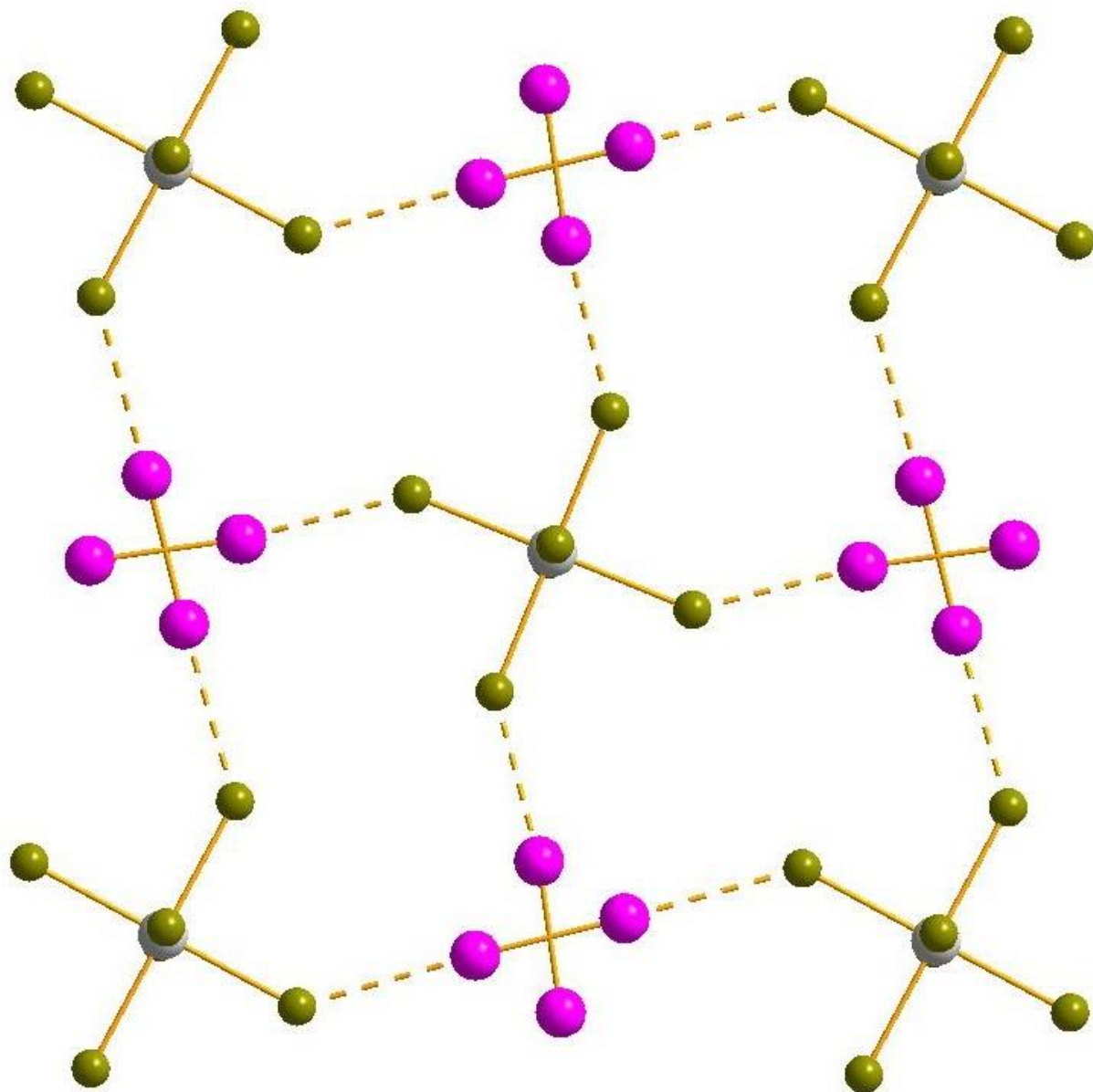


Рис. 62. Структура аниона $[\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n]^{2n-}$, где мостиковый фрагмент $\{\text{I}_2\}$ разупорядочен по двум позициям

Комплекс **C7** ($\text{Cat} = 2\text{-MePyH}^+$) также можно считать относящимся к типу I однако в данном случае строение полииодид-анионной части сильно искажено (рис. 63) в сравнении с **C1-C4**. Это вызвано уменьшением угла Te-Br-I , который составляет 134.8° (для сравнения, угол Te-Br-I в **C1** равен 166.2°). Интересно, что данный эффект мало сказывается на других геометрических параметрах, которые в целом соответствуют диапазонам, приведенным выше (табл. 6) ($\text{I-I} = 2.710\text{-}2.711 \text{ \AA}$, $\text{Br}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_{12} = 3.252\text{-}3.270 \text{ \AA}$, $\text{Br-I-I} = 168.9^\circ$, $\text{Te-Br}_{\text{терм}} = 2.644\text{-}2.705 \text{ \AA}$, $\text{Te-Br}_{12} = 2.775\text{-}2.811 \text{ \AA}$).

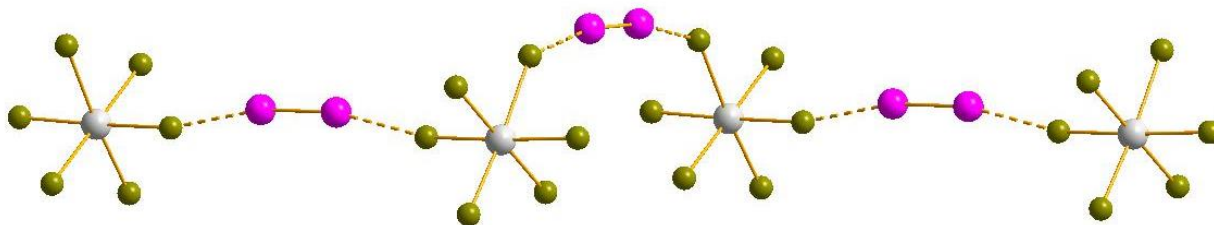


Рис. 63. Структура аниона $[[\text{TeBr}_6(\text{I}_2)]_n]^{2n-}$ искаженный тип I

4.2.2.2. Термическая стабильность полииодид-бромотеллуридов(IV)

В отличие от соответствующих полибромид-бромотеллуридов(IV), все без исключения представители серии полииодид-бромотеллуридов(IV) устойчивы после выделения в течение, по меньшей мере, нескольких дней. Следует также отметить, что они могут быть выделены в чистом виде (согласно данным РФА и ЭА), что позволило выполнить ТГА для полученных соединений. Во всех случаях, в полном соответствии с прогнозом, первый этап потери массы соответствует удалению фрагмента $\{\text{I}_2\}$, однако данный процесс протекает с рядом индивидуальных особенностей и при разной температуре. Комплекс С1 стабилен до $\approx 100^\circ\text{C}$ (рис. 64); элиминирование $\{\text{I}_2\}$ протекает в интервале до $\approx 125^\circ\text{C}$. Кривая ТГА С2 в целом схожа с С1 (рис. 64), но разложение начинается при несколько более высокой температуре ($\approx 105^\circ\text{C}$).

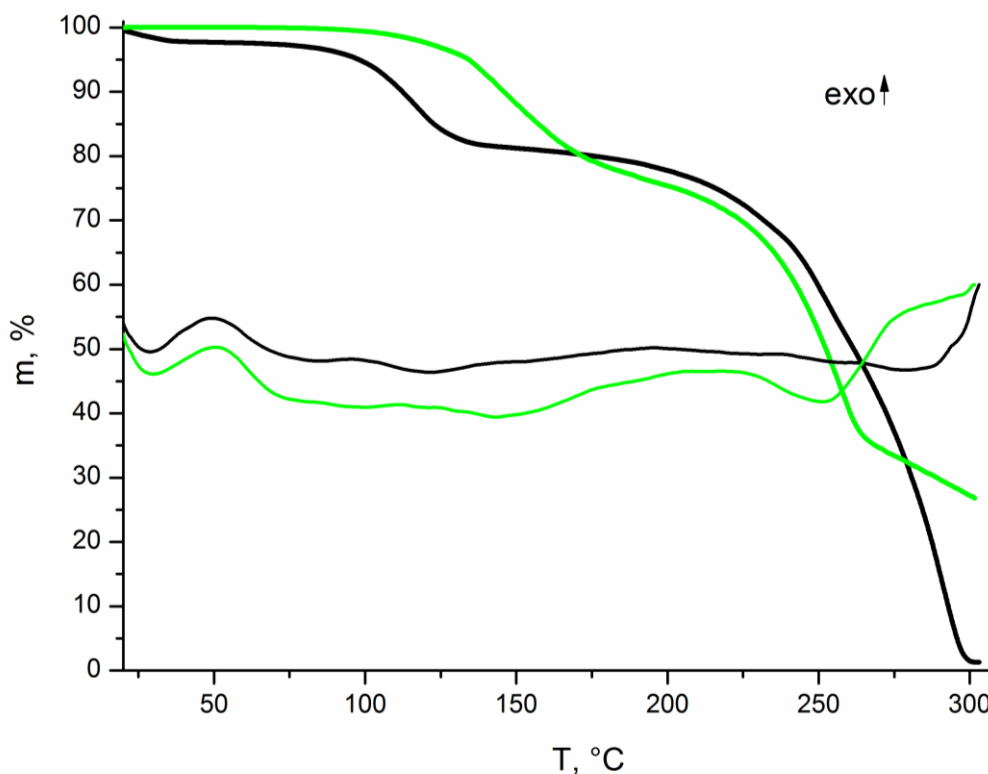


Рис. 64. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для С1 (черный) и С2 (зелёный)

Схожую устойчивость проявляет С7 (рис. 65), но, как и для С3, стадия потери {I₂} имеет более сложный характер.

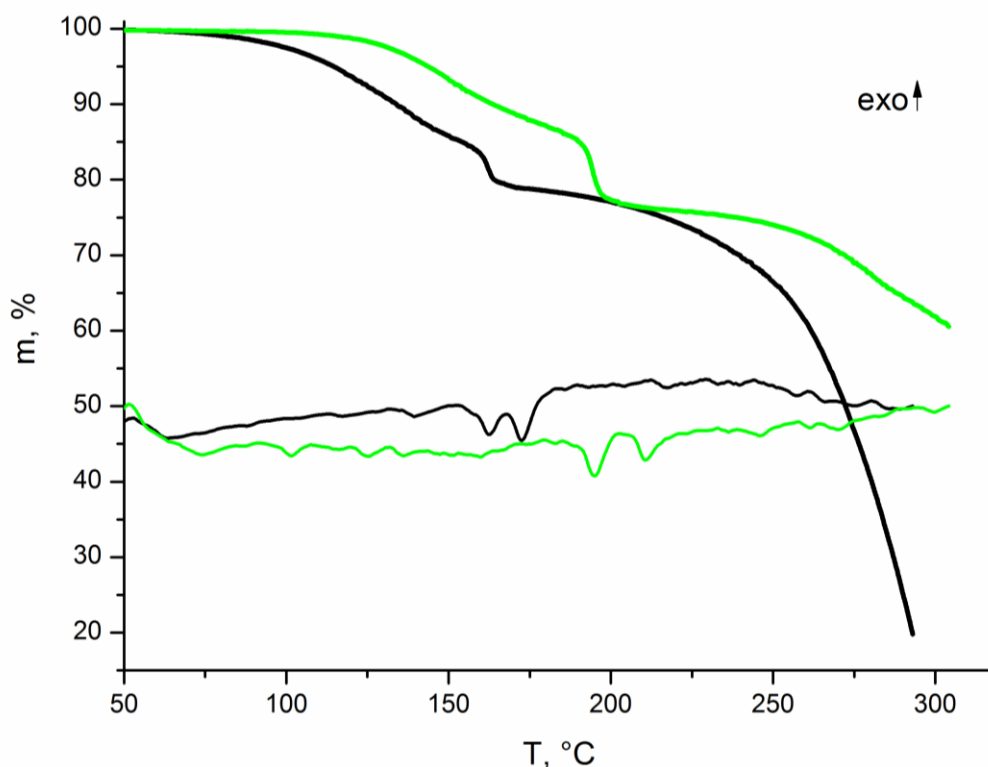


Рис. 65. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для С3 (черный) и С7 (зелёный)

Так, в случаях С5 (рис. 66) и С6 (рис. 66) разложение начинается при $\approx 80-85^\circ\text{C}$, стадия потери {I₂} имеет сложный характер.

Максимальную стабильность демонстрирует соединение, содержащее катионы тетраметиламмония (С4): потеря массы начинается при температуре выше 200°C (рис. 66). Данное соединение – единственный полученный нами представитель серии полииодид-бромотеллуридов(IV) с катионами – производными алкиламмония, и примечательна явная аналогия с поведением родственных полибромидсодержащих комплексов: устойчивость тетраалкиламмонийных солей значительно выше, чем пиридиниевых. Причины этого эффекта неясны.

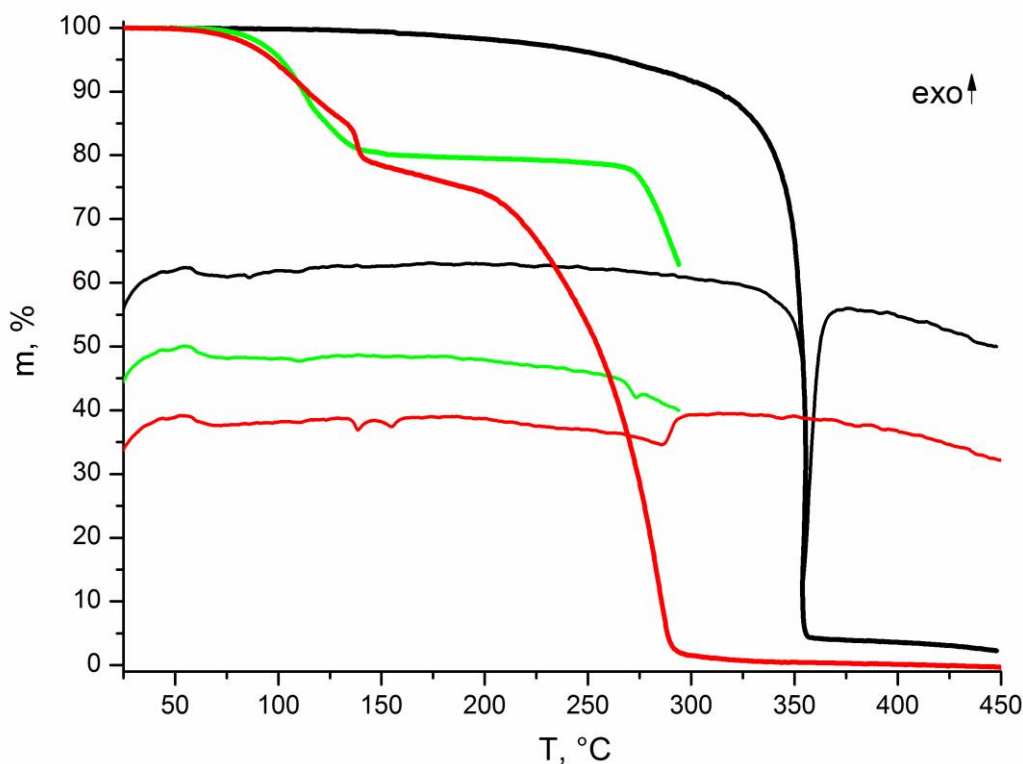


Рис. 66. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для С6 (зелёный), С5 (красный) и С4 (черный)

4.2.2.3. Спектральные характеристики полиионид-бромотеллуридов(IV)

Спектры комбинационного рассеяния полиионид-бромотеллуридов(IV) похожи между собой (рис. 67). Во всех случаях пики, соответствующие фрагменту $\{I_2\}$, находятся в типичном диапазоне (ср. с 180, 174, 174 см^{-1} в структурно близких гетеролигандных комплексах, см. [171]).

При комнатной температуре спектры диффузного отражения всех образцов проявляют четко выраженный край фундаментального поглощения (рис. 68). Для всех образцов рассчитаны значения ширины запрещённой зоны, и их значения предсказуемо меньше, чем у полибромид-бромотеллуридов(IV).

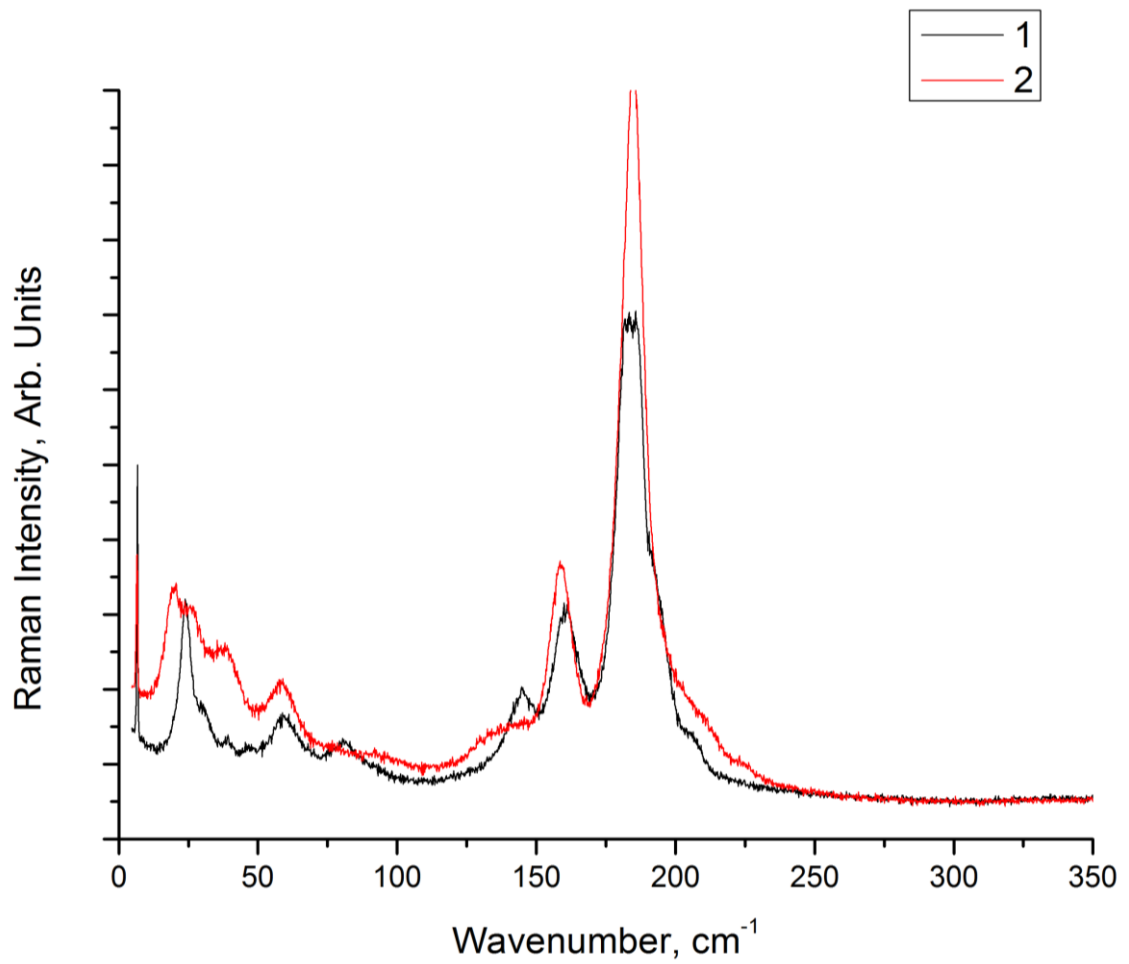


Рис. 67. Спектры комбинационного рассеяния C1 (черный) и C2 (красный)

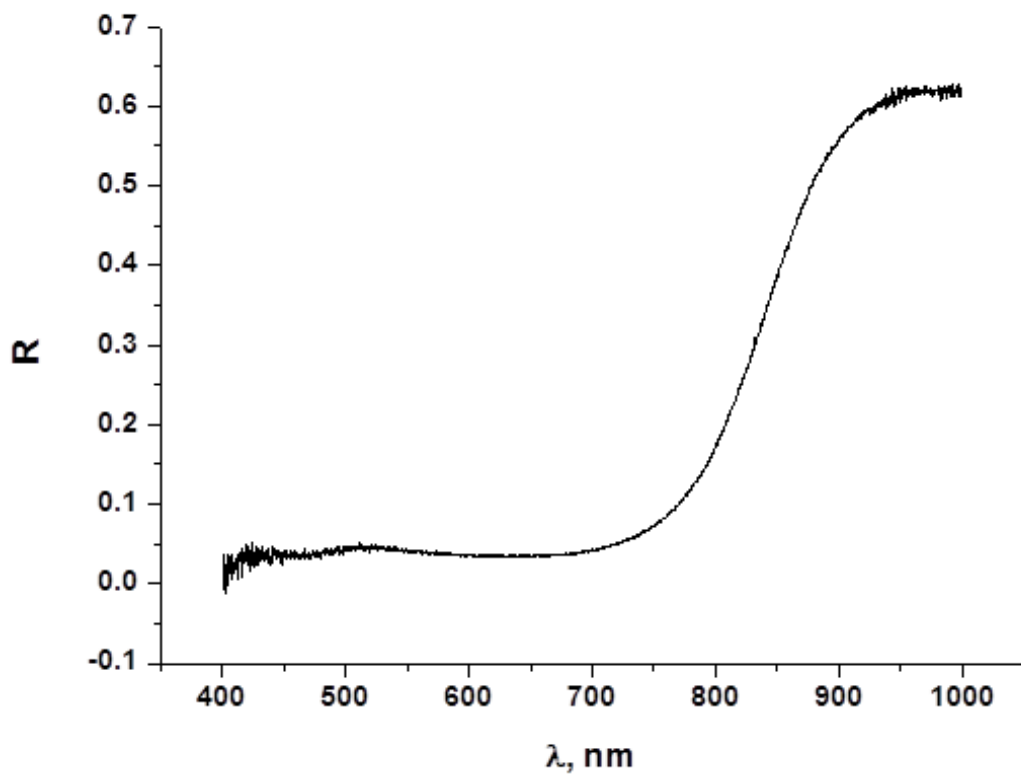


Рис. 68. Спектр диффузного отражения для C1

Таким образом, всего нами было получено и структурно охарактеризовано 7 комплексных соединений теллура состава $\text{Cat}_{2n}\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}_n$. Все комплексы выделены в чистом виде, что подтверждено методом РФА и элементного анализа. Изучена термическая стабильность синтезированных соединений, а также их оптические свойства. Обобщение полученных данных приведено далее (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

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

Шифр	Катион\Cat	ШЗЗ (эВ)	ТГА (°С)	Выход (%)
C1	PyH ⁺	1.45	100	65
C2	4-МеPyH ⁺	1.49	105	62
C3	1-МеPy ⁺	1.42	125	61
C4	N(Me) ₄ ⁺	1.56	200	68
C5	3-МеPyH ⁺	1.49	85	68
C6	1-МеDMAР	1.66	85	72
C7	2-МеPyH ⁺	1.51	100	66

4.2.3. Бромотеллулаты(IV)

4.2.3.1. Синтез и строение бромотеллулатов(IV)

Эксперименты, направленные на получение полибромид-бромотеллулатных комплексов, построенные по общей схеме « $[\text{TeBr}_6]^{2-} + \text{HBr} + \text{Br}_2 + \text{CatBr}_x$ », не всегда приводили к желаемым результатам, т.е. образованию продукта, содержащего полигалогенидные фрагменты. Как правило, такой исход эксперимента легко заметен визуально (как отмечено выше, различия в окраске бромотеллулатов(IV) и полибромидсодержащих соединений весьма существенны). Нами был выполнена характеристика для серии таких «нежелательных» продуктов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, во всех случаях продуктами реакции являются бромотеллулаты(IV) с моноядерным анионом состава $\text{Cat}_2[\text{TeBr}_6]$. Дополнительные эксперименты по схеме « $[\text{TeBr}_6]^{2-} + \text{HBr} + \text{CatBr}$ », то есть в отсутствие Br_2 , ведут к аналогичным результатам. Всего было получено 16 соединений данной серии (табл. 8).

Расстояния Te-Br и выходы для бромидных комплексов теллура состава Cat₂[TeBr₆]

Шифр	Катион\Cat	Te-Br, Å	Выход (%)
E1	2-MePyH	2.694-2.714	76
E2	3-MePyH ⁺	2.621-2.775	79
E3	4-MePyH ⁺	2.691-2.712	77
E4	1-EtPy ⁺	2.696-2.701	78
E5	2-IPyH ⁺	2.703-2.707	74
E6	3-ClPyH ⁺	2.690-2.705	73
E7	3-BrPyH ⁺	2.648-2.737	77
E8	3-IPyH ⁺	2.652-2.741	68
E9	2-Br-5-MePyH ⁺	2.677-2.697	69
E10	3,5-ClPyH ⁺	2.687-2.697	63
E11	1,2-MePy ⁺	2.692-2.702	81
E12	1,3-MePy ⁺	2.696-2.729	84
E13	1,4-MePy ⁺	2.695-2.709	79
E14	2,6-MePyH ⁺	2.685-2.703	75
E15	2,4,6-MePyH ⁺	2.651-2.737	75
E16	2-ClPyH ⁺	2.692-2.702	71

В некоторых случаях (например, **E1, E2, E7, E6**) Cat₂[TeBr₆] были выделены в виде сольватов, которые, однако являются неустойчивыми, что подтверждается данными элементного анализа (при выдерживании образцов на воздухе происходит постепенная потеря H₂O). Октаэдр [TeBr₆]²⁻ претерпевает большее или меньшее искажение в различных структурах; расстояния Te-Br различается незначительно (табл. 8).

4.2.3.2. Термическая стабильность бромотеллуридов(IV)

Несмотря на то, что в литературе описано достаточно большое число бромотеллуридов(IV), систематическое изучение их термической стабильности ранее не описывалось. Нами был проведен ТГА для всех полученных соединений данной серии. Вопреки ожиданиям, нами были обнаружены существенные отличия в поведении различных комплексов данного класса [172], в результате чего было выделено

несколько групп. Представители первой (**E1**, **E2**) не претерпевают изменений до $\approx 160^\circ\text{C}$ (рис. 69), при более высоких температурах для обоих соединений наблюдаются эндо-эффекты (174 и 158°C , соответственно), по-видимому, отвечающие плавлению (сопутствующая потеря массы отсутствует или пренебрежимо мала).

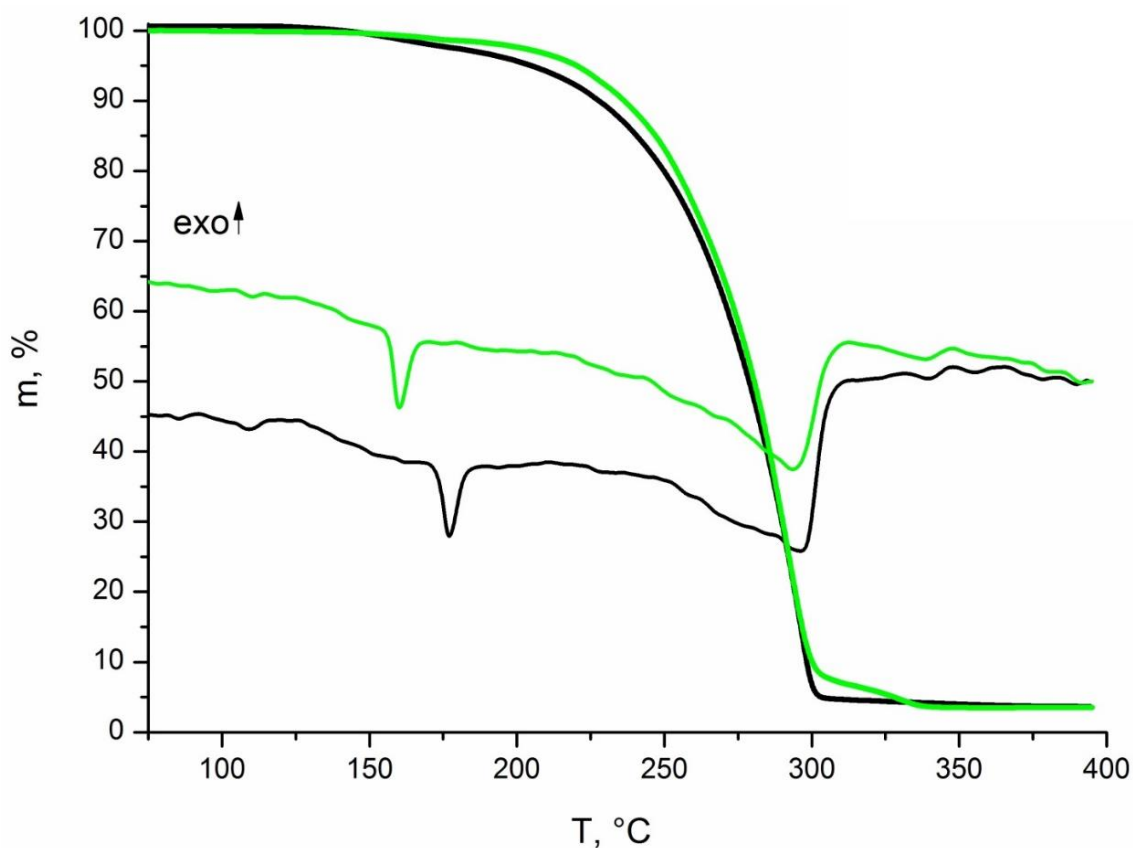


Рис. 69. Кривые ТГА и ДТА для **E1** (черный) и **E2** (зеленый)

В случаях **E6** и **E7** (рис. 70) разложение происходит в три трудноразделимых этапа (150 - 290 и 120 - 290°C), каждый из которых сопровождается эндо-эффектами. Для **E3**, **E14** и **E15**, данные этапы могут быть выделены более четко, они принадлежат интервалам 200 - 300 (**E14**, **E15**) и 300 - 375°C (**E3**), соответственно (рис. 71). На кривой ДТА **E3** присутствует эндо-эффект при 141°C , который соответствует плавлению либо (менее вероятно) фазовому переходу.

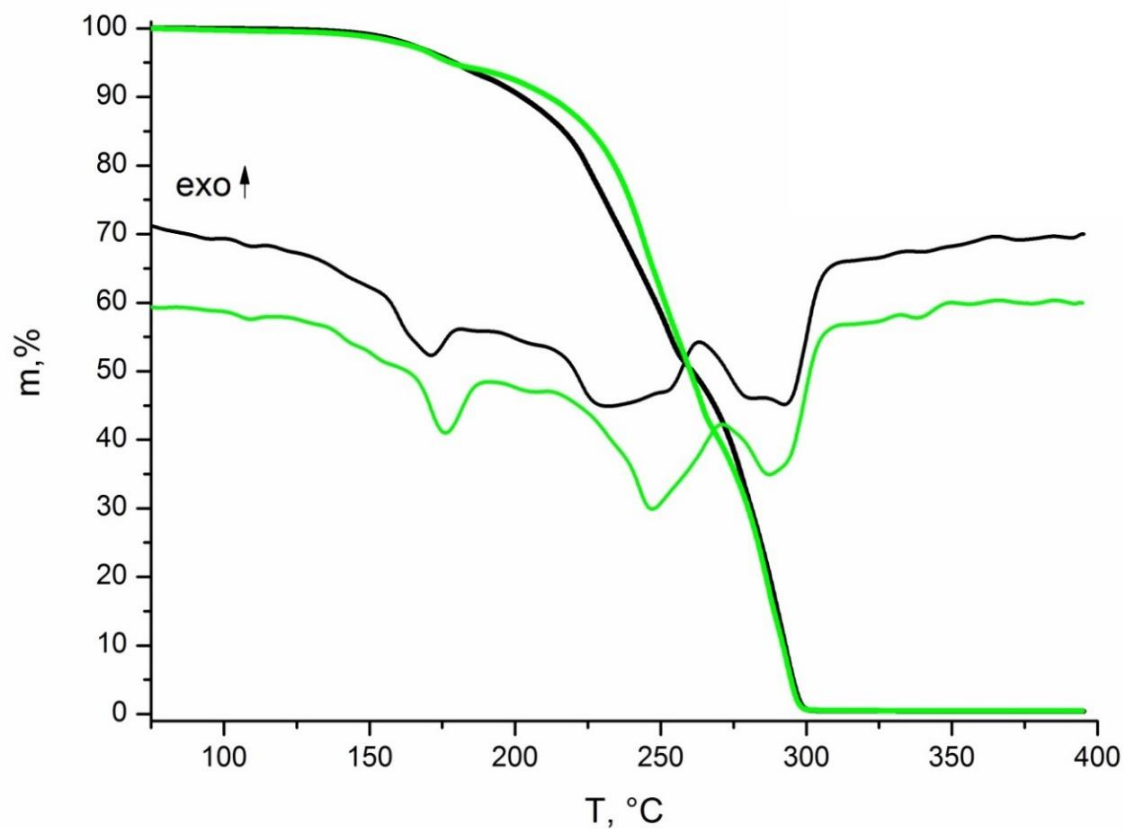


Рис. 70. Кривые ТГ и ДТА для **Е6** (черный) и **Е7** (зеленый)

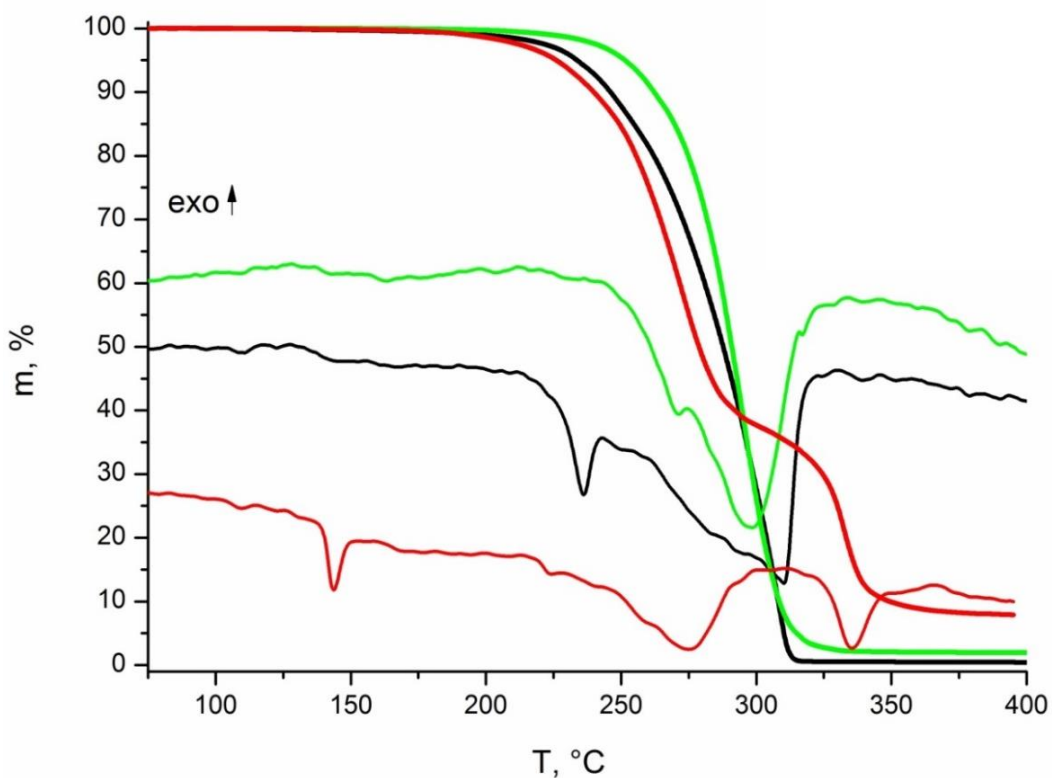


Рис. 71. Кривые ТГ и ДТА для для **Е3** (красный), **Е14** (черный) и **Е15** (зеленый)

Наконец, последняя группа – **E4**, **E12** и **E13** – отличается сравнительно высокой температурой начала разложения (рис. 72). Необычный эндо-эффект, присутствующий на кривой ДТА **E4**, наиболее вероятно, соответствует фазовому переходу.

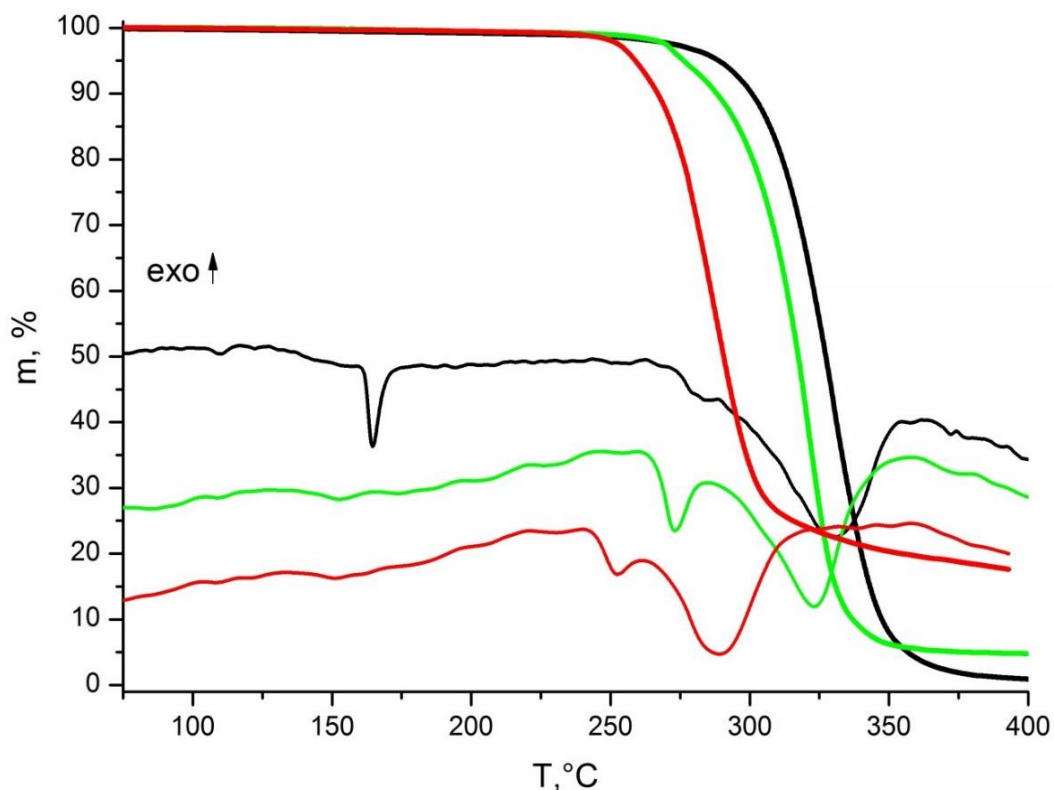


Рис. 72. Кривые ТГ и ДТА для **E4** (черный), **E12** (зеленый) и **E13** (красный)

Можно отметить, что соединения, содержащие катионы – N-протонированные производные пиридина, демонстрируют меньшую термическую стабильность в сравнении с комплексами с алкилированными аминами. Это в целом ожидаемо и объясняется тем, что депротонирование в данных случаях требует значительно меньше энергии, чем элиминирование алкильных групп. Во всех случаях распад сопровождается полной потерей массы, что также в целом ожидаемо (образуются только летучие продукты).

4.2.3.3. Оптические свойства бромотеллуридов(IV)

Как упоминалось нами выше, несмотря на то, что термохромное поведение отмечалось для ряда галогенидных комплексов теллура, систематически это явление не изучалось. Для бромотеллуридов(IV) данный эффект был описан только для отдельных примеров [120.173.174], однако во всех случаях спектральные характеристики определялись только при двух значениях температур, что не позволяет определить

характер их изменения. Для изучения термохромных свойств бромотеллуридов(IV) нами был применен подход, аналогичный описанному ранее для иодовисмутатов(III).

При комнатной температуре спектры диффузного отражения всех образцов **E1-E16** схожи и проявляют четко выраженный край поглощения (рис. 73). Оценка ширины запрещенной зоны привела к очень близким значениям от 2.08 до 2.19 эВ (табл. 9).

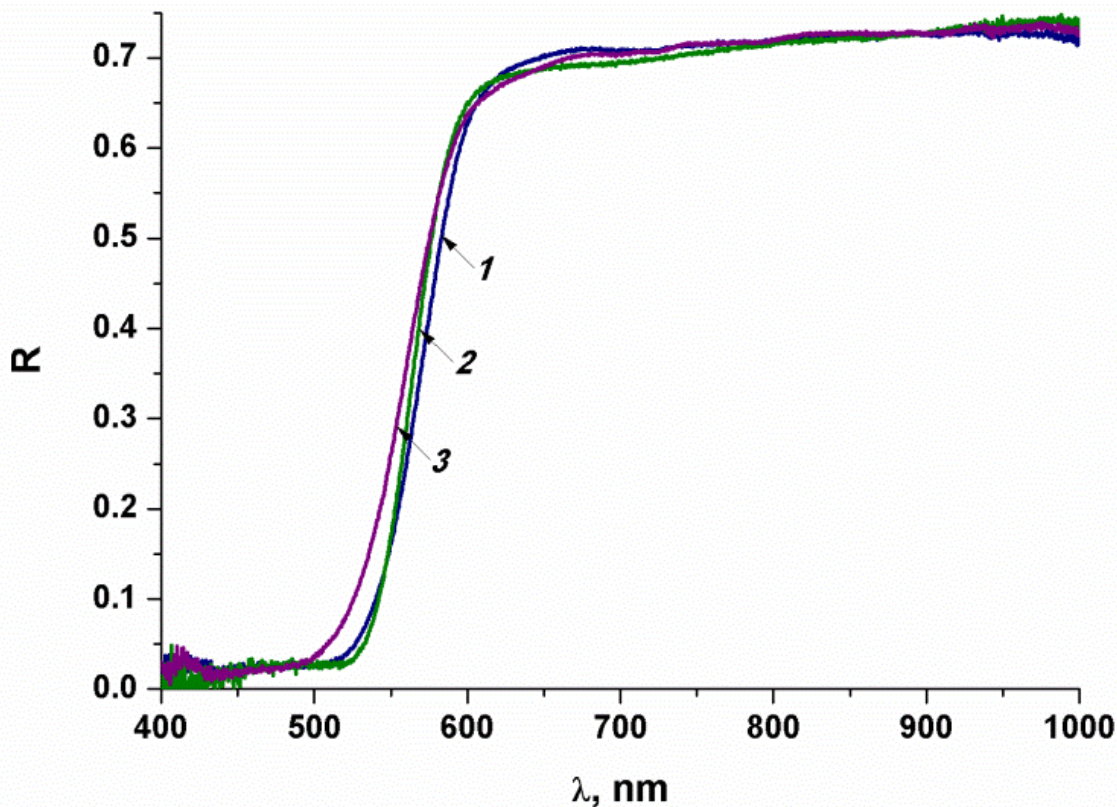


Рис. 73. Спектры диффузного отражения при комнатной температуре для **E2** (1), **E12** (2) и **E15** (3)

При уменьшении температуры край поглощения движется в сторону меньших длин волн (рис. 74). Это указывает на увеличение оптической ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) E_g при уменьшении температуры, типичное для полупроводников [151].

Термохромизм был изучен для образцов **E1-E16**. Для каждого образца было записано около двадцати оптических спектров при разной температуре в интервале от -180 до +25 °С. При этом было установлено, что температурные зависимости ШЗЗ для большинства образцов линейны (рис. 75). Плато в низкотемпературной части зависимостей, ожидаемое согласно [151], не достигается в рамках исследованного интервала температур.

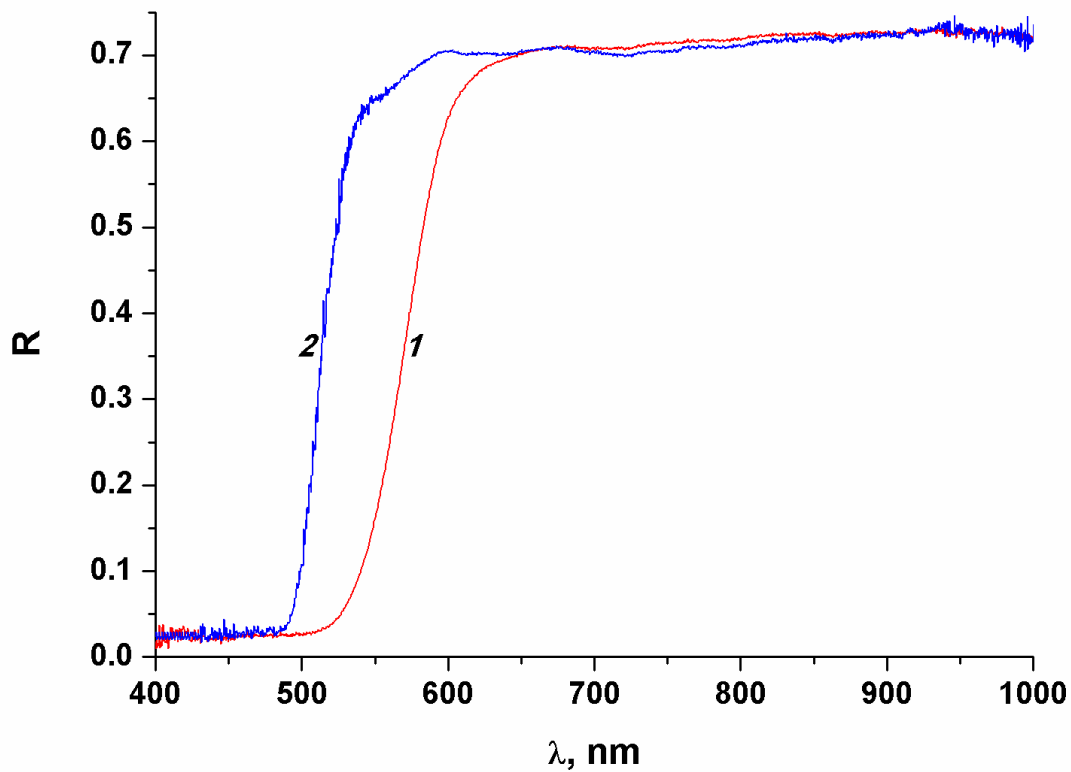


Рис. 74. Спектры диффузного отражения образца E2 при комнатной температуре (1) и -178 °C (2)

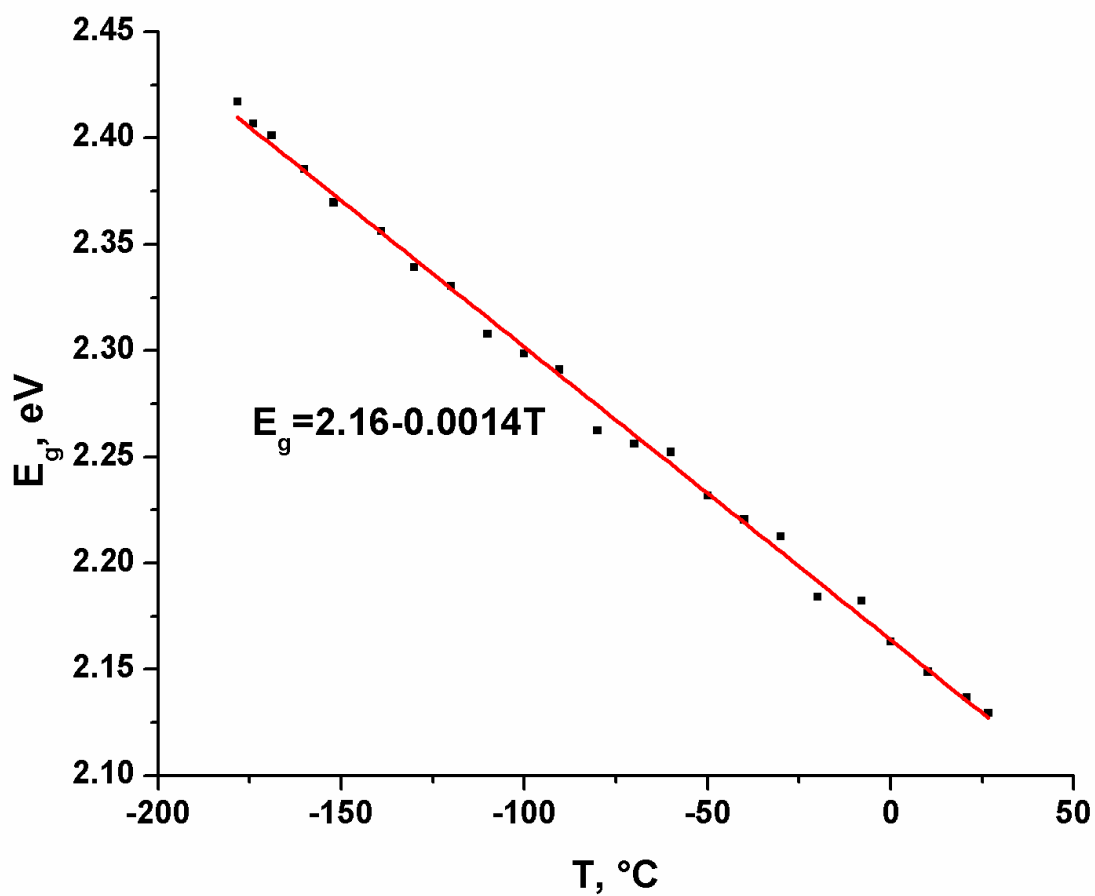


Рис. 75. Температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны для образца E2

Величины температурных коэффициентов ШЗЗ TKE_g , вычислены путем линейной регрессии температурных зависимостей ШЗЗ (табл. 9). Эти коэффициенты можно считать показателями «выраженности» термохромизма.

Т а б л и ц а 9

E_g бромотеллуратов (IV) при комнатной температуре и TKE_g

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

4.2.4. Иодотеллураты(IV)

4.2.4.1. Синтез и строение иодотеллуратов(IV)

Синтез иодотеллуратов проводили в смеси иодоводородной кислоты и ацетонитрила в присутствии органического противоиона: «TeO₂ + HI + CatI». В большинстве случаев были получены моноядерные комплексы типа Cat₂[TeI₆]. Однако в случае 3-метилпиридиния был получен комплекс **F1**, в структуре которого присутствуют как моноядерные фрагменты {TeI₆}, так и биядерные фрагменты {Te₂I₁₀} (рис. 76).

Длины связей Vi-I во фрагменте $\{\text{TeI}_6\}$ составляют 2.942-2.945 Å, $\text{Vi-I}_{\text{ЭКВ}}$ во фрагменте $\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}$ – 2.802-2.815 Å; $\text{Vi-I}_{\text{акс}}$ – 2.926-2.955; $\text{Vi-}\mu_2\text{-I}$ – 3.116-3.171 Å. Расстояние $\text{I}_{\text{терм}} \cdots \text{I}_{\text{терм}}$ между фрагментами $\{\text{TeI}_6\}$ и $\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}$ составляет 3.866-3.889 Å, что меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух атомов иода.

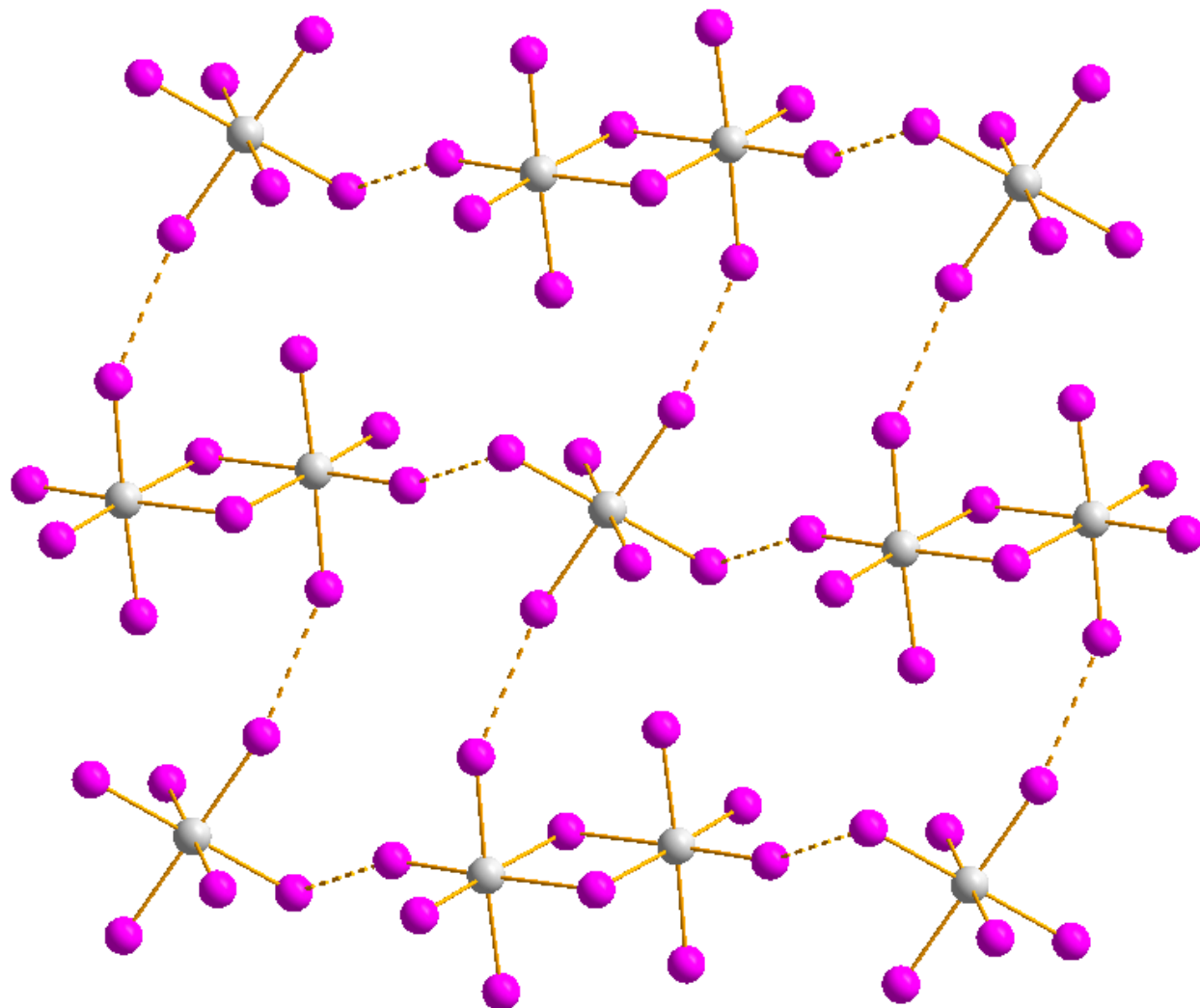


Рис. 76. Взаимодействия $\text{I} \cdots \text{I}$ в структуре **F1**

В аналогичных условиях для ряда органических катионов были получены иодидные комплексы теллура **F2-F10** состава $\text{Cat}_2[\text{TeI}_6]$. Расстояния Te-I приведены в таблице 10. В зависимости от органического катиона октаэдр $\{\text{TeI}_6\}$ претерпевает некоторое искажение.

Расстояния Те-I и выходы для иодидных комплексов теллура состава $Cat_2[TeI_6]$

Шифр	Катион\Cat	Те-I, Å	Выход (%)
F2	1-МеPyH ⁺	2.891-3.020	77
F3	4-МеPyH ⁺	2.933-2.949	75
F4	2-МеPyH ⁺	2.926-2.973	73
F5	1,4-МеPy ⁺	2.936-2.948	74
F6	2,6-МеPy ⁺	2.941-2.955	76
F7	2-ClPyH ⁺	2.879-3.045	72
F8	2-BrPyH ⁺	2.876-3.057	63
F9	3-BrPyH ⁺	2.928-2.951	81
F10	1-Et-3-МеPy ⁺	2.930-2.953	78

4.2.4.2. Термическая стабильность иодотеллуридов(IV)

Несмотря на то, что в литературе описано достаточно большое число иодотеллуридов(IV), систематическое изучение их термической стабильности ранее не описывалось. Нами был проведен ТГА для полученных соединений данной серии. Было обнаружено, что все полученные иодидные комплексы теллура стабильны до $\approx 130^\circ\text{C}$. Для соединений **F1**, **F3** и **F4** наблюдается похожее поведение (рис. 77). Разложение начинается при температуре $\approx 130^\circ\text{C}$. Разложение проходит в одну стадию.

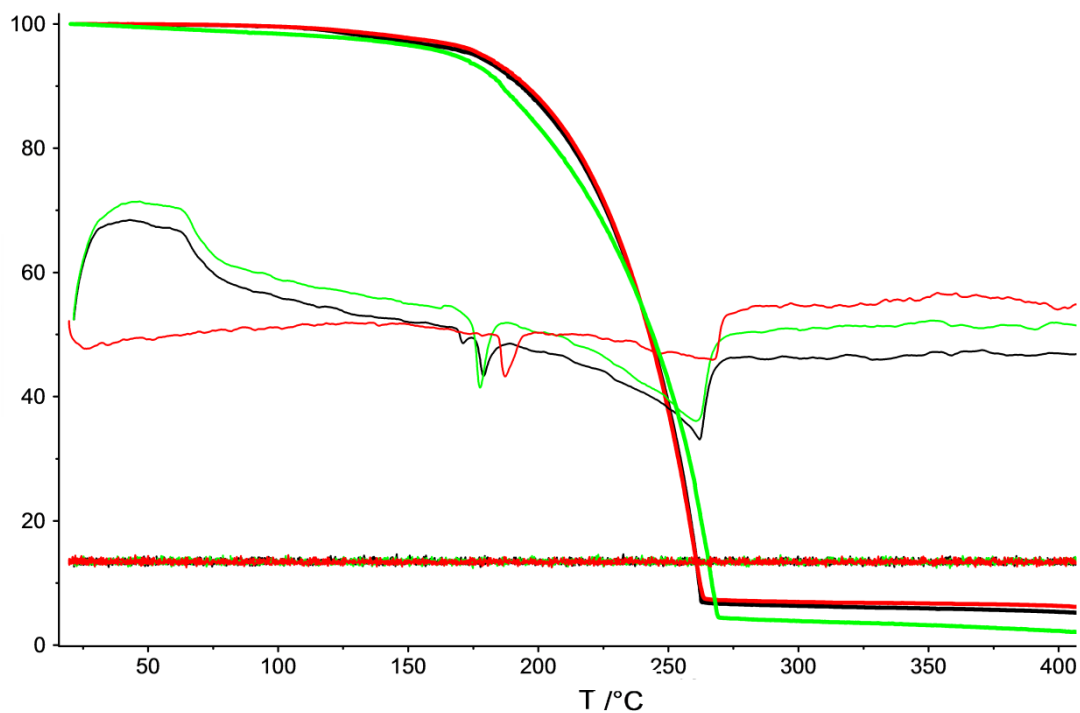


Рис. 77. Кривые ТГА и ДТА для **F3** (черный), **F1** (зеленый) и **F4** (красный)

Для соединений **F7**, **F8** и **F9**, где в качестве противоиона выступает производное галогенпиридиния, также наблюдается похожее поведение. До $\approx 140^\circ\text{C}$ ГМ комплексы не претерпевают никаких изменений, далее следует одноступенчатое разложение с полной потерей массы (рис. 78).

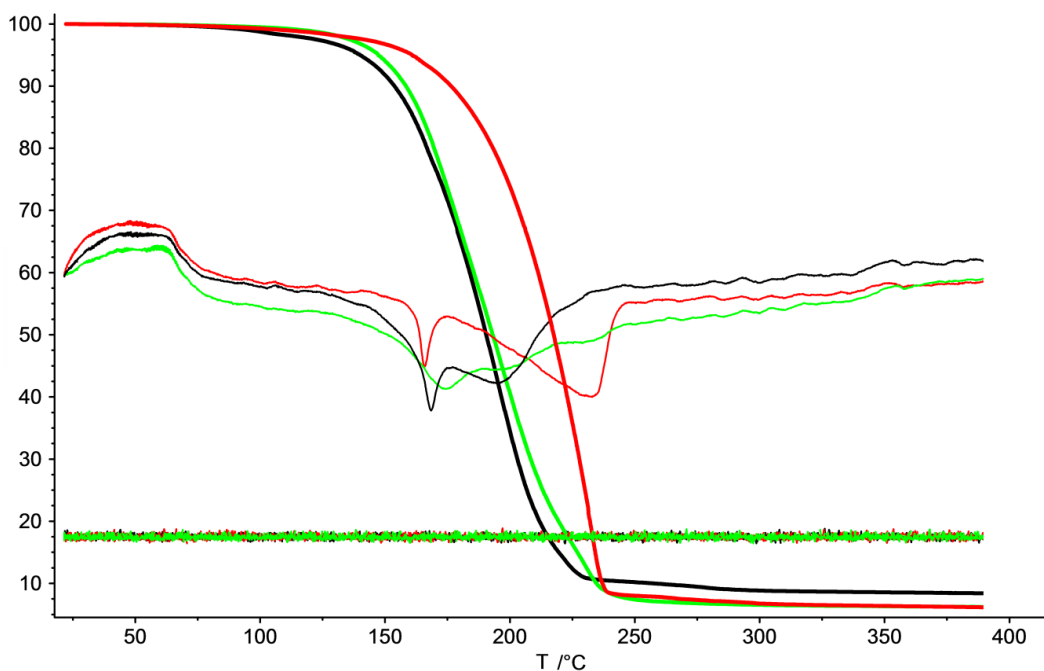


Рис. 78. Кривые ТГА и ДТА для **F7** (черный), **F8** (зеленый) и **F9** (красный)

Наибольшую термическую стабильность показали соединения **F6** и **F10** (рис. 79). Данные образцы не претерпевают изменений до $\approx 170^\circ\text{C}$. После чего следует полное разложение образцов. Для соединения **F10** наблюдается эндо-эффект при 155°C , по-видимому, отвечающие плавлению (сопутствующая потеря массы отсутствует или пренебрежимо мала).

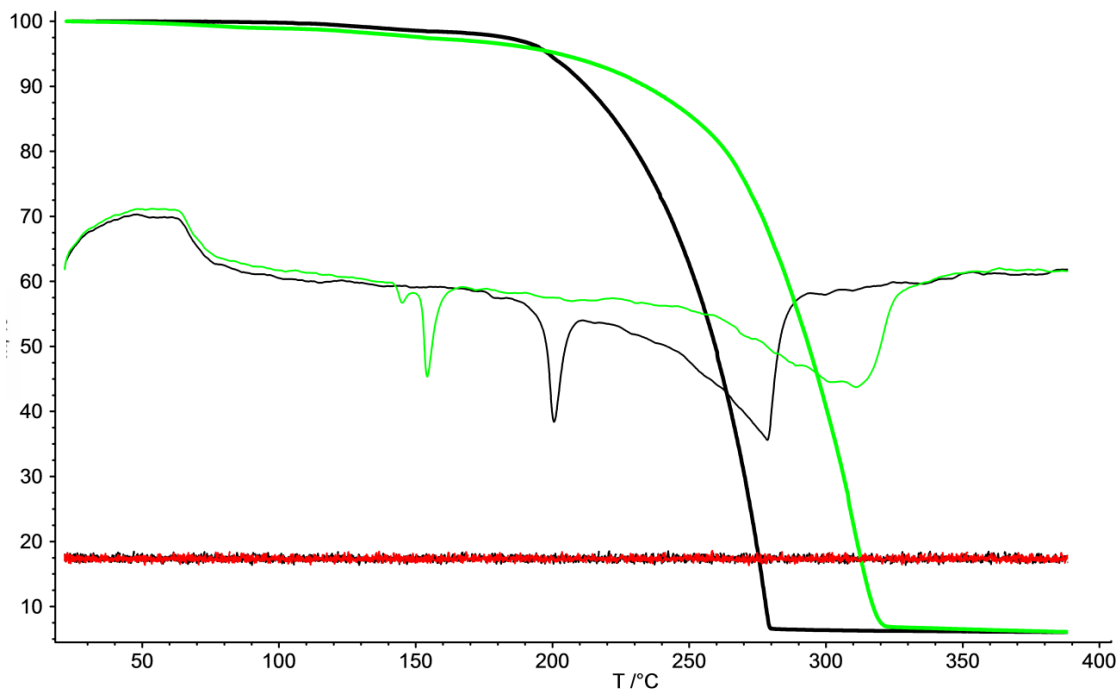


Рис. 79. Кривые ТГА и ДТА для **F6** (черный) и **F10** (зеленый)

5. Заключение

Данная работа находится на стыке координационной химии и материаловедения. Дальнейшее развитие данных областей представляет большой интерес в связи с разработкой новых материалов на основе галогенидных комплексов постпереходных элементов, а также развитием фундаментальной химической науки и технологии в целом. Разработанные методики синтеза могут быть использованы для получения новых галогенидных комплексов висмута и теллура с целью дальнейшего изучения их физических свойств.

Структурные данные о иодидных комплексах, а также информация о эффективности фотовольтаических устройств на их основе опубликованы в 2019 году [175]. Данные о структуре и термической стабильности галогенидных и полигалогенидных комплексов теллура представлены в следующих статьях [153.154.172]. Термохромное поведение бромидных комплексов теллура обсуждается в работе 2019 года [176].

6. Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза серии новых иодовисмутатных комплексов с анионами различного строения, в том числе соединений, содержащих два ранее неизвестных структурных типа – одномерный полимер $[\beta-\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n]^{n-}$ и двухмерный полимер $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$. Показано, что при получении иодовисмутатов(III) в органических растворителях на состав продуктов оказывает влияние как строение органического противоиона, так и соотношение реагентов. Показано, что при соотношении CatI/BiI_3 равному 3:2, как правило, образуются комплексы состава $\text{Cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$.

2. Синтезировано 8 полибромид-бромотеллулатных комплексов $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$, принадлежащих к 3 различным структурным типам. Комплексы, содержащие катионы – производные пиридиния, менее стабильны по сравнению с алкиламмонийными катионами.

3. Получено 7 полийодид-бромотеллулатных комплексов состава $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$. Показано, что термическая стабильность полигалогенидных комплексов теллура при замене мостикового фрагмента $\{\text{Br}_2\}$ на $\{\text{I}_2\}$ увеличивается, а ШЗЗ уменьшается.

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

7. Список литературы

1. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs_2SnI_6 and Cs_2TeI_6 // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 27. P. 8453-8464.
2. Ran C., Wu Z., Xi J., Yuan F., Dong H., Lei T., He X., Hou X. Construction of Compact Methylammonium Bismuth Iodide Film Promoting Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Organohalide Solar Cells with Open-Circuit Voltage over 0.8 V // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. N 2. P. 394-400.
3. Brandt R.E., Kurchin R.C., Hoye R.L.Z., Poindexter J.R., Wilson M.W.B., Sulekar S., Lenahan F., Yen P.X., Stevanović V., Nino J.C., Bawendi M.G., Buonassisi T. Investigation of Bismuth Triiodide (BiI_3) for Photovoltaic Applications // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. N 21. P. 4297-4302.
4. Chai W., Wu L., Li J., Chen L. A Series of New Copper Iodobismuthates: Structural Relationships, Optical Band Gaps Affected by Dimensionality, and Distinct Thermal Stabilities // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. N 21. P. 8698-8704.
5. Chai W.X., Wu L.M., Li J.Q., Chen L. Silver Iodobismuthates: Syntheses, Structures, Properties, and Theoretical Studies of $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{I}_{10}]^{2-}$ and $[\text{Bi}_4\text{Ag}_2\text{I}_{16}]^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. N 4. P. 1042-1044.
6. Lin R.G., Xu G., Lu G., Wang M.S., Li P.X., Guo G.C. Photochromic Hybrid Containing In Situ -Generated Benzyl Viologen and Novel Trinuclear $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{14}]^{5-}$: Improved Photoresponsive Behavior by the $\pi \cdots \pi$ Interactions and Size Effect of Inorganic Oligomer // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. N 11. P. 5538-5545.
7. Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D., Peterson L., Kelley J.G., DeBenedetti W.J.I., zur Loye H.C. Structural Diversity and Thermochromic Properties of Iodobismuthate Materials Containing d-Metal Coordination Cations: Observation of a High Symmetry $[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]^{2-}$ Anion and of Isolated I^- Anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 3. P. 603-612.
8. Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A., Kozlova S.G., Pishchur D.P., Sheludyakova L.A., Fedin V.P. Thermochromic behavior and phase transition of new octanuclear polyiodobismuth(III)ate // *Inorganica Chim. Acta.* 2014. V. 419. N 1. P. 19-25.
9. Slavney A.H., Hu T., Lindenberg A.M., Karunadasa H.I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 7. P. 2138-2141.
10. 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. V. 8. N 6. P. 1701140-1701146.
11. Wang M., Huang S.-W., Li J.-B., Gong A.-W., Wu H.-Y., Li H.-H., Chen Z.-R. Lanthanide-Bismuth Heterometallics Combined Lanthanide Metal Complexes with Bismuth Iodides: Structures and Properties // *J. Clust. Sci.* 2012. V. 23. N 2. P. 383-393.
12. Pang T., Jia R., Wang Y., Sun K., Hu Z., Zhu Y., Luan S., Zhang Y. Giant zero-drift electronic behaviors in methylammonium lead halide perovskite diodes by doping iodine ions // *Materials.* 2018. V. 11. N 9. P. 1596-1603.
13. Mohd Yusoff A.R. Bin, Gao P., Nazeeruddin M.K. Recent progress in organohalide

- lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 373. N 4. P. 258-294.
14. Liu Y., Qian J., Zhang H., Xu B., Zhang Y., Liu L., Chen G., Tian W. Influence of organic cations on intrinsic properties of lead iodide perovskite solar cells // *Org. Electron. Elsevier B.V.* 2018. V. 62. N 3. P. 269-276.
 15. Chen P.Y., Qi J., Klug M.T., Dang X., Hammond P.T., Belcher A.M. Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. N 11. P. 3659-3665.
 16. Arkan F., Izadyar M. Computational modeling of the photovoltaic activities in $EABX_3$ (EA = ethylammonium, B = Pb, Sn, Ge, X = Cl, Br, I) perovskite solar cells // *Comput. Mater.* 2018. V. 152. N 3. P. 324-330.
 17. Roldán-Carmona C., Gratia P., Zimmermann I., Grancini G., Gao P., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: the relevance of non-stoichiometric precursors // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. N 12. P. 3550-3556.
 18. Saliba M., Matsui T., Seo J.Y., Domanski K., Correa-Baena J.P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. N 6. P. 1989-1997.
 19. Christians J.A., Manser J.S., Kamat P.V. Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good // *J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society.* 2015. V. 6. N 5. P. 852-857.
 20. Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns 2 containing solar absorbers // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. N 1. P. 20-44.
 21. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. N 1. P. 1-21.
 22. 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. V. 62. N 14. P. 1789-1796.
 23. 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], $[C_6H_5(CH_3)_3N]_{2n}[Te_2Cl_{10}Br_2]_n$ and Dichlorobis-tetrachlorotellurat // *Acta Chem. Scand.* 1996. V. 50. N 9. P. 1095-1101.
 24. Hauge S., Marøy K., Persson O., Garcia F., Barré L., Hammerich O., Søtofte I., Långström B. 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], $[C_6H_5(CH_3)_3N]_{2n}[Te_2Br_{10}Br_2]_n$ // *Acta Chem. Scand.* 1998. V. 52. N 7. P. 445-449.
 25. 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. V. 28. N 1. P. 39-40.
 26. 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. V. 6. N 66. P. 62011-62013.
 27. Gorokh I.D., Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A., Korolkov I.V., Semítut

- E.Y., Fedin V.P. Polybromide salts of tetraalkyl and N-heterocyclic cations: New entries into the structural library // *Inorganica Chim. Acta*. 2018. V. 469. N 5. P. 583-587.
28. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 367. N 1. P. 1-17.
 29. 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 Br₂ as a linker // *Dalt. Trans.* 2016. V. 45. N 9. P. 3691-3693.
 30. 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. Royal Society of Chemistry*. 2016. V. 52. N 28. P. 5061-5063.
 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 BiI₄⁻ Anions as Prospective Light-Harvesting Materials: Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Optical Properties // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. N 9. P. 4132-4140.
 32. Alonzo G., Benetollo F., Bertazzi N., Bombieri G. Synthesis and crystal structures of 4,4'-bipyridinium and 2,2'-bipyridinium pentachloro complexes containing the polynuclear anions [Bi₂Cl₁₀]⁴⁻ and [Bi₄Cl₂₀]⁸⁻ // *Journal of Chemical Crystallography*. 1999. V. 29. N 8. P. 913-919.
 33. 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*. 2012. V. 338. N 6107. P. 643-647.
 34. 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 A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. N 20. P. 7137-7148.
 35. Alcock N.W., Ravindran M., Willey G.R. Crown ether complexes of Bi(III) . Synthesis and crystal and molecular structures of BiCl₃·12-crown-4 and BiCl₃·18-crown-6 // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. V. 52. N 15. P. 1063-1065.
 36. Monakhov K.Y., Zessin T., Linti G. Molecular Assemblies Based on Cp*BiX₂ Units (X = Cl, Br, I): An Experimental and Computational Study // *Organometallics*. 2011. V. 30. N 10. P. 2844-2854.
 37. Krautscheid H. (Bzl₄P)₂[Bi₂I₈] - ein Iodobismutat mit fünffach koordiniertem Bi³⁺-Ion // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1999. V. 625. N 2. P. 192-194.
 38. Liu B., Xu L., Guo G.C., Huang J.S. Three inorganic-organic hybrids of bismuth(III) iodide complexes containing substituted 1,2,4-triazole organic components with characterizations of diffuse reflectance spectra // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. N 6. P. 1611-1617.
 39. Gerasimenko A.V., Karaseva E.T., Polishchuk A.V. Bis(dihydrogen norfloxacinium) tri-μ 2 -chlorido-bis[trichloridobismuthate(III)] chloride dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E*. 2008. V. 64. N 2. P. 378-388.
 40. Rao A.S., Babu E.S., Swamy K.C., Das S.K. Isolation and structural characterization of 1,5-benzodiazepinium cation in an inorganic-organic hybrid compound [C₁₂H₁₇N₂]₃[Bi₂Cl₉]·2EtOH // *Polyhedron*. 2010. V. 29. N 6. P. 1706-1714.
 41. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A., Nuß J., Reuter H., Blachnik R. Tris(ethylmethylphenylammonium) nonahalogenodibismuthates(III) // *Zeitschrift für Naturforsch.* 1999. V. 54. N 3. P. 305-313.

42. Wojtaś M., Jakubas R., Ciunik Z., Medycki W. Structure and phase transitions in $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_3[\text{Sb}_2\text{Br}_9]$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$ // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. N 5. P. 1575-1584.
43. Zhu X.H., Mercier N., Frère P., Blanchard P., Roncali J., Allain M., Pasquier C., Riou A. Effect of mono- versus di-ammonium cation of 2,2'-bithiophene derivatives on the structure of organic-inorganic hybrid materials based on iodo metallates // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. N 17. P. 5330-5339.
44. Lin R., Xu G., Wang M., Lu G., Li P., Guo G. Improved Photochromic Properties on Viologen-Based Inorganic–Organic Hybrids by Using π -Conjugated Substituents as Electron Donors and Stabilizers // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. N 3. P. 1199-1205.
45. Benetollo F., Bombieri G., Del Pra A., Alonzo G., Bertazzi N. The influence of aromatic cations on the geometries of the Bi(III) halide polyhedra. Synthesis and crystal structures of quinolinium, isoquinolinium and 8-hydroxyquinolinium polychlorobismuthate(III) derivatives // *Inorganica Chim. Acta.* 2001. V. 319. N 2. P. 49-56.
46. Kulicka B., Lis T., Kinzhybalov V., Jakubas R., Piecha A. Novel anionic water-containing inorganic fragment in $[4\text{-NH}_2\text{PyH}]_8[\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}][\text{Bi}_2\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$: Structural characterization, thermal, dielectric and vibrational properties // *Polyhedron.* 2010. V. 29. N 8. P. 2014-2022.
47. Tershansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D., Peterson Jr L., Loye H.C. Tetrakis(N-ethyl-9-oxo-4-azonia-5-aza-9 H-fluorene) tetra- μ_3 -iodo-hexa- μ_2 -iodo-dodecaiodohexabismuthate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct.* 2006. V. 62. N 12. P. 3269-3271.
48. Adonin S.A., Peresyphkina E.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Trinuclear iodobismuthate complex $[\text{Na}_3(\text{Me}_2\text{CO})_{12}][\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$: Synthesis and crystal structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. N 12. P. 867-870.
49. Mallick D., Sarker K.K., Saha R., Mondal T.K., Sinha C. Intercalated iodobismuthate in the layers of azoimidazoles. Structure, photochromism and DFT computation // *Polyhedron.* 2013. V. 54. N 2. P. 147-157.
50. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_3\text{MeP}]^{6+} [\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-} [\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-} \text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^{3+} [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, $[\text{Ph}_3\text{MeP}]^{3+} [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ph}_3(\text{iso-Pr})\text{P}]^{3+} [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$, and $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^{3+} [\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. N 1. P. 52-68.
51. Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H. Synthesis and thermal behaviour of compounds in the system $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}/\text{BiCl}_3$ and the crystal structures of $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}$ // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2001. V. 627. N 9. P. 2057-2062.
52. Al-Farhan K.A., Al-Wassil A.I. Crystal structure of tetrakis(diphenylammonium) hexadecachlorotetrabismuthate(III) // *J. Chem. Crystallogr.* 1995. V. 25. N 12. P. 841-844.
53. Sharutin V.V., Egorova I.V., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Reactions of bismuth iodide with ammonium, phosphonium, and bismuthonium salts // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. N 7. P. 1320-1325.
54. 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. V. 178. N 11. P. 3529-3540.
55. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a Polymeric Iodobismuthate Anion // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1995. V. 50. N 11.

- P. 1-5.
56. Rheingold A.L., Uhler A.D., Landers A.G. Synthesis, crystal structure and molecular geometry of $[(C_5H_5)_2Fe]_4[Bi_4Br_{16}]$, the ferrocenium salt of a “cluster of octahedra” hexadecabromotetrabismuthate counterion // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. N 22. P. 3255-3258.
 57. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V., Bukvetskii B.V., Popov D.Y. Reaction of Tetraphenylantimony Bromide with o-Tolylbismuth Bis(2,5-dimethylbenzenesulfonate). The Formation of Tetranuclear Anion $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. N 9. P. 613617.
 58. Chen Y., Yang Z., Guo C.X., Ni C.Y., Ren Z.G., Li H.X., Lang J.P. Iodine-Induced Solvothermal Formation of Viologen Iodobismuthates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 2010. N 33. P. 5326-5333.
 59. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Sharutina O.K. Synthesis and Structure of the bismuth complex $[Ph_3PrP]^{4+} [Bi_4I_{16}]^{4-}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 7. P. 1103-1106.
 60. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A. Phase transitions and electric properties of imidazolium chlorobismuthate(III): $[C_3H_5N_2]_6[Bi_4Cl_{18}]$ // *J. Mol. Struct.* 2007. V. 829. N 3. P. 149-154.
 61. Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalov V., Lis T. Structural and dielectric properties of thiazolium chlorobismuthate(III) and chloroantimonate(III) // *J. Mol. Struct.* 2008. V. 887. N 3. P. 194-200.
 62. Leblanc N., Bi W., Mercier N., Auban-Senzier P., Pasquier C. Photochromism, electrical properties, and structural investigations of a series of hydrated methylviologen halobismuthate hybrids: Influence of the anionic oligomer size and iodide doping on the photoinduced properties and on the dehydration process // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. N 13. P. 5824-5833.
 63. Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalov V., Medycki W. Crystal structure, dielectric properties and molecular motions of molecules in thiazolium halometalates(III): $(C_3H_4NS)_6M_4Br_{18} \cdot 2H_2O$ (M=Sb, Bi) // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1013. N 32. P. 55-60.
 64. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A., Baran J., Medycki W., Kruk D. Structural characterization, thermal, dielectric, vibrational properties and molecular motions in $[C_3N_2H_5]_6[Bi_4Br_{18}]$ // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. N 11. P. 2949-2960.
 65. Leblanc N., Allain M., Mercier N., Cariati E. Protonated N,N'-Dioxide-4,4'-bipyridine, an Interesting Synthone for the Building of Polar H-Bonded Networks // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. N 12. P. 5200-5205.
 66. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M., Skelton B.W., White A.H. Synthetic, Structural and Vibrational Spectroscopic Studies in Bismuth(III) Halide/N,N'-Aromatic Bidentate Base Systems. I Large-Cation (2,2'-Bipyridinium and 1,10-Phenanthroline) Salts of Polyhalobismuthate(III) Ions // *Aust. J. Chem.* 1998. V. 51. N 4. P. 293-297.
 67. Krautscheid H. Synthese und Kristallstrukturen von $[Li(thf)_4]_2[Bi_4I_{14}(thf)_2]$, $[Li(thf)_4]_4[Bi_5I_{19}]$ und $(Ph_4P)_4[Bi_6I_{22}]$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1994. V. 620. N 9. P. 1559-1564.
 68. Ahmed I.A., Blachnik R., Kastner G., Brockner W. The phase diagram of the system $[Ph_4P]Br/BiBr_3$ Synthesis, crystal structure, thermal behaviour, and vibrational spectra of $[Ph_4P]_3[Bi_2Br_9] \cdot CH_3COCH_3$ and two modifications of $[Ph_4P]_4[Bi_6Br_{22}]$ // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2001. V. 627. N 9. P. 2261-2268.
 69. Janczak J. Synthesis and characterisation of bismuth(III) phthalocyaninate complex:

- [BiPc]₄[Bi₆I₁₁Cl₁₁] // J. Mol. Struct. 2010. Vol. 965. N 3. P. 125-130.
70. Pohl S., Peters M., Haase D., Saak W. Bildung von Iodoantimonaten und -bismutaten. Kristallstrukturen von (PhCH₂NEt₃)₄[Sb₆I₂₂], (PhCH₂NEt₃)₄[Bi₆I₂₂] und (Ph₄P)₃[Bi₅I₁₈] // Zeitschrift für Naturforsch. 1994. V. 49. N 6. P. 2-7.
 71. Goforth A.M., Tershansy M. a, Smith M.D., Peterson Jr L., Loye H.C. zur. Tetrakis[2-(2-pyridyl)pyridinium] tetra-μ 3-iodo-hexa-μ₂-iodo-dodecaiodohexabismuthate and bis[tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)] di-μ₄-iodo-octa-μ₂-iodo-dodecaiodohexabismuthate // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. N 9. P. 381-385.
 72. Xu G., Guo G.C., Guo J.S., Guo S.P., Jiang X.M., Yang C., Wang M.S., Zhang Z.J. Photochromic inorganic-organic hybrid: a new approach for switchable photoluminescence in the solid state and partial photochromic phenomenon // Dalton Trans. 2010. V. 39. N 37. P. 8688-8692.
 73. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A., Baran J. Structural characterization and spectroscopic properties of imidazolium chlorobismuthate(III): [C₃H₅N₂]₆[Bi₄Cl₁₈] // J. Mol. Struct. 2007. V. 844–845. N 7. P. 132-139.
 74. Monakhov K.Y., Gourlaouen C., Pattacini R., Braunstein P. Heptabismuthate [Bi₇I₂₄]³⁻: A Main Group Element Anderson-Type Structure and Its Relationships with the Polyoxometalates // Inorg. Chem. 2012. V. 51. N 3. P. 1562-1568.
 75. Adonin S.A., Izarova N.V., Besson C., Abramov P.A., Santiago-Schübel B., Kögerler P., Fedin V.P., Sokolov M.N. An Ir(IV)-containing polyoxometalate // Chem. Commun. 2015. V. 51. N 7. P. 1222-1225.
 76. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes [Ph₃MeP]²⁺ [BiI_{3.5}Br_{1.5}(C₅H₅N)]²⁻ C₅H₅N, [Ph₄Bi]⁴⁺ [Bi₄I₁₆]⁴⁻·2Me₂C=O, and [Ph₃(iso-Am)P]⁴⁺ [Bi₈I₂₈]⁴⁻·2Me₂C=O // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 11. P. 1768-1778.
 77. Krautscheid H. Synthese und Kristallstrukturen von (Ph₄P)₄[Bi₈I₂₈], (nBu₄N)[Bi₂I₇] und (Et₃PhN)₂[Bi₃I₁₁] - Iodobismutate mit isolierten bzw. polymeren Anionen // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1995. V. 621. N 12. P. 2049-2054.
 78. Zaleski J., Glowiak T., Jakubas R., Sobczyk L. Crystal structure and phase transitions of [(C₂H₅)₄N]₆Bi₈Cl₃₀ // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. N 12. P. 1265-1269.
 79. Feldmann C. Preparation and crystal structure of [Bi₃I(C₄H₈O₃H₂)₂(C₄H₈O₃H)₅]₂Bi₈I₃₀ containing the novel polynuclear [Bi₈I₃₀]⁶⁻ anion // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. N 1. P. 53-58.
 80. Zhai J., Sang R.L., Xu L. Supramolecular architectures built of chain-like [PnCl₅]²⁻ (Pn = Sb, Bi) and protonated 2,2-biimidazole: Synthesis, crystal structures and characterizations // J. Mol. Struct. 2011. Vol. 1006. N 3. P. 553-558.
 81. Mousdis G.A., Papavassiliou G.C., Terzis A., Raptopoulou C.P. Preparation, structures and optical properties of [H₃N(CH₂)₆NH₃]₂BiX₅ (X = I, Cl) and [H₃N(CH₂)₆NH₃]₂SbX₅ (X = I, Br) // Zeitschrift Für Naturforsch. 1998. V. 53. N 8. P. 927-931.
 82. Ouasri A., Rhandour A., Saadi M., El Ammari L. catena -Poly[heptylenediammonium [[tetrachloridobismuthate(III)]-μ-chlorido]] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. 2013. V. 69. N 8. P. 437–437.
 83. Chen Y., Yang Z., Wu X.Y., Ni C.Y., Ren Z.G., Wang H.F., Lang J.P. Iodobismuthates with N-alkyl- or N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium: syntheses, structures and dielectric properties // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. N 13. P. 5659-5666.
 84. Owczarek M., Jakubas R., Pietraszko A., Medycki W., Baran J. Investigation of

- structure–properties relationship in a novel family of halogenoantimonates(III) and halogenobismuthates(III) with morpholinium cation: $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]\text{MX}_4$. Crystal structure, phase transitions and dynamics of molecules // *Dalt. Trans.* 2013. V. 42. N 42. P. 15069-15075.
85. Bi W., Louvain N., Mercier N., Luc J., Rau I., Kajzar F., Sahraoui B. A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based on Conformationally Chiral Disulfide Molecules and Iodobismuthate Networks // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. N 5. P. 1013-1017.
 86. Louvain N., Mercier N., Boucher F. α - to β -(dmes)BiI₅ (dmes = dimethyl(2-ethylammonium) sulfonium dication): Umbrella reversal of sulfonium in the solid state and short I \cdots I interchain contacts-crystal structures, optical properties, and theoretical investigations of 1D iodobismuthates // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 3. P. 879-888.
 87. Goforth A.M., Smith M.D., Peterson L.R., Zur Loye H.C. Preparation and characterization of novel inorganic-organic hybrid materials containing rare, mixed-halide anions of bismuth(III) // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N 22. P. 7042-7049.
 88. Adonin S.A., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polymer chlorobismuthate complex catena- $\{((\text{Me},\text{Me})\text{Bpe})[\text{BiCl}_5]\}_n$: Synthesis and crystal structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. N 1. P. 27-31.
 89. Leblanc N., Mercier N., Auban-Senzier P., Pasquier C. Thermally Induced Bi(III) Lone Pair Stereoactivity: Ferroelectric Phase Transition and Semiconducting Properties of (MV)BiBr₅ (MV= methylviologen) // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. N 18. P. 4099-4101.
 90. Leblanc N., Mercier N., Allain M., Toma O., Auban-Senzier P., Pasquier C. The motley family of polar compounds (MV)[MX₅] based on anionic chains of trans-connected M(III)(X,X')₆ octahedra (M=Bi, Sb; X, X'=Cl, Br, I) and methylviologen (MV) dications // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 195. N 3. P. 140-148.
 91. 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 $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{diquat})_6\{[\text{BiBr}_5]\}_6[\text{BiBr}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 8. P. 958-963.
 92. Wojtaś M., Bator G., Jakubas R., Zaleski J., Kosturek B., Baran J. Crystal structure, phase transitions and ferroelastic properties of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 173. N 2. P. 425-434.
 93. Belkhal I., Mokhlisse R., Tanouti B., Hesse K.F., Depmeier W. Low-temperature phase transition and structural relationships of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 155. N 2. P. 286-291.
 94. Fisher G.A., Norman N.C. the Structures of the Group 15 Element (III) Halides and Halogenoanions // *Adv. Inorg. Chem.* 1994. V. 41. N 1. P. 233-236.
 95. Li F., Yin H., Simpson J. Catena-Poly[1,10-phenanthroline-1,10-dium [[dichloridobismuthate(III)]-di- μ -chlorido]] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct.* 2007. V. 63. N 6. P. 325-329
 96. Xu G., Li Y., Zhou W.W., Wang G.-J., Long X.F., Cai L.Z., Wang M.S., Guo G.C., Huang J.S., Bator G., Jakubas R. A ferroelectric inorganic–organic hybrid based on NLO-phore stilbazolium // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. N 15. P. 2179-2183.
 97. Józków J., Medycki W., Zaleski J., Jakubas R., Bator G., Ciunik Z. Structure, phase transition and molecular motions in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{BiCl}_4$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. N 15. P. 3222-3228.
 98. Bi W., Mercier N. Reversible dynamic isomerism change in the solid state, from

- Bi₄I₁₆ clusters to BiI₄ 1D chains in l-cystine based hybrids: templating effect of cations in iodobismuthate network formation // *Chem. Commun.* 2008. V. 10. N 44. P. 5743-5749.
99. Tershansy M.A., Goforth A.M., Peterson L., Burns M.C., Smith M.D., zur Loye H.-C. Syntheses and crystal structures of new chain-containing iodometallate compounds: [H1,10-phen](H₂O)_{1.41}[AgI₂], [H1,10-phen](H₂O)_{1.42}[CuI₂]; [Co(tpy)₂][Bi₂I₈], [Fe(tpy)₂][Bi₂I₈]; [Co(1,10-phen)₃][Pb₃I₈]·H₂O, and [Fe(1,10-phen)₃][Pb₃I₈]·0.5 H₂O // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. N 10. P. 895-906.
 100. Blažič B., Lazarini F. Structure of diethylammonium tetrachlorobismuthate(III) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1985. V. 41. N 11. P. 1619-1621.
 101. Pandey S., Andrews A.P., Venugopal A. Manifestation of helicity in one-dimensional iodobismuthate // *Royal Society of Chemistry.* 2016. V. 1. N 13. P. 8705-8707.
 102. Xu G., Guo G.C., Wang M.S., Zhang Z.J., Chen W.T., Huang J.S. Photochromism of a methyl viologen bismuth(III) chloride: Structural variation before and after UV irradiation // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2007. Vol. 46. N 18. P. 3249-3251.
 103. Heine J. A step closer to the binary: the 1[∞][Bi₆I₂₀]²⁻ anion // *Royal Society of Chemistry.* 2015. V. 12. N 32. P. 10069-10077.
 104. Wójcik K., Preda A.M., Mertens L., Ecorchard P., Rüffer T., Lang H., Mehring M. Iron–Bismuth Halido Compounds: Molecules, Clusters, and Polymers // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. N 8. P. 3905-3912.
 105. Mitzi D.B. Organic–Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers: The Templating Influence of the Organic Cation Layer // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. N 26. P. 6107-6113.
 106. Pietikäinen J., Maaninen A., Laitinen R.S., Oilunkaniemi R., Valkonen J. Halogenation of tellurium by SO₂Cl₂. Formation and crystal structures of (H₃O)[Te₃Cl₁₃]·1/2SO₂, [(C₄H₈O)₂H][TeCl₅](C₄H₈O), [(Me₂SO)₂H]₂[TeCl₆], and [Ni(NCCH₃)₆][Te₂Cl₁₀] // *Polyhedron.* 2002. V. 21. N 11. P. 1089-1095.
 107. Risto M., Assoud A., Winter S.M., Oilunkaniemi R., Laitinen R.S., Oakley R.T. Heavy Atom Analogues of 1,2,3-Dithiazolylum Salts: Preparation, Structures and Redox Chemistry // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. N 21. P. 10100-10109.
 108. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Li G. Complexes containing the [TeCl₄X]⁻ moiety (X=Cl or an aryl group) // *Inorganica Chim. Acta.* 2009. V. 362. N 11. P. 3982-3986.
 109. James M.A., Knop O., Cameron T.S. Crystal structures of (n-Pr₄N)₂SnCl₆, (n-Pr₄N)[TeCl₄(OH)], (n-Pr₄N)₂[Te₂Cl₁₀] and (n-Pr₄N)₂[Se₂O₂Cl₆] // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. N 6. P. 1795-1821.
 110. Waśkowska A., Janczak J., Czaplą Z. Crystal structure of diguanidine hexachlorate tellurate(IV) // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 196. N 2. P. 255-257.
 111. Carmalt C.J., Norman N.C., Farrugia L.J. Octahedral coordination complexes of tellurium tetrachloride // *Polyhedron.* 1995. V. 14. N 11. P. 1405-1413.
 112. Ben Ghazlen M.H., Bats J.W. Bis(trimethylammonium) hexachlorotellurate(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1982. V. 38. N 4. P. 1308-1309.
 113. Sato S., Ishida H., Nagae M., Kashino S., Furukawa Y., Weiss A. Cationic motions and crystal structures of 1,3,5-trimethylpyridinium hexachlorometallates [(CH₃)₂C₅H₃N(CH₃)₂]₂MCl₆ (M is Sn and Te) studied by ¹H NMR and X-ray diffraction // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 441. N 1. P. 39-46.
 114. Willey G.R., Aris D.R., Aemaeg W., Errington W. Ligand oxidation of small-ring aza- and thia-macrocycles involving C-H activation: crystal structures of [MeN(CH₂NMe)₂CH]₂[MX₆]·MeCN (M=Te, X=Cl, Br; M=Sn, X=Br and

- [C₆H₁₁S₃]₂[TeBr₆]·MeCN) // *Inorganica Chim. Acta*. 2001. V. 317. N 2.P. 304-313.
115. Ishida H., Kashino S. Bis(dimethylammonium) Hexachlorotellurate(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1998. V. 54. N 12. P. 1811-1813.
 116. Baker L.J., Rickard C.E., Taylor M.J. Crystal structure determination and vibrational spectra of (t-BuNH₃)₂[TeBr₆] and comparisons with other solids containing [TeCl₆]²⁻ or [TeBr₆]²⁻ ions // *Polyhedron*. 1995. V. 14. N 3. P. 401-405.
 117. Dahan F., Lefebvre-Soubeyran O. X-ray crystal structures of hexabromotellurates of organic ions. I. Crystal structure of the hexabromotellurate of DL- α -ammonio-n-butyric acid // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1976. V. 32. N 10. P. 2859-2862.
 118. Kume Y., Ikeda R., Nakamura D. Phase transitions of methylammonium hexahalotellurates(IV) as revealed by the nuclear quadrupole resonance of halogens // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. N 17. P. 1926-1930.
 119. Smaoui S., Kabadou A., Van Der Lee A., Ben Salah A., Abdelmouleh M. Synthesis, spectroscopic, structural and thermal characterizations of [(C₇H₆NO₄)₂ TeBr₆·4H₂O] // *J. Saudi Chem. Soc. King Saud University*. 2018. V. 22. N 2. P. 155-164.
 120. Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G. Crystal structure, luminescence, and thermochromic properties of bis(tetraethylammonium) hexabromotellurate(IV) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. N 2. P. 213-217.
 121. Fernandes R.M., de Oliveira G.M., Schulz Lang E., Vazquez-Lopez E.M. Complex Tellurium Salts with Supramolecular Bidimensional Lattices: Synthesis and X-ray Characterization of (2-Br-C₅NH₅)₂[TeX₆] (X = Cl, Br) // *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*. 2004. V. 630. N 15. P. 2687-2691.
 122. Kiriyaama H., Mizuhashi Y., Ootani J. Crystal Structures of Trimethylammonium Hexaiodotellurate(IV) and Heptaiodotellurate(IV) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. V. 59. N 2. P. 581-585.
 123. Närhi S.M., Oilunkaniemi R., Laitinen R.S., Ahlgrén M. The Reactions of Tellurium Tetrahalides with Triphenylphosphine under Ambient Conditions // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N 12. P. 3742-3750.
 124. Närhi S.M., Oilunkaniemi R., Laitinen R.S. Crystal structure of bis[(5-oxoxolan-3-yl)triphenylphosphonium] hexaiodidotellurate(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct.* 2014. V. 70. N 12. P.951-956
 125. Kather R., Rychagova E., Sanz Camacho P., Ashbrook S.E., Woollins J.D., Robben L., Lork E., Ketkov S., Beckmann J. Increasing the Brønsted acidity of Ph₂PO₂H by the Lewis acid B(C₆F₅)₃ Formation of an eight-membered boraphosphinate ring [Ph₂POB(C₆F₅)₂O]₂ // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. N 73. P. 10992-10995.
 126. Hrib C.G., Jeske J., Jones P.G., du Mont W.-W. Telluroselonophosphonium ions: their unusual soft–soft interactions with iodotellurate anions // *Dalt. Trans.* 2007. V. 4. N 32. P. 3483-3489.
 127. Närhi S.M., Kutuniva J., Lajunen M.K., Lahtinen M.K., Tuononen H.M., Karttunen A.J., Oilunkaniemi R., Laitinen R.S. Identification of mixed bromidochloridotellurate anions in disordered crystal structures of (bdmim)₂[TeX₂Y₄] (X, Y=Br, Cl; bdmim=1-butyl-2,3-dimethylimidazolium) by combined application of Raman spectroscopy and solid-state DFT calculations // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. V. 117. N 3 P. 728-738.
 128. Beck J., Hormel A., Koch M. 1,2-Dichalcogenolylium Ions (C₃Cl₃E₃)⁺ from Equilibria Involving Dichalcogen Dichlorides E₂Cl₂ (E = S, Se, Te) – Syntheses and Crystal Structures of (C₃Cl₃S₂)Cl, (C₃Cl₃Se₂)Cl, and (C₃Cl₃Te₂)₂[Te₂Cl₁₀] // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 2002. N 9. P. 2271-2275.

129. Beckmann J., Heitz S., Hesse M. Four Distinctively Different Decomposition Pathways of Metastable Supermesityltellurium(IV) Trichloride // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. N 8. P. 3275-3282.
130. Krebs B., Bascher K. Dimere Halogenotellurate(IV): Darstellung und Kristallstruktur von $[(C_6H_5)_4P]_2Te_2Br_{10}$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1980. V. 463. N 1. P. 56-64.
131. Hammerschmidt A., Bonmann S., Lage M., Krebs B. Neue Halogenochalkogen(IV)-Sourcen: $[H_3O(Benzo-18-Krone-6)]_2[Te_2Br_{10}]$ und $[H_5O_2(Dibenzo-24-Krone-8)]_2[Te_2Br_{10}]$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 2004. V. 630. N 12. P. 2035-2041.
132. Ryan J.M., Xu Z. $[C_6H_5NH(CH_3)_2]_2Te_2I_{10}$: Secondary I...I Bonds Build up a 3D Network // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N 14. P. 4106-4108.
133. Faoro E., de Oliveira G.M., Lang E.S., Pereira C.B. Synthesis and structural features of new aryltellurenyl iodides // *J. Organomet. Chem.* 2010. V. 695. N 11. P. 1480-1486.
134. Krebs B., Paulat V. Preparation and Properties of Trimeric Chlorotellurates(IV) Crystal Structure of $(C_6H_5)_3CTe_3Cl_{13}$ // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1979. V. 34. N 7. P. 900-905.
135. Haas A., Pryka M. New Pathways in Tellurium-Chalkogen-Nitrogen Chemistry: Preparations, Structures, and Properties of Telluraheterocycles // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. N 1. P. 11-22.
136. Hasche S., Reich O., Beckmann I., Krebs B. Stabilisierung von Oxohalogeno- und Halogenochalkogen(IV)-Sourcen durch Protonenakzeptoren - Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $[C_4H_{10}NO]_2[SeOCl_4]$, $[C_4H_{10}NO]_2[Se_2Br_{10}]$ und $[(CH_3)_2CHC(NH_2)(OH)][Te_3Cl_{13}]$, $(CH_3)_2CHCN$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1997. V. 623. N 6. P. 724-734.
137. Oliveira G.M., Faoro E., Lang E.S. New Aryltellurenyl Iodides with Uncommon Valences: Synthetic and Structural Characteristics of $[RTeTeI_2R]$, $[R_2TeTeR_2][Te_4I_{14}]$, and $[RTe(I)_2]$ (R = 2,6-Dimethoxyphenyl) // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N 11. P. 4607-4609.
138. Drews T., Seppelt K. $Fe(OTeF_5)_3$, Darstellung, Struktur und Reaktivität // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1991. V. 606. N 1. P. 201-207.
139. Favier F., Pascal J.L., Belin C., Tillard-Charbonnel M.A. New Pentachlorotellurate(IV): catena -Poly[hexakis(acetonitrile)aluminium tris[tetrachlorotellurate(IV)- μ -chloro] acetonitrile] // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography.* 1997. V. 53. N 9. P. 1234-1236.
140. 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. V. 113. N 19. P. 5806-5812.
141. Kiriya H., Nishizaki K. Crystal Structure and Molecular Motion of Tetramethylammonium Hexaiodotellurate(IV)-Iodine Compound // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. V. 59. N 8. P. 2415-2419.
142. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., Senchurin V.S. Bismuth complexes $[p-Tol_4P]^{2+} [Bi_2I_8(THF)_2]^{2-}$, $[p-Tol_4Sb]^{2+} [Bi_2I_8(THF)_2]^{2-}$, $[p-Tol_4P]^{2+} [Bi_2I_8(DMSO)_2]^{2-}$, $[Bu_4P]^{n+} [(Bi_2I_7)_n]^{n-}$, $[p-Tol_4P]^{n+} [(Bi_2I_7)_n]^{n-}$, and $[p-Tol_4Sb]^{n+} [(Bi_2I_7)_n]^{n-}$: Synthesis and structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 6. P. 766-776.
143. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Kunkurdonova B.B., Platonova T.P.

- Synthesis and structure of bismuth complex $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^{2+} [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. N 8. P. 1272-1275.
144. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E. a., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_3(\text{n-Pr})\text{P}]^{2+} [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{iso-Bu})\text{P}]^{2+} [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{n-Bu})\text{P}]^{2+} [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$, and $[\text{Ph}_3(\text{n-Am})\text{P}]^{2+} [\text{Bi}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 2. P. 239-247.
 145. Komatsu T., Kaifu Y. Optical Properties of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals. I Interband Transitions // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 40. N 4. P. 1062-1068.
 146. Kaifu Y., Komatsu T. Optical Properties of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals. Intrinsic Absorption Edge // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 40. N 5. P. 1377-382.
 147. Podraza N.J., Qiu W., Hinojosa B.B., Motyka M.A., Phillpot S.R., Baciaak J.E., Trolier-McKinstry S., Nino J.C. Band gap and structure of single crystal BiI_3 : Resolving discrepancies in literature // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N 3. P. 33110-33116.
 148. Tershansy M.A., Goforth A.M., Gardinier J.R., Smith M.D., Peterson L., zur Loye H-C. Solvothermal syntheses, high- and low-temperature crystal structures, and thermochromic behavior of $[\text{1,2-diethyl-3,4,5-trimethyl-pyrazolium}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$ // Solid State Sci. 2007. V. 9. N 5. P. 410-420.
 149. Hrizi C., Trigui A., Abid Y., Chniba-Boudjada N., Bordet P., Chaabouni S. α - to β - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10}$ reversible solid-state transition, thermochromic and optical studies in the p-phenylenediamine-based iodobismuthate(III) material // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. N 12. P. 3336-3344.
 150. Gagor A., Weclawik M., Bondzior B., Jakubas R. Periodic and incommensurately modulated phases in a (2-methylimidazolium)tetraiodobismuthate(III) thermochromic organic-inorganic hybrid // CrystEngComm. 2015. V. 17. N 17. P. 3286-3296.
 151. Passler R. Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors // Phys. status solidi. 1997. V. 200. N 1. P. 155-172.
 152. García-Fernández A., Marcos-Cives I., Platas-Iglesias C., Castro-García S., Vázquez-García D., Fernández A., Sánchez-Andújar M. Diimidazolium Halobismuthates $[\text{Dim}]_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , or I^-): A New Class of Thermochromic and Photoluminescent Materials // Inorg. Chem. 2018. V. 57. N 13. P. 7655-7664.
 153. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. One-dimensional polymeric polybromotellurates(IV): Structural and theoretical insights into halogen···halogen contacts // CrystEngComm. 2017. V. 19. N 39. P. 5934-5939.
 154. 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. V. 2018. N 27. P. 3264-3269.
 155. Okrut A., Feldmann C. $\{[\text{P}(\text{o-tolyl})_3]\{\text{Br}\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6](\text{Br}_2)\}$ An Ionic Compound Containing Molecular Bromine // Inorg. Chem. 2008. V. 47. N 8. P. 3084-3087.
 156. Eich A., Köppe R., Roesky P.W., Feldmann C. Ionic-Liquid-Based Synthesis of the Bromine-Rich Bromidoplatinates $[\text{NBu}_3\text{Me}]_2[\text{Pt}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)_2$ and $[\text{NBu}_3\text{Me}]_2[\text{Pt}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)$ // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2018. V. 644. N 5. P. 275-279.
 157. Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ivanov D.M., Bolotin D.S., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of $[\text{M}(\text{II})(\text{acac})_2]$ Species into Three-Dimensional Networks: research-article // Cryst. Growth Des. American Chemical Society. 2018.

- V. 18. N 6. P. 3626-3636.
158. Kinzhalov M.A., Kashina M. V., Mikherdov A.S., Mozheeva E.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Kryukova M.A., Ivanov A.Y., Smirnov S.N., Kukushkin V.Y., Luzyanin K.V. Dramatically Enhanced Solubility of Halide-Containing Organometallic Species in Diiodomethane: The Role of Solvent···Complex Halogen Bonding // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018. V. 57. N 39. P. 12785-12789.
 159. Novikov A.S. Strong metallophilic interactions in nickel coordination compounds // *Inorganica Chim. Acta.* 2018. V. 483. N 10. P. 21-25.
 160. Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. Noncovalent Interactions Involving Iodofluorobenzenes: The Interplay of Halogen Bonding and Weak Ip(O)··· π -Hole arene Interactions // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. N 12. P. 7641-7654.
 161. Il'in M.V., Bolotin D.S., Novikov A.S., Suslonov V.V., Chezhina N.V., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Venter G.J.S., Roodt A. Square-planar aminonitronate transition metal complexes (M = Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II)) // *Inorganica Chim. Acta.* 2017. V. 467. N 9. P. 372-378.
 162. Kinzhalov M.A., Eremina A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Katlenok E.A., Balashev K.P., Suslonov V. V. Halogen and chalcogen bonding in dichloromethane solvate of cyclometalated iridium(III) isocyanide complex // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 2017. V. 232. N 12. P. 797-805.
 163. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Kinzhalov M.A., Boyarskiy V.P., Starova G.L., Ivanov A.Y., Kukushkin V.Y. Halides Held by Bifurcated Chalcogen-Hydrogen Bonds. Effect of μ (S,N-H)Cl Contacts on Dimerization of Cl(carbene) Pd(II) Species // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N 6. P. 3420-3433.
 164. Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Avdontceva M.S., Kukushkin V.Y. Ligation-Enhanced π -Hole··· π Interactions Involving Isocyanides: Effect of π -Hole··· π Noncovalent Bonding on Conformational Stabilization of Acyclic Diaminocarbene Ligands // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N 11. P. 6722-6733.
 165. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. N 5. P. 893-928.
 166. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 18. P. 6498-6506.
 167. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. N 12. P. 5529-5542.
 168. 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. Royal Society of Chemistry.* 2018. V. 47. N 8. P. 2683-2689.
 169. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. N 3. P. 170-173.
 170. 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. V. 33. N 29. P. 2303-2309.
 171. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes:

- Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 367. N 1. P. 1-17.
172. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromotellurates(IV) with pyridinium-type cations: structures and thermal stability // *Polyhedron*. 2018. V. 151. N 4. P. 498-502.
 173. 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. V. 53. N 2. P. 306-312.
 174. Sedakova T.V., Mirochnik A.G. Luminescent and thermochromic properties of tellurium (IV) halide complexes with cesium // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. N 2. P. 268-273.
 175. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D.V., Korolkov I.V., Luchkin S.Yu., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. Polymeric iodobismuthates {[Bi₃I₁₀]} and {[BiI₄]} with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // *J. Mater. Chem. A*. 2019. DOI: 10.1039/C8TA09204D
 176. Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Thermochromism of bromotellurates (IV): experimental insights // *New J. Chem.* 2019. DOI: 10.1039/C9NJ00320G

8. Приложение 1

