

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

На правах рукописи

АДОНИН Сергей Александрович

**Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные  
производные: синтез, строение и свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2019

*Памяти деда – Вениамина Викторовича Каменского (1928-2018)*

*и во исполнение его воли*

## Содержание

Содержание	3
Список сокращений и обозначений	5
1. Введение	8
2. Обзор литературы (краткий комментарий)	17
3. Обсуждение результатов	20
3.1. Галогенометаллаты	20
3.1.1. Хлоро- и бромовисмутаты(III)	20
3.1.2. Иодовисмутаты(III)	31
3.1.3. Новые структурные типы галогенвисмутатов(III)	36
3.1.4. Оптические свойства галогенвисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридиниями	44
3.1.5. Люминесцентные свойства галогенвисмутатов(III)	64
3.1.6. Термохромные свойства иодовисмутатов(III)	73
3.1.7. Бромотеллураты(IV)	78
3.1.8. Термохромные свойства бромотеллуратов(III)	83
3.2. Полигалоген-галогенометаллаты	89
3.2.1. Полибромид-бромовисмутаты(III)	89
3.2.2. Полибромид-хлоровисмутаты(III) и полииодид-бромовисмутаты(III)	111
3.2.3. Бромодантимонаты(V) и полибромид-бромодантимонаты(V)	119
3.2.4. Полииодид-бромодантимонаты(III)	149
3.2.5. Полибромид-бромотеллураты (IV)	156

3.2.6. Полиидид-бромотеллулаты(IV)	169
4. Заключение	178
5. Выводы	179
6. Экспериментальная часть	181
7. Список литературы	216

## Список сокращений и обозначений<sup>1</sup>

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)

ЭА – элементный анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

КВ – квантовый выход

КЧ – координационное число

ГВ – галогенвисмутат

ГМ – галогенометаллат

ГС – галогенная связь

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

КСБД – Кембриджская структурная база данных

ДМФА – N,N`-диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

ТГФ - тетрагидрофуран

---

<sup>1</sup>Обозначения веществ используются как для индивидуальных соединений, так и для фрагментов (напр. Ру – пиридин, 1-МеРу – 1-метилпиридиний-катион и т.д.)

Me – метил

Et – этил

Pr – *n*-пропил

*i*-Pr – изопропил

Bu – *n*-бутил

Am – *n*-пентил

Bz - бензил

Pу – пиридин

4,4`-bipy – 4,4`-бипиридин

2,2`-bipy – 2,2`-бипиридин

bpe – 1,2-бис(4-пиридил)этан (4,4`-этилендипиридин)

bpen – 1,2-бис(4-пиридил)этилен (4,4`-винилендипиридин)

bpp – 1,3-бис(4-пиридил)пропан (4,4`-триметилендипиридин)

Quin – хинолин

Isoquin – изохинолин

ВМАР – 4-диметиламинопиридин

BuV – бутилвиологен (1,1`-ди(*n*-бутил)-4,4`-бипиридиний)

AmV – амилвиологен (1,1`-ди(*n*-пентил)-4,4`-бипиридиний)

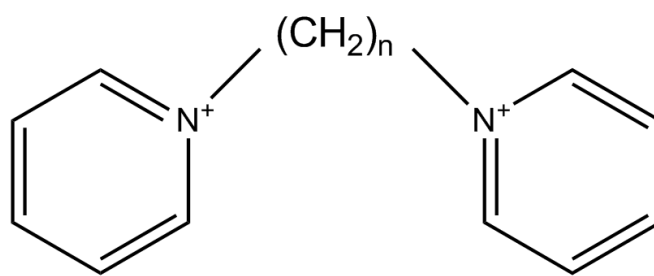
ТМА – тетраметиламмоний

ТЕА – тетраэтиламмоний

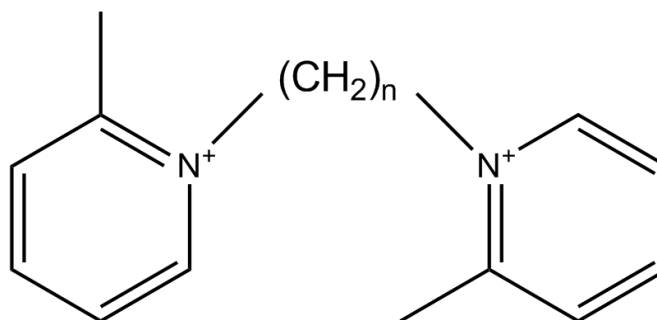
ТРА – *n*-тетрапропиламмоний

ТВА – *n*-тетрабутиламмоний

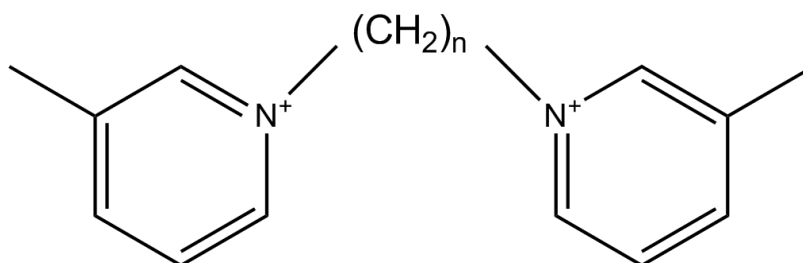
$C_nPy^{2+}$



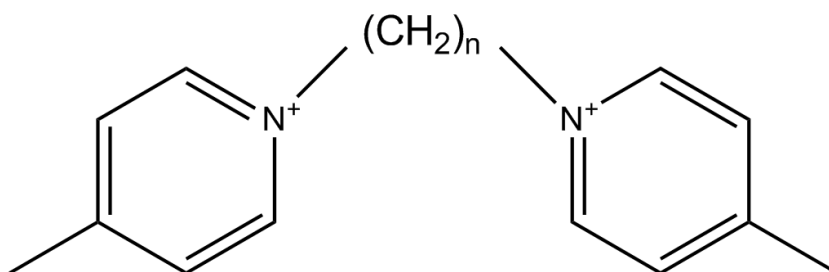
$C_n(2-MePy)^{2+}$



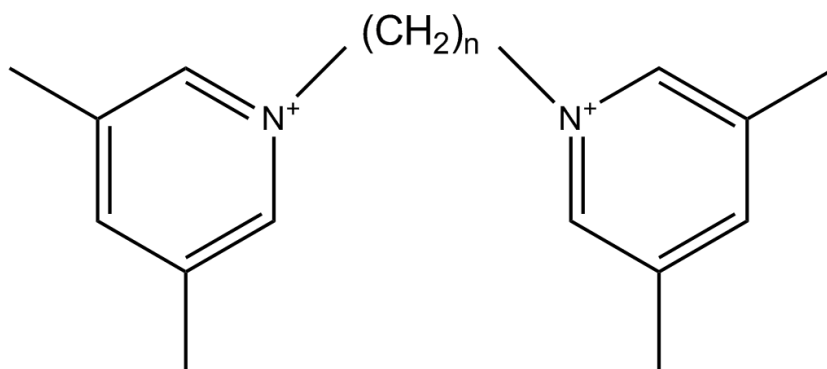
$C_n(3-MePy)^{2+}$



$C_n(4-MePy)^{2+}$



$C_n(3,5-MePy)^{2+}$



## 1. Введение

**Актуальность темы.** Не будет преувеличением утверждать, что галогенидные комплексы относятся к классическим объектам координационной химии, с исследования которых начиналось становление данной научной области вообще. В самом деле, именно изучение реакций хлоридов переходных металлов и аммиака, то есть образования гетеролигандных аммино-хлоридных комплексов, привело к появлению теории Вернера [1], которая стала основополагающей концепцией на долгие годы (и в значительной степени остается таковой и поныне). Первые работы, посвященные гомолигандным анионным галогенидным комплексам (ГМ), относятся к концу XIX-началу XX в. (см. напр. [2.3]), и к настоящему времени число статей по данной тематике даже по грубой оценке измеряется тысячами, как и число кристаллических структур, депонированных в базы данных. Тем не менее, интерес к этой области (в частности, к ГМ постпереходных элементов – Pb(II), Sb(III), Bi(III), Te(IV)) – не только не угасает, но и переживает всплеск в последние годы. В значительной степени это обуславливается открытием возможности использования иодидных комплексов Pb(II), в частности, иодоплюмбата(II) метиламмония (МАПИ) [4], в качестве светопоглощающих компонентов солнечных батарей (т.н. “Perovskite-type solar cells”). Несмотря на то, что КПД фотовольтаических устройств на основе данного вещества, а также родственных по строению цезиевых и гуанидиниевых солей, приближается к 25% [5.6], серьезной проблемой остается их невысокая стабильность в силу фотодеградаци [7].<sup>2</sup> В связи с этим, актуальной задачей считается изучение фотовольтаических свойств иных галогенометаллатов – Bi(III), Sn(II), Ge(IV) и др. [8]. Помимо этого, описаны и другие физические и физико-химические свойства галогенометаллатов, представляющие интерес с точки зрения материаловедения – в частности, фотохромизм, характерный для

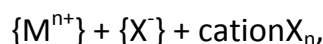
---

<sup>2</sup> Как неоднократно замечал коллега П.А. Трошин (ИПХФ РАН), есть все основания полагать, что проблема фотодеградаци иодоплюмбатов(II) в солнечных батареях не может быть решена в принципе. В пользу этого свидетельствует, например, работа наших соотечественников, посвященная фотолизу  $PbI_2$  [321], вышедшая почти 40 лет назад. Как часто бывает, новым оказывается хорошо забытое старое...



виологенсодержащих гибридов [9–13], люминесценция [14–18], пьезо- и сегнетоэлектрические эффекты [19–23], сольватохромизм [15.24] и др.

С препаративной точки зрения, галогенометаллаты постпереходных элементов кажутся весьма тривиальными объектами. В подавляющем большинстве случаев методы их получения весьма просты и подчиняются общей схеме [25]:



где в качестве источника металла могут выступать бинарные галогениды, оксиды или оксогалогениды, в качестве источника галогенид-аниона – растворы галогенводородных кислот (HX) либо непосредственно галогенидная соль катиона, с которым ведется синтез. Спектр используемых растворителей весьма широк – HX, ацетон, ацетонитрил, **ДМСО**, **ДМФА**, **ТГФ** и др. Наиболее распространенная точка зрения (по меньшей мере, для соединений Pb(II), Sb(III), Bi(III) и Te(IV)) состоит в том, что, отличие от многих других классов неорганических соединений, галогенометаллаты не образуют устойчивые крупные «строительные блоки». Считается, что растворах присутствуют моноядерные фрагменты  $\{MX_a\}^{n-}$ , в силу кинетических и термодинамических причин вовлеченные в быстрые процессы лигандного обмена [26].<sup>3</sup> Процессы конденсации  $\{MX_a\}^{n-}$ , ведущие к образованию полиядерных анионов, протекают только при образовании твердой фазы. Ключевым фактором, определяющим состав и строение продукта, является природа катиона, участвующего в синтезе; в редких случаях отмечалось также влияние используемого растворителя [27.28]. При этом стехиометрические соотношения реагентов оказывают значительно меньшее влияние на состав индивидуальных фаз. Наиболее наглядно этот факт проявляется при проведении синтеза в растворах галогенводородных кислот: теоретически многократный избыток галогенид-лиганда должен способствовать образованию соединений, содержащих моноядерные анионы  $[MX_a]^{n-}$ , однако на практике это не наблюдается [25].

---

<sup>3</sup> В оригинале: «Unfortunately, metal halide complexes are involved in fast dissociation and association processes due to the labile halide ligands in solution, which means that the concept of pre-defined subunits cannot be applied to these systems» [26]

Таким образом, можно говорить о существовании комплекса взаимосвязанных нерешенных фундаментальных проблем. В общем виде они могут быть сформулированы следующим образом – нахождение корреляций между: 1) условиями синтеза галогенометаллатных комплексов, в частности, природой используемого катиона, и строением образующегося аниона, что сделало бы данную область химии более предсказуемой, 2) структурой соединений данного класса и их физико-химическими свойствами (в первую очередь, оптическими).

В ходе работы по получению новых бромовисмутатов(III) нами было обнаружено необычное явление [29]: при проведении синтеза в растворе  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{Br}_2$  был выделен комплекс, согласно данным **РСА**, содержащий в кристаллической структуре биядерные анионы  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и фрагменты  $\{\text{Br}_2\}$ . Исходя из анализа межатомных расстояний, нами было сделано предположение о наличии специфических нековалентных взаимодействий – галогенной связи – между бромидными лигандами комплексного аниона и  $\{\text{Br}_2\}$ . Как будет изложено ниже, в дальнейшем нами было продемонстрировано, что способность к образованию подобных гибридных полигалогенид-галогенометаллатов является в достаточной степени общим свойством как для  $\text{Bi(III)}$ , так и для  $\text{Sb}$ , а также  $\text{Te(IV)}$ ; при этом соединения данного класса отличаются богатым разнообразием структурных типов. Одновременно с экспериментальной работой, нами был проведен анализ рентгеноструктурных данных, опубликованных ранее. В результате было установлено, что ситуация, при которой в кристаллической структуре одновременно присутствуют полигалогенидные и металлокомплексные фрагменты и между ними наблюдаются супрамолекулярные контакты типа «галогенидный лиганд...полигалогенид», которые можно описать в рамках концепции галогенной связи [30–32], вообще говоря, не является редкой – всего было найдено до 200 примеров. Вместе с тем, ознакомление с текстами оригинальных работ позволило сделать ряд примечательных выводов. Во-первых, само по себе образование полигалогенидов и их присутствие в продуктах синтеза в большинстве случаев не было ни запланированным, ни желаемым – иначе говоря,

это было случайностью, которая принималась как данность и не обсуждалась детально. Во-вторых, вышеупомянутые специфические взаимодействия галоген...галоген до последнего времени не являлись предметом систематического изучения ни экспериментальными, ни теоретическими методами (а до выхода в свет подготовленного нами обзора [33] данные о подобных соединениях не были систематизированы и обобщены в принципе). По всей видимости, этот факт можно объяснить тем, что каждая из двух предметных областей – координационная химия и химия полигалогенидов – имела и имеет свое устоявшееся сообщество профессионалов, и они сравнительно слабо взаимодействуют между собой, что оказывает влияние как на фокус интересов, так и на принятые парадигмы (так, например, концепция «галогенной связи» вошла в обиход координационной химии сравнительно недавно [30.31.34]). Вместе с тем, за последние годы было опубликовано несколько работ, в которых были описаны полииодид-иодометаллаты Pb(II) [35] и Bi(III) [36.37] и в которых отмечались их оптические свойства, привлекательные с точки зрения потенциального применения в фотовольтаических устройствах. Таким образом, можно отметить, что полигалогенид-галогенометаллаты (далее с целью упрощения в ряде случаев будет использоваться термин «полигалогенометаллаты»)<sup>4</sup> на момент начала данной работы представляли собой существующий *de facto*, но не описанный системно класс соединений. Данные о физико-химических свойствах имели спорадический характер, попытки их детального изучения были скорее исключением, нежели правилом. Незученным оставался также вопрос о том, от чего зависит образование либо не-образование полигалогенометаллатов при тех или иных условиях, а также что определяет геометрию образующихся супрамолекулярных ассоциатов. Все это позволяет утверждать, что данная область химии, будучи тесно связанной с галогенометаллатами, достойна отдельного исследования, которое может как как иметь фундаментальное значение для

---

<sup>4</sup> Выбор подходящего термина оказался непростой задачей. В статьях, посвященных соединениям данного класса, часто употреблялось словосочетание «halogen-rich complexes», которое, очевидно, не отражает суть описываемого нами явления: присутствие в структуре полигалогенидных фрагментов само по себе делает соединение «halogen-rich», но не всегда ведет к образованию контактов галоген...галоген.

неорганической химии в целом, так и представлять интерес с точки зрения материаловедения.

**Степень разработанности темы.** Как отмечено выше, несмотря на значительный объем данных о строении ГМ и интерес к данному классу соединений, поиск корреляций между условиями синтеза, строением образующихся комплексов и их физико-химическими свойствами остается важнейшей проблемой данной области координационной химии. Одновременно с этим, имелись лишь обрывочные и несистематизированные сведения о полигалогенид-галогенометаллатах (в особенности об особенностях галогенной связи в их структурах), а для некоторых элементов (например, для Bi) подобные соединения ранее не были описаны вовсе.

**Цель работы.** Целью данной диссертационной работы является изучение химии галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура и поиск закономерностей между условиями их синтеза, их строением и наиболее важными физико-химическими свойствами.

**Задачи работы.** Для достижения заявленной цели были поставлены следующие задачи:

1) синтез галогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура с сериями родственных катионов – солями алкиламмония, а также производными N-гетероциклов (пиридин, 4,4'- и 2,2-биспиридин, хинолин, изохинолин) и изучение их строения методом РСА;

2) изучение реакций в системах типа « $[MX_6]^{n-} + NX + \text{cation}X_a + \text{дигалоген}$ », где  $M = \text{Sb}, \text{Bi(III)}, \text{Te(IV)}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , дигалоген =  $\text{Br}_2, \text{I}_2$ ; выявление реакций, ведущих к образованию полигалогенид-содержащих комплексов, и структурная характеристика полученных соединений;

3) исследование важнейших физико-химических свойств полученных соединений – термической стабильности, спектров поглощения, термохромизма,

люминесценции и др.; изучение природы супрамолекулярных контактов типа  $X \cdots X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с использованием теоретических методов;

4) поиск закономерностей между условиями синтеза, строением продуктов и их свойствами.

**Объектами исследования** данной работы являлись галогенидные (за исключением фторидных) комплексы  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Te}$ , а также их полигалогенидные производные.

**Научная новизна работы.** Разработан общий подход к синтезу соединений 15 и 16 групп, в структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты, связанные между собой посредством галогенной связи. Показано, что ключевым фактором, определяющим состав и строение продуктов, является природа катиона, соль которого используется в синтезе. Используя вышеупомянутый подход, впервые получены полигалогенид-галогенидные комплексы  $\text{Bi(III)}$  (12 соединений, 6 структурных типов), а также значительно расширен ряд полигалогенид-бромотеллуридов(IV) (13 комплексов, 3 структурных типа). Систематически изучены реакции типа  $[\text{SbBr}_6]^{n-} + \text{Br}_2 + \text{CationBr}$  (cation = органический катион). Показано, что в большинстве случаев продуктами являются бромантимонаты(V), нередко образующие полибромид-бромантимонаты(V) различного состава и строения (соотношение  $\text{Br/Sb}$  может достигать 11). Получено и охарактеризовано более 100 новых галогенидных комплексов  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  и  $\text{Te(IV)}$ . Открыто 5 новых структурных типов галогенвисмутатов(III). На основе анализа экспериментальных данных выдвинуты гипотезы о взаимосвязи между условиями синтеза и строением образующихся комплексных анионов в твердом теле. Изучены оптические свойства хлоро- и бромовисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридиниями. Показано, что образование галогенной связи между атомами галогена катионов и галогенидными лигандами анионов в данных комплексах может вести к изменениям спектров поглощения в видимой области. Показано, что для галогенвисмутатов(III) характерен сольватохромизм, проявляющийся в изменении

люминесцентных свойств. Используя оригинальный подход, впервые систематически изучено термохромное поведение галогенометаллатов, а именно бромотеллуридов(IV) и иодовисмутатов(III). Для данных классов соединений эмпирически получены зависимости ШЗЗ от температуры.

**На защиту выносятся:**

- 1) Оригинальные методики получения и структурные данные для более чем 100 новых галогенидных комплексов Bi(III), Sb(V) и Te(IV), том числе 5 галогеновисмутатов(III), принадлежащих к новым структурным типам,
- 2) Закономерности, описывающие взаимосвязь между условиями синтеза галогеновисмутатов(III), строением и составом образующихся продуктов,
- 3) Общий подход к синтезу полигалогенид-галогенометаллатов 15 и 16 групп,
- 4) Методики получения и данные о строении серии полигалогенид-галогеновисмутатов(III), -антимонатов(V) и -теллуридов(IV), а также об их физико-химических свойствах (термическая стабильность, спектральные данные),
- 5) Закономерности термохромного поведения иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV).

**Методология работы.** Данная работа выполнена в области координационной и супрамолекулярной химии галогенидных комплексов элементов 15 и 16 групп. Основная часть работы посвящена синтезу новых координационных соединений и их характеристике, для чего использовались следующие методы: рентгеноструктурный (РСА), рентгенофазовый (РФА), элементный (ЭА) и термогравиметрический (ТГА) анализ, ЯМР-спектроскопия, квантовохимические расчеты, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и диффузного отражения, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В данной работе развита синтетическая и структурная химия галогенидных и полигалогенидных комплексов

постпереходных металлов, установлен ряд закономерностей между условиями синтеза и строением образующихся анионных комплексов либо их супрамолекулярных ассоциатов. Разработан общий подход к синтезу гибридных комплексов, в кристаллической структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты («полигалогенид-галогенметаллаты»), связанные между собой системой галогенных связей. Путем систематического изучения термохромных свойств иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV) эмпирически установлены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для обоих классов соединений.

Предложенные подходы могут быть применены для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах (солнечных батареях, фотодетекторах).

**Личный вклад автора.** Определение стратегии исследований, выбор экспериментальных подходов, интерпретация и обобщение результатов были выполнены автором. Синтетические эксперименты проводились либо лично автором, либо при его участии и под его непосредственным руководством студентами Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета (НГУ) И.Д. Горохом, М.А. Бондаренко и Л.И. Удаловой, а также аспирантом ИНХ СО РАН А.Н. Усольцевым (кандидатская диссертация защищена под руководством автора, часть материалов включена в данную работу). Рентгеноструктурные исследования проводились лично автором либо в соавторстве с П.А. Абрамовым,<sup>5</sup> Д.Г. Самсоненко и А.И. Смоленцевым, измерение спектров люминесценции – в соавторстве с М.И. Рахмановой и О.В. Антоновой, рентенофазовый анализ – с И.В. Корольковым, измерение спектров диффузного отражения и изучение термохромных свойств – с В.Р. Шаяповым и И.В. Юшиной, термогравиметрический анализ – с Е.Ю. Семитуттом и П.Е. Плюсиным. Квантовохимические расчеты проводились С.Г. Козловой и А.С. Новиковым (институт химии СПбГУ); интерпретация данных проводилась совместно с автором. Эксперименты по созданию фотовольтаических устройств, а также изучение

---

<sup>5</sup> Здесь и далее по умолчанию ИНХ СО РАН

фотохромных свойств проводились коллективом под руководством проф. П.А. Трошина (ИПХФ РАН / Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)).

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены на следующих мероприятиях: V, VI и VII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва 2015, 2016, 2017), International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges” (Нижний Новгород, 2015), Конференция-конкурс работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС РАН (Москва, 2015), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Москва, 2016), 42<sup>nd</sup> International Conference on Coordination Chemistry (Брест, Франция), Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС Open Cup» (Москва, 2017), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), International Symposium on Metal Complexes (Дижон, Франция, 2017), 43<sup>rd</sup> International Conference on Coordination Chemistry (Сендаи, Япония, 2018), VIII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018» (Астрахань, 2018), Конференция грантополучателей Российского Научного Фонда «Лидеры науки» (Москва, 2018).

**Публикации.** Результаты работы представлены в виде 39 статей, включая 3 обзора по теме исследования, из них 7 – в российских и 31 – международных рецензируемых журналах (все издания индексируются Scopus и Web of Science).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 256 страницах и содержит 114 рисунков, 35 таблиц и 321 литературную ссылку. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка литературы.



## 2. Обзор литературы (краткий комментарий)

Как следует из обозначенных выше задач исследования, данная работа посвящена двум взаимосвязанным классам соединений – галогенидным комплексам постпереходных металлов Sb, Bi, Te и их полигалогенидным производным.

Проведенный нами анализ литературы показал, что, несмотря на значительный массив опубликованных данных, насчитывающий сотни статей, обзорные работы, посвященные галогенометаллатам, представлены крайне скупо. Ниже перечислены основные из них, их сильные и слабые стороны:

1) Norman et al., 1994 [38] – описание структурных типов галогенсодержащих соединений 15 группы. Стоит отметить всеобъемлющий характер данной работы – выполненный нами беглый скрининг показал, что, по всей видимости, авторы упомянули все полученные к тому моменту результаты. Единственный ее недостаток – устаревание, обусловленное появлением значительного числа новых данных за более чем 20 лет, прошедших с момента ее выхода.

2) Wu et al., 2009 [39] – обзор, посвященный иодоплюмбатам(II) и иодовисмутатам(III). Помимо классификации структурных типов, приводятся данные о некоторых физико-химических свойствах. Помимо сравнительной узости выбранной области (исключительно иодидные комплексы), авторами был упущен из рассмотрения целый ряд работ, посвященных иодовисмутатам(III), например, почти все статьи группы В.В. Шарутина<sup>6</sup> [40–43].

3) N. Mercier et al., 2009 [26] – *highlight paper*, посвященная обсуждению возможных закономерностей между природой используемого катиона и структурой образующихся иодометаллат-анионов элементов 14 и 15 групп. Несмотря на значительное количество ссылок (74) и ряд интересных идей, данная работа, строго говоря, не может считаться обзором.

---

<sup>6</sup>В настоящее время – профессор ЮУрГУ, ранее – профессор Благовещенского государственного педагогического университета, автор нескольких десятков работ по химии галогенометаллатов.

Таким образом, к моменту начала нашей работы не существовало в достаточной степени общего и современного «концентрированного» источника данных о структурных типах галогенидных комплексов постпереходных элементов, их ключевых физико-химических свойствах и об основных факторах, оказывающих влияние на строение образующихся галогенометаллат-анионов. Это побудило нас не только провести анализ имеющейся литературы, но и представить его в виде обзорных статей. Первая из них, посвященная комплексам  $\text{Vi(III)}$ , вышла в 2016 г. [25], год спустя нами было сделано дополнение [44], в котором были описаны вновь появившиеся структурные типы, а также обобщена информация об оптических свойствах. Списки библиографии в [25] и [44] содержат 183 и 64 ссылки, соответственно.

Как отмечено выше, к моменту начала данной работы полигалогенид-галогенометаллаты не выделялись как отдельный класс соединений, хотя таковой, без сомнения, существовал *de facto*. В силу этого, не было и обзоров, посвященных данной теме, что послужило причиной создания нами первой в своем роде работы [33], в которой были обобщены вся имевшаяся по состоянию на начало 2018 г. информация по данной тематике (всего 199 ссылок).

В качестве наиболее современных источников данных о полигалогенидах следует особо отметить следующие работы:

#### А) Различные полигалогениды

-L. Kloo, "Catenated compounds – Group 17 – Polyhalides" (глава в *Comprehensive Inorganic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed.: From Elements to Applications (2013)*),

-H.Haller, S. Riedel (2014) [45],

#### Б) Полибромиды

-C. Fabjan, J. Drobits, "Bromine-storage materials" (глава в *Handbook of Battery Materials*) (2011) [46]

## В) Полииодиды

- G. Terraneo, G. Reshati, P. Metrangolo, "Iodine and Halogen bonding" (глава в *Iodine Chemistry and Applications*) (2014) [47]

Исходя из того, что анализ большей части литературных данных был опубликован нами в виде вышеуказанных обзорных статей, при написании данной работы было принято решение отступить от классической схемы диссертационной работы и не выделять литературный обзор в виде традиционного отдельного обширного раздела. По мере необходимости литературные данные, а также релевантные ссылки (в частности, касающиеся галогентеллуридов(IV)), приводятся в разделе «Обсуждение результатов».

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Галогенометаллаты

##### 3.1.1. Хлоро- и бромовисмутаты Bi(III)

Как отмечалось во введении, ключевой проблемой в химии ГВ (как, впрочем, и ГМ вообще) является отсутствие модели или теории, которая имела бы предсказательную силу, то есть не только объясняла бы, почему в условиях X образуется ГМ-анион структуры Y, но и позволяла бы с достаточной степенью достоверности предсказывать исход таких реакций.

Несмотря на простоту препаративных подходов, используемых при получении ГМ, из общих соображений очевидно, что в процессе синтеза возникает целый ряд факторов, влияющих на состав и строение продуктов, в частности: а) соотношение реагентов и их концентрации, б) природа растворителя, в) температура, г) природа катиона, соль которого берется в качестве прекурсора и т.д. В обзоре [48] нами отмечалось, что некоторую роль могут играть все из них. Вместе с тем, учет одновременно **всех** факторов делает поиск корреляций между условиями реакций и их результатами трудноосуществимым, если не невозможным («комбинаторический взрыв»). Соответственно, логично предположить, что возможное решение данной задачи – сбор исходных данных при условиях, когда значительно меняется лишь один из параметров. Поскольку наиболее существенное влияние оказывает природа используемого катиона [48], в качестве «граничных условий» нами была предложена следующая схема:



где НХ – водные растворы галогенводородных кислот с концентрацией 2М (детали см. раздел «экспериментальная часть»). Данная препаративная схема проста, весьма удобна (НХ служит одновременно в качестве растворителя и источника галогенид-лиганда) и потому применяется достаточно часто [48], что позволяет использовать для анализа не только полученные нами структурные данные, но и некоторую часть литературных (поиск по КСБД → просмотр методики синтеза в

оригинальной статье → выбор структуры). Из рассмотрения были исключены случаи, когда описываемое соединение было получено в гидротермальных условиях, а также когда реакционной средой служила смесь НХ с органическим растворителем, однако учитывались комплексы, полученные в НХ с большей концентрацией.

Наибольшее число экспериментов было проведено с катионами – производными Ру. Это связано с двумя соображениями: 1) большое число коммерчески доступных замещенных Ру (и недорогих, что немаловажно, учитывая, что большая часть работы проводилась после 2014 г. в условиях, когда курс евро заметно вырос, а покупательная способность, соответственно, уменьшилась), 2) простота их модификации: N-алкилирование почти всегда протекает с количественными выходами, что позволяет получать серии структурно схожих катионов – 1-Me, Et, n-Pr, i-PrPy<sup>+</sup> и т.д.), наблюдая, как незначительные изменения строения влияют на структуру образующегося ГВ-аниона. Перечень синтезированных нами в рамках данной работы хлоро- и бромовисмутатов приведен в Табл. 1 и 2 (комплексы с катионами – галогенсодержащими производными пиридина рассмотрены отдельно в разделе 3.1.4).

Как правило, хлоровисмутаты(III) (ХВ) отличаются большей растворимостью в сравнении с родственными бромидами, что обуславливает необходимость использования больших загрузок реагентов для получения монокристаллов при равных объемах растворителя. Как следует из Таблицы 1, данные комплексы достаточно часто (4 из 15 случаев) образуют кристаллогидраты. Это наблюдение согласуется с данными КСБД: по состоянию на конец 2017 г., без учета повторов было депонировано всего 63 структуры соответствующих кристаллогидратов и 132 структуры, в которых молекулы H<sub>2</sub>O отсутствуют; таким образом, соотношение составляет 2.1:1. К особенностям ХВ также следует отнести большую, чем для бромовисмутатов(III) (БВ), склонность к образованию дискретных анионов с ядерностью, превышающей 2, в схожих условиях. Так, в обзоре [48] нами отмечалось, что, в отличие от ХВ, трех-, пяти- и восьми ядерные БВ-анионы

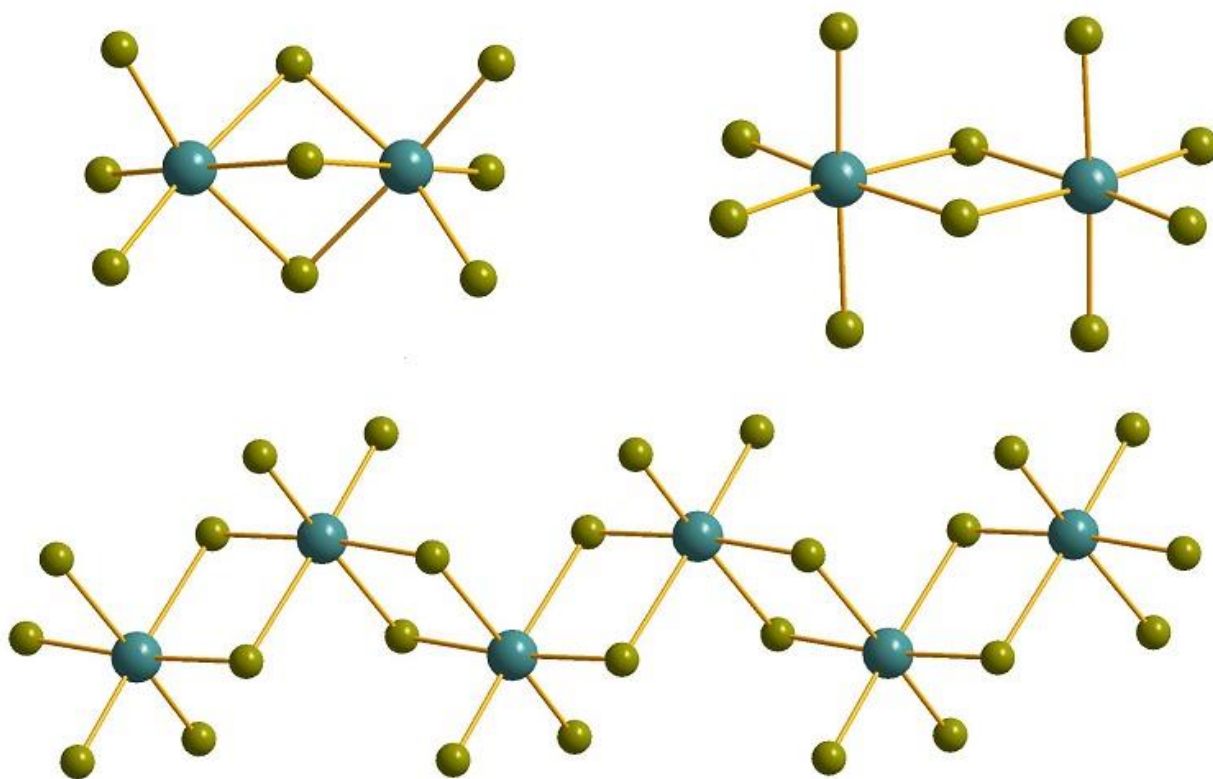
неизвестны, а для четырехъядерных анионов число ХВ превышает число БВ более чем в 1,5 раза. С этой точки зрения образование тетраядерных ХВ **A3** и **A15** и биядерных БВ **BA15** и **BX3**, соответственно, согласуется с общими трендами. Вместе с тем, в некоторых случаях (например, в парах **A1** и **BA5**, **A2** и **BA10**, **A8** и **BB1**) ХВ и БВ оказываются изоструктурными.

**Таблица 1.** Эксперименты по синтезу хлоровисмутатов(III) (серия **A**)

	<b>Катион</b>	<b>Анион</b>	<b>Примечания</b>	<b>Ссылка</b>
<b>A1</b>	4-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	Изоструктурен <b>BA5</b>	[49]
<b>A2</b>	1-BzPy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	основная фаза	[49]
<b>A3</b>	2,6-MePyH <sup>+</sup>	[α-Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] <sup>4-</sup>	·6H <sub>2</sub> O	
<b>A4</b>	H(Me(2,2`-bipy)) <sup>2+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	[50]
<b>A5</b>	H <sub>2</sub> (4,4`-bipy) <sup>2+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	·2H <sub>2</sub> O, получена также безводная фаза	[16]
<b>A6</b>	H <sub>2</sub> bpe	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	·2H <sub>2</sub> O, Получена также безводная фаза	[15]
<b>A7</b>	H <sub>2</sub> bpen	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	[51]
<b>A8</b>	C <sub>2</sub> Py <sup>2+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	[17]
<b>A9</b>	C <sub>3</sub> Py <sup>2+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>	-	[18]
<b>A10</b>	C <sub>4</sub> Py <sup>2+</sup>	[BiCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	·3H <sub>2</sub> O	[52]
<b>A11</b>	H <sub>2</sub> bpp	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	[18]
<b>A12</b>	BuV	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	
<b>A13</b>	AmV	[Bi <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	-	
<b>A14</b>	Me,Me-bpe	{[BiCl <sub>5</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup> (тип В)	-	[53]
<b>A15</b>	(4-MePy) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[α-Bi <sub>4</sub> Cl <sub>18</sub> ] <sup>6-</sup>		

Объем структурных данных, полученных нами для БВ, отличается большей представительностью (32 соединения). Обращает на себя внимание тот факт, что

почти все они относятся к трем типам: биядерные  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  и одномерный полимер  $\{[\text{BiBr}_4]\}^-$  (тип E, согласно предложенной нами классификации [48]) – 16, 9 и 4 комплекса, соответственно (Рис. 1).



**Рис. 1.** Строение анионов  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  (вверху слева),  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  (вверху справа) и  $\{[\text{BiBr}_4]\}^-$  типа E (внизу). *Bi бирюзовый, Br оливково-зеленый*

Анализ расширенного массива данных (полученные в настоящей работе и опубликованные ранее и представленные в КСБД), позволил установить некоторые корреляции. В общей сложности структурно охарактеризовано 83 комплекса, содержащих анионы  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), из них 33 (39,8%) выделены в виде кристаллогидратов. Для соединений с анионами  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  ситуация значительно отличается: из 75 структур лишь в 3 (4%) присутствует кристаллизационная  $\text{H}_2\text{O}$ . Более интересные наблюдения касаются природы противоионов: катионы, представляющие собой протонированные азотистые основания, встречаются в 20 комплексах с анионами  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  (26,7%) и в 54 – с  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  (65,1%). Учитывая, что: 1) для структур ГВ типичным является образование катион-анионных контактов типа

$\text{EH}\cdots\text{X}$  ( $\text{E} = \text{N}$ , реже  $\text{C}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), 2) контакты  $\text{NH}\cdots\text{X}$  оказываются более короткими, чем  $\text{CH}\cdots\text{X}$  и, как следует из литературных данных, характеризуются большей энергией, можно выдвинуть следующее предположение: присутствие катионов – азотистых оснований в способствует предпочтительному образованию анионов типа  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ , что может быть связано с большим числом терминальных лигандов и, соответственно, большему возможному вкладу контактов  $\text{NH}\cdots\text{X}$  в образование упаковки. С этой точки зрения объяснимо и предпочтительное образование сольватов: кристаллизационные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  оказываются вовлечены в систему водородных связей с участием как катионов ( $\text{NH}\cdots\text{O}$ ), так и анионов ( $\text{X}\cdots\text{HOH}$ ).

Другое наблюдение касается особенностей распределения комплексов  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  и  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  по сингониям. Для  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  доли соединений, кристаллизующихся в триклинной, моноклинной и ромбической сингониях, составляют 39,8, 50,5 и 9,7%, соответственно; иные варианты неизвестны. Для  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  ситуация отличается значительно: большинство структур (49,4%) принадлежат к моноклинной сингонии, лишь 15,6% - к триклинной, но 19,5% - к ромбической; помимо этого, есть примеры кристаллов иных сингоний (три-, тетра- и гексагональная). Таким образом, прослеживается явное «предпочтение» комплексов, содержащих анионы  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ , к образованию более высокосимметричных упаковок. Следует, однако, отметить, что для детального кристаллохимического анализа необходим учет симметрии не только анионов, но и катионов, присутствующих в кристаллах. Учитывая крайнюю эклектичность катионов, с которыми выделялись соответствующие комплексные анионы, нахождение общих корреляций видится проблематичным.



Таблица 2. Эксперименты по синтезу бромовисмутатов(III)

№ п/п	Катион	Анион	Примечания	Ссылка
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>				
<b>BA1</b>	PyH <sup>+</sup>	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E)		[54]
<b>BA2</b>	1-MePy <sup>+</sup>	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E)		[29]
<b>BA3</b>	2-MePyH <sup>+</sup>	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E)		[55]
<b>BA4</b>	3-MePyH <sup>+</sup>	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E)		[54]
<b>BA5</b>	4-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>		[54]
<b>BA6</b>	1-EtPy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[54]
<b>BA7</b>	1-( <i>n</i> -Pr)Py <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[54]
<b>BA8</b>	1-( <i>i</i> -Pr)Py <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA9</b>	1-( <i>n</i> -Bu)Py <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[54]
<b>BA10</b>	1-BzPy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>		[49]
<b>BA11</b>	1,2-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA12</b>	1,3-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA13</b>	1,4-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[54]
<b>BA14</b>	3,5-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA15</b>	2,6-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	·2H <sub>2</sub> O	
<b>BA16</b>	4-EtPyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>		[54]
<b>BA17</b>	2,4,6-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		
<b>BA18</b>	1-Et-3-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA19</b>	3,4-MePyH <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>		
<b>BA20</b>	1-Et-4-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA21</b>	1,2,4,6-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>		[55]
<b>BA22</b>	1-Bz-4-MePy <sup>+</sup>	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>		[55]

Таблица 2 (продолжение)

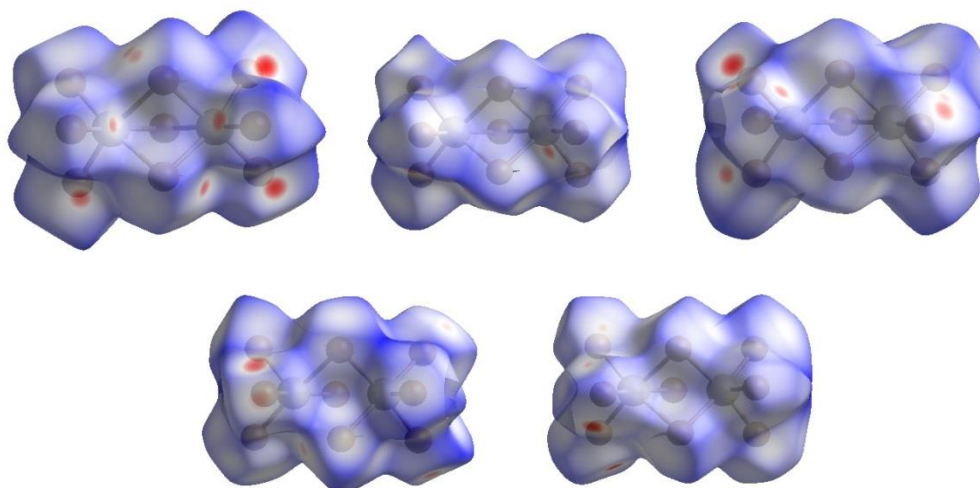
№ п/п	Катион	Анион	Примечания	Ссылка
<b>Прочие катионы</b>				
<b>BB1</b>	$C_2Py^{2+}$	$[Bi_2Br_{10}]^{4-}$		[17]
<b>BB2</b>	$C_3Py^{2+}$	$[Bi_2Br_9]^{3-}$		[52]
<b>BB3</b>	$C_4Py^{2+}$	$[BiBr_6]^{3-}$		[18]
<b>BB4</b>	$C_5Py^{2+}$	$[Bi_2Br_9]^{3-}$		[18]
<b>BB5</b>	$(3-MePy)C_2^{2+}$	$[Bi_2Br_{11}]^{5-} + \{BiBr_6\}^{3-}$		
<b>BB6</b>	$(3-MePy)C_3^{2+}$	$[Bi_2Br_9]^{3-}$		
<b>BB7</b>	$(3,5-MePy)C_2^{2+}$	$[\beta-Bi_4X_{18}]^{6-}$		
<b>BB8</b>	$H_2bpe$	$[Bi_2Br_{10}]^{4-}$	·2H <sub>2</sub> O получена также безводная фаза	[15]
<b>BB9</b>	$H_2bpen$	$[Bi_2Br_{10}]^{4-}$		[51]
<b>BB10</b>	$Me_3NH^+$	$[Bi_2Br_9]^{3-}$		[56]
<b>BB11</b>	$(2,2\text{-}bipy(C_2H_4))^{2+}$	$\{[BiBr_5]_n\}^{2n-}$ (тип D) + $[BiBr_6]^{3-}$		[57]

Анализ кристаллических структур методом поверхностей Хиршфельда (HSA) [58] достаточно часто встречается в литературе, посвященной ГМ [59–65]. Данный подход позволяет оценить вклад отдельных типов взаимодействий в кристаллическую упаковку в целом. Необходимо признать, что в большинстве работ о ГМ данные HSA приводились *per se* – без сравнения с результатами, опубликованными ранее, и без каких-либо выводов. По сути, они зачастую служили в качестве своеобразного «декорирующего элемента», добавляемого с целью увеличения общего объема статьи, повышения ее эстетической ценности (картинки, изображающие поверхности Хиршфельда, в самом деле, выглядят очень красиво), дабы компенсировать недостаток научной, и, в конечном счете, публикации в журналах приемлемого уровня в режиме *salami slicing*. Мы

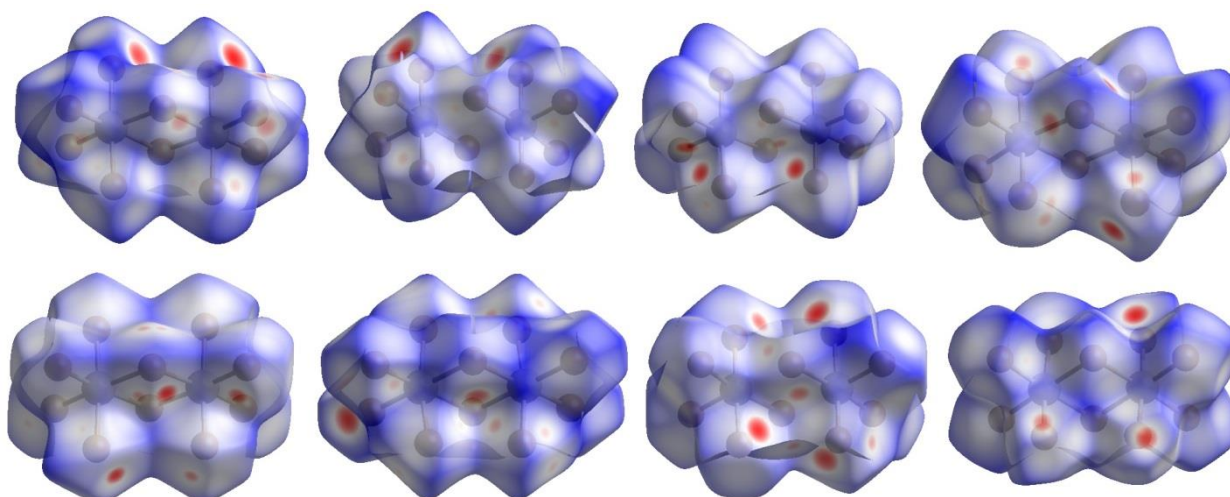
предположили, однако, что изучение данных HSA для больших выборок ГВ может привести к нахождению дополнительных корреляций. Нами были использованы полученные нами данные и некоторые из опубликованных ранее (Табл. 3); результаты анализа представлены в Таблице 4 (для полимеров рассматривались двух- и трехъядерные фрагменты). Пример визуализации поверхностей Хиршфельда для анионов показан на рис. 2 и 3.

**Таблица 3.** Бромовисмутаты(III), описанные в литературе и полученные по методикам, схожим с (1)

№ п/п	Катион	Анион	Ссылка
<b>ВХ1</b>	ТМА	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$	[66]
<b>ВХ2</b>	ТЕА	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$	[67]
<b>ВХ3</b>	$(4\text{-MePy})\text{C}_2^{2+}$	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[68]
<b>ВХ4</b>	$(4\text{-MePy})\text{C}_4^{2+}$	$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	[68]
<b>ВХ5</b>	$(4\text{-MePy})\text{C}_5^{2+}$	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[68]
<b>ВХ6</b>	$(4\text{-MePy})\text{C}_6^{2+}$	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$	[68]
<b>ВХ7</b>	$(2\text{-MePy})\text{C}_2^{2+}$	$\{[\text{BiBr}_5]_n\}^{2n-}$ (тип А)	[69]
<b>ВХ8</b>	$\text{C}_6\text{Py}^{2+}$	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[70]
<b>ВХ9</b>	1,1'-диметокси-4,4'- бипиридин	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[10]
<b>ВХ10</b>	Пиразолий	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[71]
<b>ВХ11</b>	2,6-диэтиланилиний	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[72]
<b>ВХ12</b>	Морфолиний	$\{[\text{BiBr}_4]\}^{n-}$ (тип Е)	[73]
<b>ВХ13</b>	$\text{Me}_2\text{NH}_2^+$	$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	[74]
<b>ВХ14</b>	2,6- диизопропиланилиний	$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	[75]
<b>ВХ15</b>	Диэтилентриаммоний	$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	[76]
<b>ВХ16</b>	$\text{H}_2(4,4\text{-bipy})^{2+}$	$[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$	[77]



**Рис. 2.** Поверхности Хиршфельда для анионных фрагментов структур **BA6**, **BA7**, **BA9** (вверху), **BA13** и **BB4** (внизу)



**Рис. 3.** Поверхности Хиршфельда для анионных фрагментов структур **BA5**, **BA16**, **BX16**, **BB1** (вверху) и **BX9**, **BX10**, **BX11** и **BA10** (внизу)

**Таблица 4.** Результаты HSA для структур бромовисмутатов(III)

Соединение	Вклад различных типов контактов в поверхность Хиршфельда*					
	H-Br, %	C-Br, %	Br-Br, %	Bi-Br, %	N-Br, %	O-Br, %
<b>BA2**</b>	78.1	3.2	9.0	9.2	-	-
<b>BA2***</b>	80.8	3.4	8.5	8.5	-	-
<b>BA5</b>	93.7	1.7	3.6	-	1.0	-

**Таблица 4 (продолжение)**

Соединение	Вклад различных типов контактов в поверхность Хиршфельда*					
	H-Br, %	C-Br, %	Br-Br, %	Bi-Br, %	N-Br, %	O-Br, %
<b>BA6</b>	88.9	8.3	1.8	-	-	-
<b>BA7</b>	91.0	7.0	-	-	1.0	-
<b>BA8</b>	90.9	7.3	1.2	-	-	-
<b>BA9</b>	93.7	4.3	-	-	1.1	-
<b>BA10</b>	98.1	1.1	-	-	-	-
<b>BA12</b>	91.1	4.8	2.9	-	1.1	-
<b>BA13</b>	88.1	7.4	3.1	-	1.5	-
<b>BA14</b>	86.1	8.8	2.2	-	2.8	-
<b>BA16</b>	96.7	-	2.0	-	-	-
<b>BA18</b>	93.8	3.9	1.4	-	-	-
<b>BA20</b>	91.9	6.0	1.0	-	1.1	-
<b>BA21</b>	88.9	7.9	-	-	2.2	-
<b>BA22</b>	95.3	2.0	1.2	-	1.4	-
<b>BB1</b>	86.6	7.6	3.7	-	2.2	-
<b>BB3</b>	92.5	6.0	-	-	1.4	-
<b>BB4</b>	88.6	6.5	2.9	-	1.5	-
<b>BX9</b>	84.4	10.8	1.7	-	1.9	1.3
<b>BX10</b>	93.9	-	5.1	-	-	-
<b>BX11</b>	90.0	-	3.5	-	-	5.3
<b>BX12**</b>	76.3	-	13.7	9.5	-	-
<b>BX12***</b>	77.1	-	15.5	6.8	-	-
<b>BX13</b>	100	-	-	-	-	-
<b>BX14</b>	96.9	1.8	1.0	-	-	-
<b>BX15</b>	94.6	-	5.4	-	-	-
<b>BX16</b>	81.6	12.2	2.6	-	3.4	-

\*вклады прочих взаимодействий не превышают 1% \*\* димер \*\*\* тример

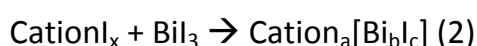
Полученные нами данные свидетельствуют о следующем. Во всех случаях доминирующими являются контакты H-Br – более 80% во всех случаях, за исключением полимерных структур, однако учитывая явную тенденцию к увеличению вклада H-Br при переходе от димеров к тримерам (ср. напр. 78,1 и 80,8% для **BA2**), логично предположить, что при рассмотрении еще более крупных олигомеров данный показатель будет расти. Для моноядерных анионов  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$  (**BV3, BX13-BX15**) вклад H-Br в среднем составляет 96%, для  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$  – 90,27%, для  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  – 91,74%, соответственно. Диапазоны, в которых он может варьироваться, пересекаются для каждого из структурных типов (92,5 – 100, 86,1-93,8 и 81,6-98,1%). Аналогичным образом наблюдается наложение интервалов для других видов взаимодействий; таким образом, достоверных отличий между данными HSA для разных структурных типов, которые имели бы общий характер, обнаружить не удастся. Это заключение было представлено нами в статье [54]: «следует отметить, что, несмотря на то, что данные анализа поверхностей Хиршфельда часто встречаются в статьях, посвященных ГМ, использование данного метода представляется нам избыточным, поскольку он не является информативным».

Таким образом, можно сделать следующие выводы. При синтезе БВ(III) с использованием растворов галогенводородных кислот в качестве растворителя и, одновременно, источника галогенидного лиганда наиболее частым результатом является образование комплексов с анионами  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  либо  $\{[\text{BiBr}_4]\}$  типа E. Для ХВ(III) разнообразие продуктов выше, чем для БВ, и далеко не всегда для ХВ и БВ образуются изоструктурные соединения. В целом для катионов, представляющих собой протонированные азотистые основания, наблюдается большая склонность к образованию  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ , для квартернизованных производных – к  $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ , соответственно. Метод анализа поверхностей Хиршфельда, несмотря на широкое распространение в кристаллохимии, малоинформативен при работе ГМ – или, по меньшей мере, для ГВ. К сожалению, корреляции, которые позволили бы установить взаимосвязь между природой катиона и строением и составом ГВ-аниона, образующегося в ходе синтеза, не могут быть найдены путем анализа кристаллических структур в «ручном режиме» даже при использовании достаточно

больших выборок. Можно предположить, что такие закономерности могут быть найдены, например, применением алгоритмов анализа big data к большим массивам кристаллографических данных, однако на данном этапе утверждать, что эта задача решается в принципе, нельзя.

### 3.1.2. Иодовисмутаты(III)

При анализе структурных данных ГВ, представленных в КБСД [48], нами отмечалось, что число дискретных иодовисмутатов(III) с ядерностью более 2 значительно превышает таковое для хлоро- и бромовисмутатов(III). Кроме того, для иодовисмутатов часто наблюдается образование комплексов с невысоким (4 и менее) соотношением I/Vi. Данные факты сами по себе, однако, еще не являются аргументом в пользу большей склонности иодовисмутатов к образованию более конденсированных анионов, поскольку, как правило, отличаются подходы к их синтезу: если описанные в литературе хлоридные и бромидные комплексы, как правило, были получены в водных растворах соответствующих галогенводородных кислот, то для иодидов, как правило, речь идет о реакции между иодидной солью катиона-прекурсора и  $BiI_3$  в органическом растворителе (ацетон,  $CH_3CN$ , тетрагидрофуран, ДМФА, реже – ДМСО, хлористый метилен, хлороформ):



Можно предположить, что это связано со следующими факторами: 1) иодовисмутаты(III), как правило, демонстрируют гораздо более низкую растворимость в воде в сравнении с бромидными и особенно хлоридными аналогами, что существенно усложняет получение монокристаллов, пригодных для РСА, 2) растворы иодоводородной кислоты в силу своей меньшей устойчивости при хранении являются гораздо менее удобными реагентами/растворителями. Поскольку данная часть работы являлась в большей степени ориентированной на получение соединений, пригодных для использования в качестве компонентов солнечных батарей, нами было принято решение следовать той же схеме – синтез

в органических растворителях и изучение влияния соотношения реагентов на состав продуктов. Как и для соединений серий **A** и **B**, в качестве прекурсоров были выбраны соли производных алкиламмония, Py, Quin и IsoQuin (причины см. 3.1.1).

В большинстве случаев в качестве растворителя был использован  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Ацетонитрил обладает рядом преимуществ: 1) сравнительно высокая полярность, что обуславливает достаточно высокую растворимость реагентов, 2) в отличие от ДМФА или ДМСО [40.41.78.79], он не склонен к координации к  $\text{Bi(III)}$  с образованием гетеролигандных производных. Последнее обстоятельство особенно значимо, поскольку целью являлось получение гомолигандных иодовисмутатов.

Перечень соединений, полученных в данной работе, приведен в Таблице 5 (серия **C**). Строение анионов, принадлежащих к новым структурным типам (**C1**, **C2**, **C4**, **C21**), подробно рассмотрено в главе 3.1.3.

При использовании в качестве прекурсоров иодидов  $1\text{-MePy}^+$  либо  $1\text{-EtPy}^+$  были получены одномерные полимеры **C2** и **C4** либо дискретные биядерные комплексы **C3** и **C5**, соответственно. Строение и состав продуктов в данном случае зависят от соотношения реагентов; детальное изучение данных реакций привело к результатам, приведенным в Таблице 6 (установление фазового состава проводилось методом **РФА**). В случаях, когда образуется единственный продукт, но изначальное соотношение реагентов не соответствует его формуле, выход снижается. Полученные результаты согласуются с литературными данными: хотя природа катиона, соль которого используется в синтезе, оказывает значимое влияние на исход реакции, соотношения между реагентами могут также играть значимую роль в случаях, когда синтез проводится в органических растворителях.

Нами было обнаружено, что образование иодовисмутатов(III), содержащих анионы  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ , достаточно типично для случаев, когда изначальное соотношение  $\text{CationI}/\text{BiI}_3$  является высоким. В общей сложности нами было получено 10 комплексов данного типа (Таблица 5), причем для катионов, содержащихся в **C14**-



**C18**, попытки получения соединений с более конденсированными анионами путем снижения соотношения CationI/BiI<sub>3</sub> оказались безуспешными.

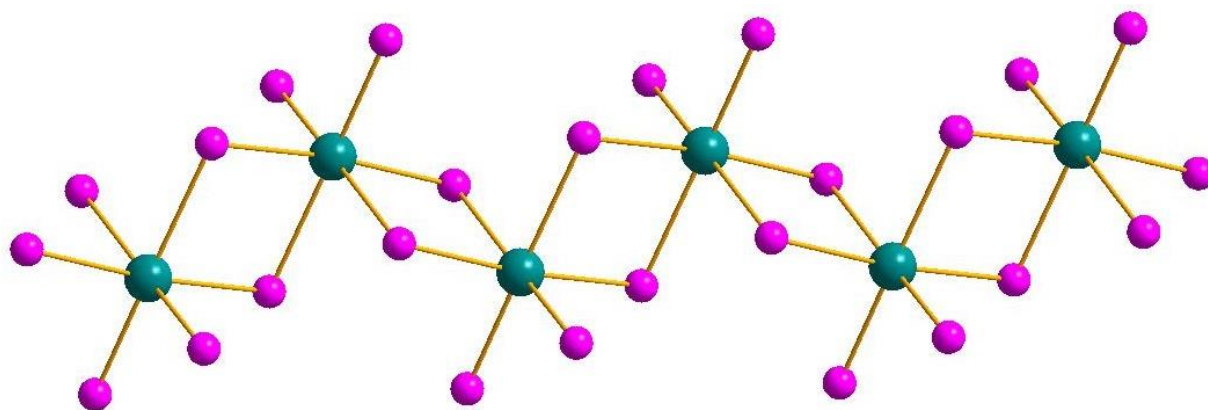
**Таблица 5.** Перечень иодовисмутатов(III) (серия **C**), полученных в данной работе

Комплекс	Катион	Анион	Примечания
<b>C1</b>	ТВА	$[\beta\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$	См. 3.1.3
<b>C2</b>	1-MePy <sup>+</sup>	$\{[\beta\text{-Bi}_3\text{I}_{10}]^-\}$	См. 3.1.3
<b>C3</b>	1-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C4</b>	1-EtPy <sup>+</sup>	$\{[\beta\text{-Bi}_3\text{I}_{10}]^-\}$	См. 3.1.3
<b>C5</b>	1-EtPy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C6</b>	4-Et-1-MePy <sup>+</sup>	$\{[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]^{2-}\}$	
<b>C7</b>	4-Et-1-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C8</b>	1-MeBMAP <sup>+</sup>	$\{[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]^{2-}\}$	
<b>C9</b>	1-MeBMAP <sup>+</sup>	$\{[\text{BiI}_4]^-\}$ (тип E)	
<b>C10</b>	1,4-MePy <sup>+</sup>	$\{[\text{BiI}_4]^-\}$ (тип E)	
<b>C11</b>	N-MeQuin <sup>+</sup>	$\{[\text{BiI}_4]^-\}$ (тип E)	
<b>C12</b>	N-Melsoquin <sup>+</sup>	$\{[\text{BiI}_4]^-\}$ (тип E)	
<b>C13</b>	N-EtQuin <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C14</b>	1,2,4,6-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C15</b>	1-Et-3-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C16</b>	3-Br-1-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C17</b>	1-Et-2-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C18</b>	TEA	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	
<b>C19</b>	1,2,6-MePy <sup>+</sup>	$[\alpha\text{-Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$	
<b>C20</b>	1-EtBMAP <sup>+</sup>	$[\alpha\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$	
<b>C21</b>	1,2-MePy <sup>+</sup>	$\{[\text{Bi}_2\text{I}_7]^-\}$	См. 3.1.3
<b>C22</b>	1,2-MePy <sup>+</sup>	$[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$	

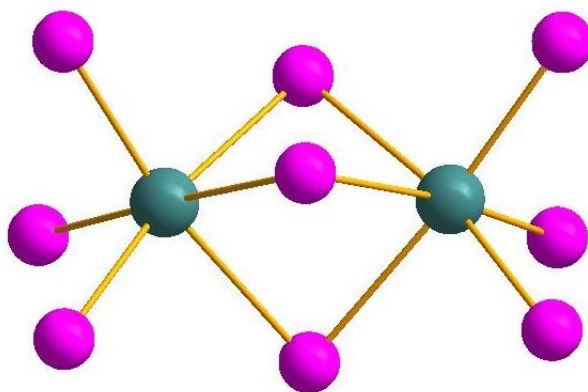
**Таблица 6.** Продукты реакции  $\text{BiI}_3$  и 1-RPyI (R = Me, Et) при разных соотношениях реагентов

$\text{BiI}_3$	1-RPyI	Результат
3	1	чистая фаза <b>C2/C4</b>
2	1	чистая Фаза <b>C3/C4</b>
1	1	Неидентифицированные продукты
1	2	Фаза <b>C3/C5</b> и Неидентифицированные продукты
1	3	Чистая фаза <b>C3/C5</b>
2	3	Чистая фаза <b>C3/C5</b>

Для всех соединений, содержащих анионы известных ранее структурных типов, геометрические параметры иодовисмутатных фрагментов (в частности, длины связей  $\text{Bi-I}$ ), являются типичными. На рис. 4 и 5 приведено строение анионов, наиболее часто встречающихся в серии **C** –  $\{[\text{BiI}_4]^{-}\}$  (тип E) и  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ .



**Рис. 4.** Строение аниона  $\{[\text{BiI}_4]^{-}\}$  (Тип E). *Bi бирюзовый, I фиолетовый*



**Рис. 5.** Строение аниона  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ . *Bi бирюзовый, I фиолетовый*

Основываясь на приведенных выше данных, можно отметить следующее. При проведении синтезов ГВ (по меньшей мере, иодовисмутатов(III)) в органических растворителях исход реакции предопределяется не только природой катиона, соль которого используется в синтезе, но и соотношением реагентов. Для некоторых катионов характерно образование нескольких комплексов с анионами различного состава и строения и, как правило, большее соотношение  $\text{CationI}/\text{BiI}_3$  соответствует большему соотношению  $\text{I}/\text{Bi}$  в продукте. Вместе с тем, хотя некоторым соотношениям  $\text{CationI}/\text{BiI}_3$  теоретически соответствуют анионы, существование которых подтверждается литературными данными ( $1:2 = \text{Cation}_2\{[\text{Bi}_4\text{I}_{14}]\}$ ,  $2:1 = \text{Cation}_4[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$  и т.д.), образование таких соединений не наблюдается – так, например, как отмечается выше, в реакции двух эквивалентов 1-MePyI с одним  $\text{BiI}_3$  преимущественно образуется **СЗ** (в смеси с неидентифицированными фазами). Для высоких соотношений  $\text{CationI}/\text{BiI}_3$  типичными продуктами являются биядерные комплексы с анионом  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ , хотя стехиометрии 2:1 соответствуют, по меньшей мере, пять структурных типов.

Таким образом, наиболее корректно было бы сформулировать вывод следующим образом: контроль стехиометрического соотношения *может* способствовать получению индивидуальных фаз с желаемым соотношением  $\text{X}/\text{Bi}$ , однако данный принцип работает не во всех случаях. Как и в случае хлоро- и бромовисмутатов, получаемых в растворах галогенводородных кислот (см. 3.1.1),

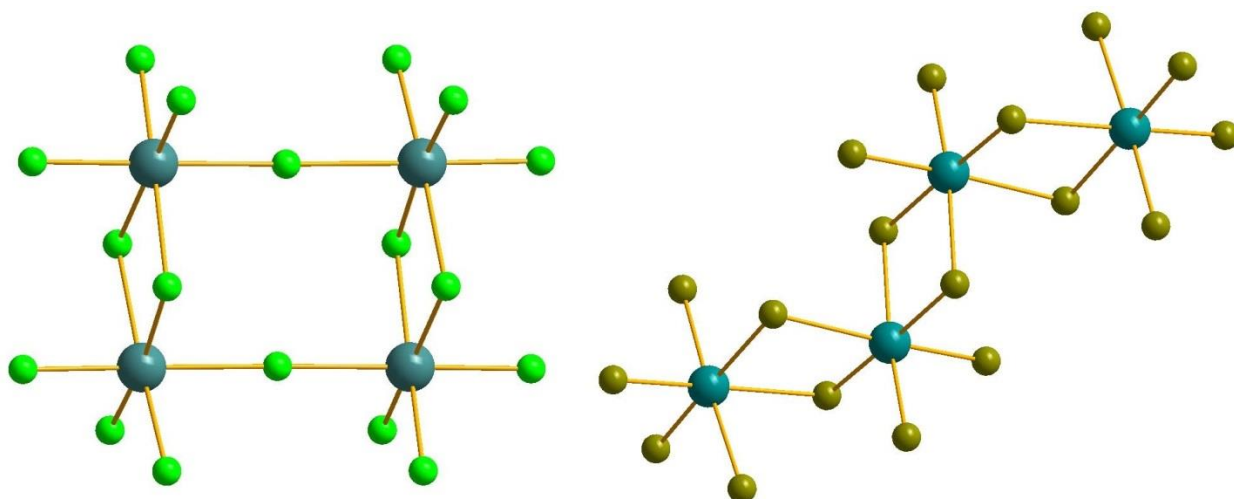
каждая система  $\text{CationX}_n/\text{BiX}_3$  требует отдельного изучения. Общие закономерности, описывающие их поведение, не могут быть найдены эмпирическими методами.

### 3.1.3. Новые структурные типы галогенвисмутатов(III)

Информация о многообразии структурных типов ГВ-анионов была представлена нами в обзорах [44.48]. Примечательно, что за 22 года, прошедших с выхода работы *Norman et al.* [38] их число увеличилось почти в три раза (13 типов в 1994 г. и 36 в 2016, соответственно), а уже к концу 2017 г. к ним добавилось еще 4. Тем не менее, их общее число нельзя назвать высоким, и появление новых типов представляет значительный интерес с точки зрения структурной химии.

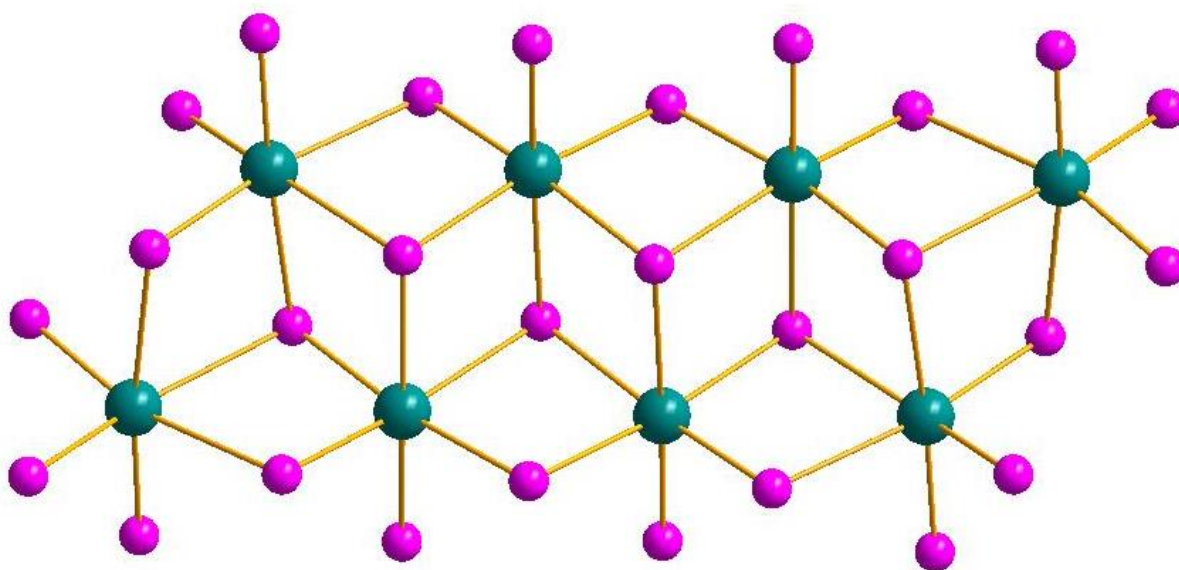
В ходе данной работы нами был получен ряд комплексов, содержащих анионы пяти типов, не описанных ранее. Два из них являются дискретными (тетра- и октаэдрные), три – полимерными (2 одномерных и 1 двухмерный). Ниже описывается их строение в сравнении с родственными соединениями.

Ранее был описан лишь один изомер галогенвисмутат-аниона с формулой  $[\text{Bi}_4\text{X}_{18}]^{4-}$  (далее  $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [9.80–84]. Он может быть представлен как результат димеризации двух фрагментов  $\{\text{Bi}_2\text{X}_{10}\}$  за счет обобществления двух изначально терминальных галогенидных лигандов, в результате чего атомы Bi образуют прямоугольник (Рис. 6, слева). Используя в качестве прекурсора бромидную соль катиона  $(3,5\text{-MePyC}_2)^{2+}$ , нами был выделен комплекс  $(3,5\text{-MePyC}_2)_3[\beta\text{-Bi}_4\text{Br}_{18}]$  (**BB7**) (Рис. 6, справа). Фактически структура данного аниона представляет собой фрагмент цепочечного полимера  $\{[\text{BiBr}_4]\}^-$  (тип E), состоящий из четырех звеньев. Длины связей  $\text{Bi-Br}_{\text{term}}$  составляют 2.706-2.871 Å,  $\text{Bi-}\mu_2\text{-Br}$  – 2.831-3.096 Å.



**Рис. 6.** Строение  $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$  (слева) и  $[\beta\text{-Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$  (справа)

Анион  $[\beta\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$  выделен в виде ТВА-соли **C1** [85]. Ранее был описан иной изомер, соответствующий формуле  $[\text{Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$  (все известные комплексы являются иодовисмутатами) [41.86]; его строение представлено на Рис. 7. Атомы Bi выстроены в 2 параллельные линии (4 + 4), соединяясь  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковыми иодидными лигандами. В случае бета-изомера атомы две группировки  $\{\text{Bi}_4\}$  сдвинуты друг относительно друга таким образом, что атомы Bi выстроены в зигзагообразные линии (Рис. 8). Расстояния Bi-I в  $[\beta\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$  мало отличаются от типичных для иодовисмутатов:  $\text{Bi-I}_{\text{term}} = 2.834\text{-}2.880 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi-}\mu_2\text{-I} = 2.920\text{-}3.427 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi-}\mu_3\text{-I} = 3.029\text{-}3.401 \text{ \AA}$  [85]. В обоих изомерах все атомы Bi лежат в одной плоскости.



**Рис. 7.** Строение  $[\alpha\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

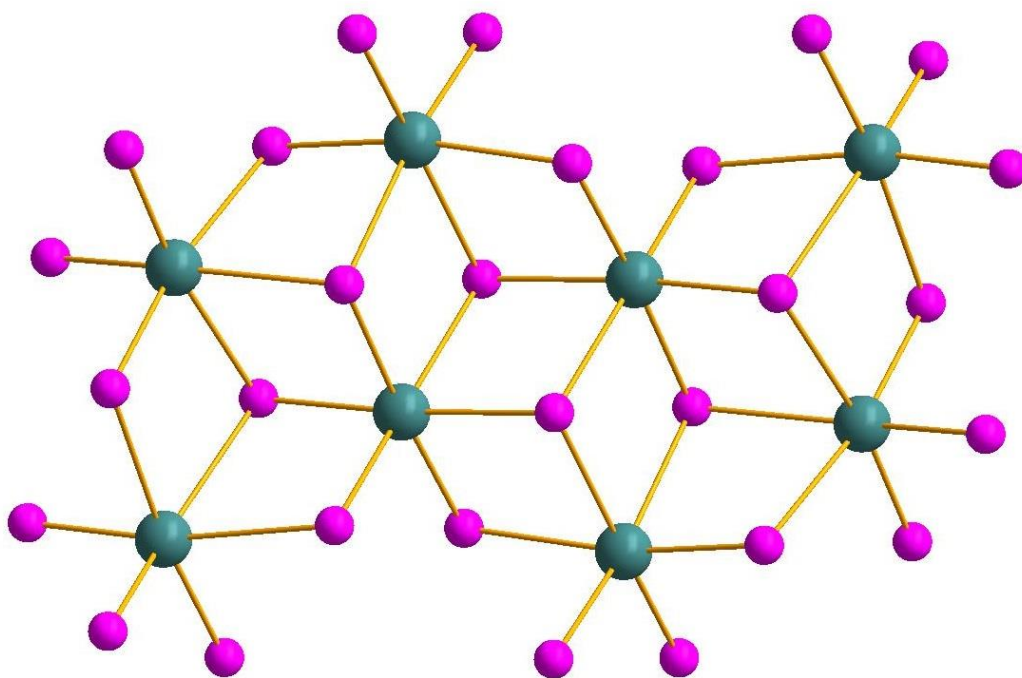


Рис. 8. Строение  $[\beta\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$

Весьма распространенной разновидностью одномерных ГВ являются *катена*-анионы  $[\{\text{BiX}_5\}]^{2-}$ , в которых связывание октаэдров  $\{\text{BiX}_6\}$  в одномерные цепочки происходит за счет 2 общих вершин ( $\mu_2$ -мостиковых галогенидных лигандов). При этом возможно образование различных мотивов, три из которых были представлены ранее (Рис. 9) – согласно предложенной нами классификации [48], это типы А [22.87–91], В [92] и С [10.93]. Анион, представляющий ранее неизвестный четвертый изомер (тип D)  $[\{\text{BiBr}_5\}]^{2-}$  (**BB11**) был выделен нами [57] в составе комплекса, содержащего также моноядерные  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ . В данном случае, связывание осуществляется за счет 1 аксиального и 1 экваториального бромидных лигандов, что делает мотив структуры схожим с типом А [33] (Рис. 10); отличие состоит во взаимной ориентации фрагментов  $\{\text{BiBr}_6\}$ , которые образуют не плоскую, а спиралевидную цепь с шагом  $\approx 10 \text{ \AA}$  (Рис. 10).

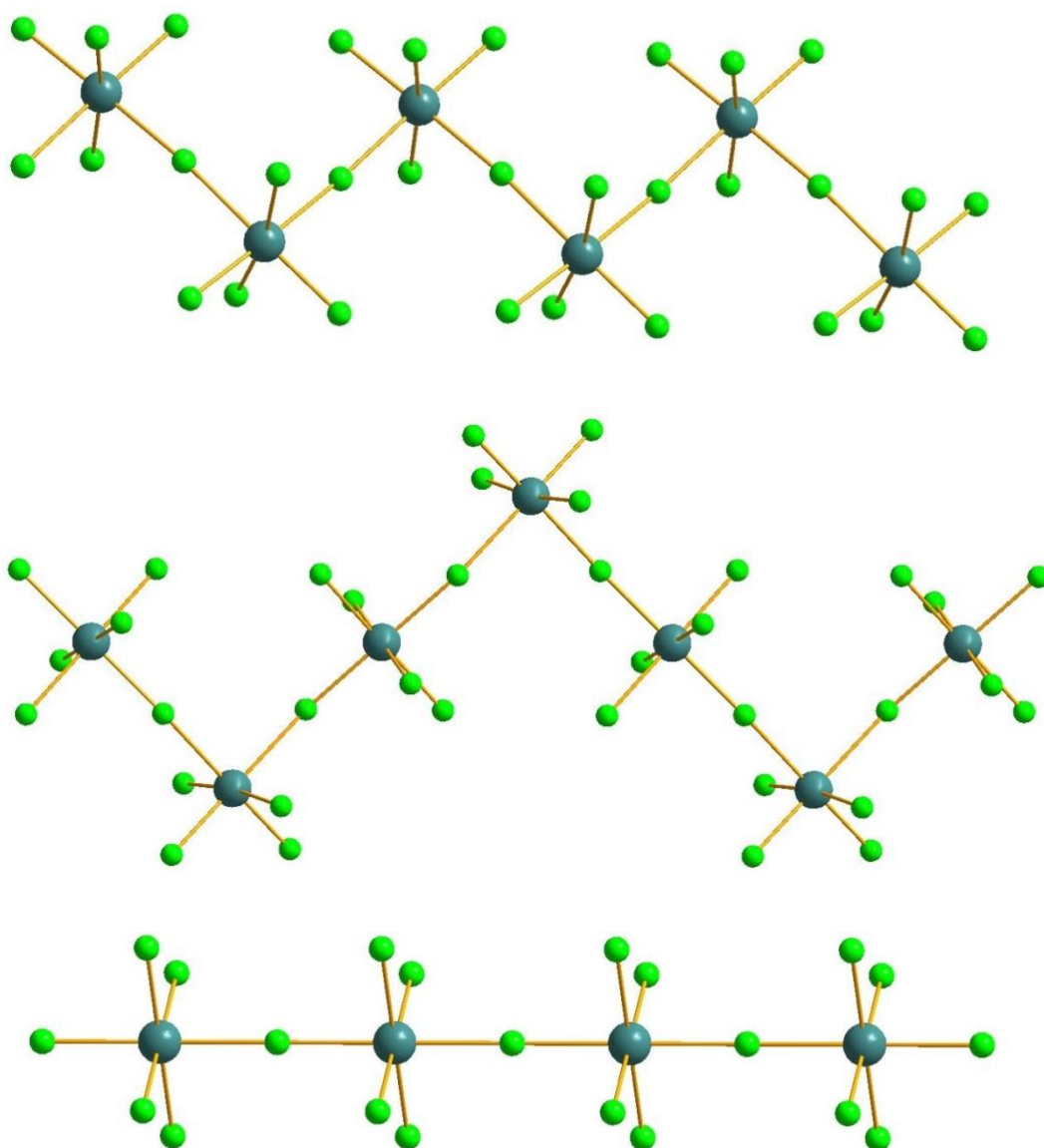


Рис. 9. Полимерные анионы  $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$ : типы А, В и С (снизу вверх)

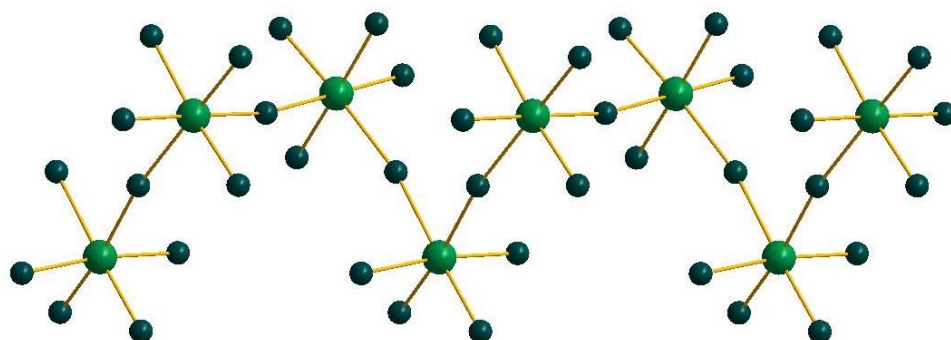
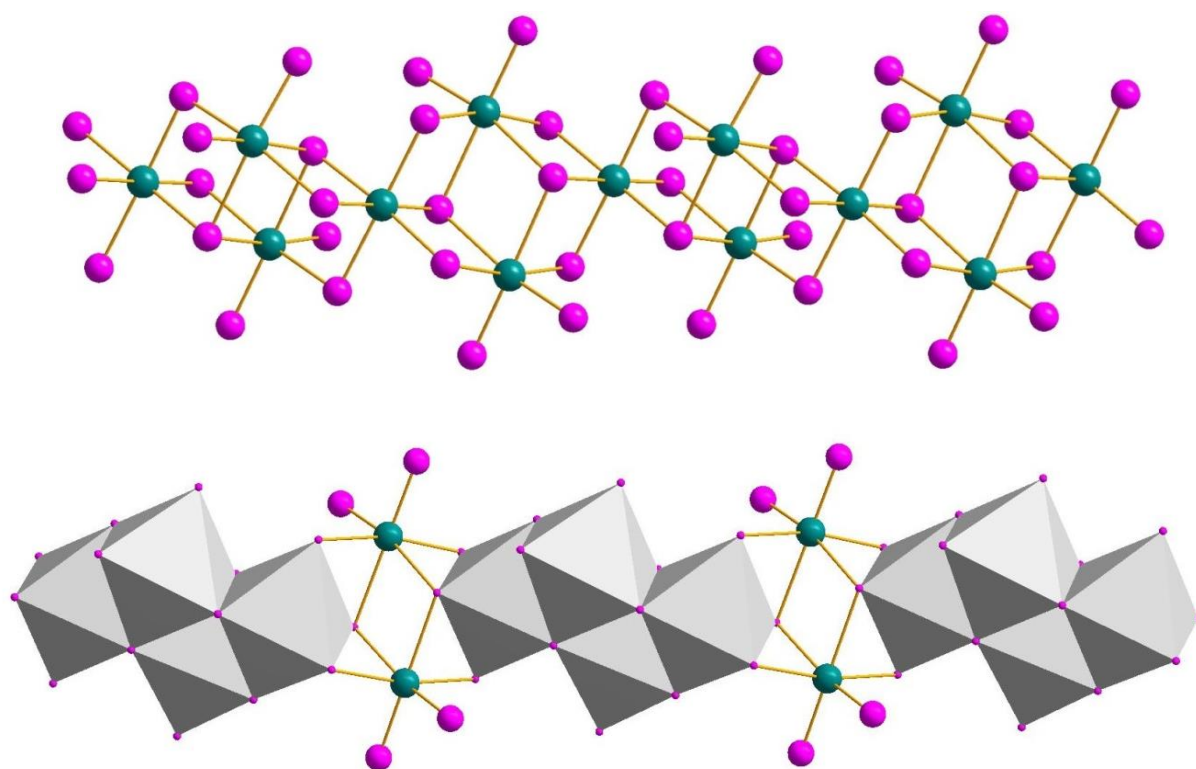


Рис. 10. Полимерный анион  $[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$  типа D [57]

Сравнительно недавно (2015 г.) был описан комплекс, содержащий анион  $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$  [94]. Структура данного ГВ является родственной описанным ранее  $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$  [48], которые, в конечном счете, могут быть рассмотрены как производные дискретных анионов  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ . В данном случае ромбические «строительные блоки»  $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$  объединяются за счет общих противоположных вершин  $\{\text{BiI}_6\}$ ; при этом структура не является плоской в силу их взаимной ориентации (Рис. 11). Данная структура может быть описана также иным способом:  $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$  соединяются фрагментами  $\{\text{Bi}_2\text{I}_4\}$  (Рис. 11). Как и в случае иодовисмутат-анионов иного строения, расстояния Bi-I варьируются в весьма широких пределах (2,82-2,88; 3,05-3,13 и 3,03-3,44 Å для  $\text{Bi-I}_{\text{term}}$ ,  $\text{Bi-}\mu_2\text{-I}$  и  $\text{Bi-}\mu_3\text{-I}$ , соответственно).

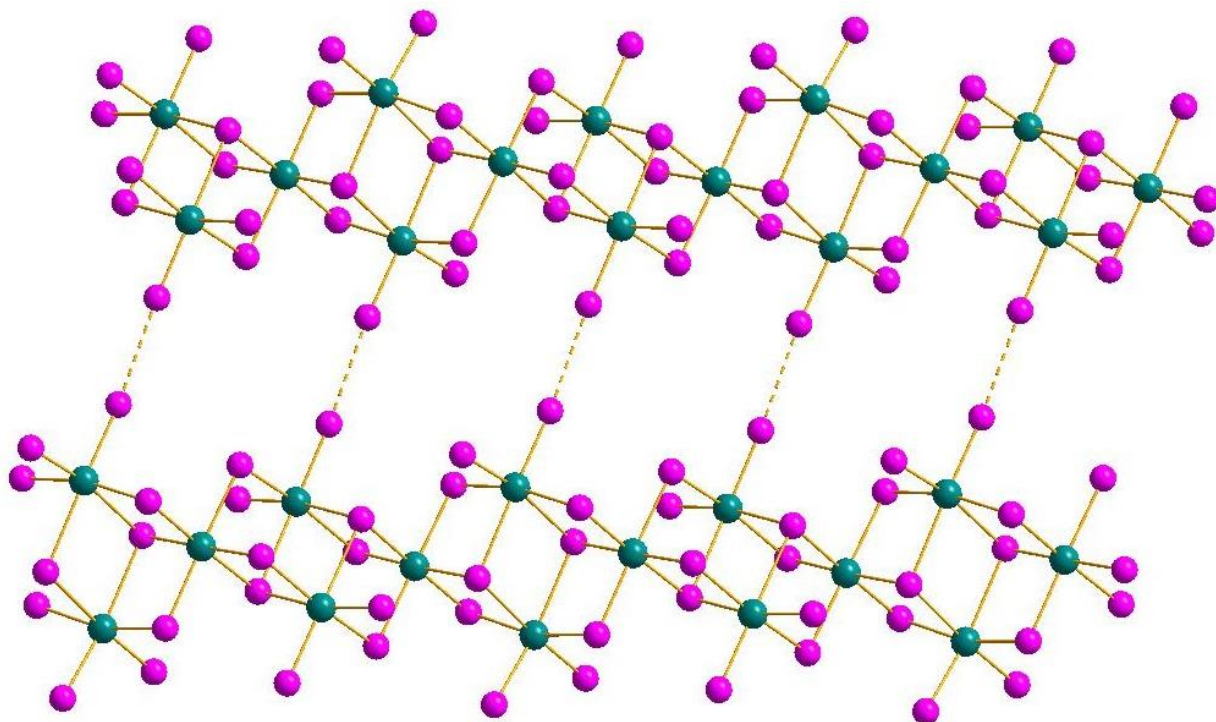


**Рис. 11.** Строение иодовисмутат-аниона  $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$  [94]

Интересной особенностью кристаллической упаковки данного соединения является наличие коротких контактов  $\text{I}\cdots\text{I}$  (3,88 Å) между терминальными иодидными лигандами отдельных полимерных фрагментами, что позволяет рассматривать структуру анионной части как псевдодвухмерную (Рис. 12).



Соотношение I/Bi в анионе  $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$ , составляющее 3,3(3), является минимальным среди всех известных типов ПГВ, что было отражено в названии работы [94] (“A step closer to the binary”).



**Рис. 12.** Супрамолекулярные контакты I...I в структуре  $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$  (показаны пунктиром)

Нами были получены два комплекса (**C2** и **C4**), имеющие аналогичный состав анионной части ( $“\text{Bi}_6\text{I}_{20}” = \{\{\text{Bi}_3\text{I}_{10}\}_n\}^{n-}$ ), но иное строение  $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$ . Оно может быть описано следующим образом: тетрадерные фрагменты  $\{\text{Bi}_4\text{I}_{16}\}$  объединяются за счет обобществления двух октаэдров  $\{\text{BiI}_6\}$ , лежащих на более длинной диагонали ромба  $\{\text{Bi}_4\}$ , образуя, таким образом, одномерную цепочку (Рис. 13). В результате в структуре присутствует 2 типа атомов Bi с различным координационным окружением (2 терминальных, 2  $\mu_2$ , 2  $\mu_3$  либо 4  $\mu_2$  и 2  $\mu_2$  иодидных лиганда, соответственно). Длины связей в  $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$  схожи с таковыми для альфа-изомера.

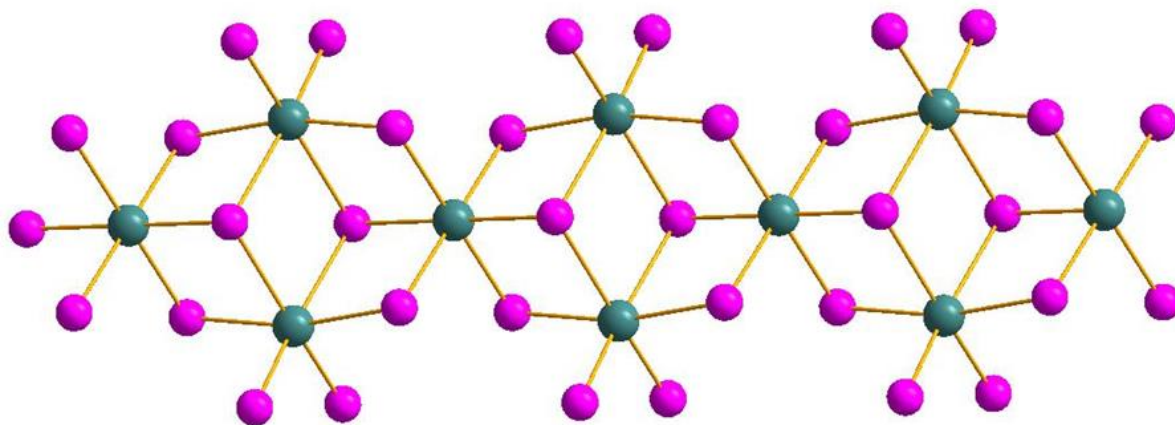


Рис. 13. Строение  $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$

Как и в случае, описанном *Heine* [94], в структуре **C2** присутствуют контакты I...I между соседними цепочками  $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$  (Рис. 14). Расстояния I...I составляют 3.922 Å, что несколько меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.96 Å [95]). Таким образом, структура анионной части ХХ является псевдодвухмерной.

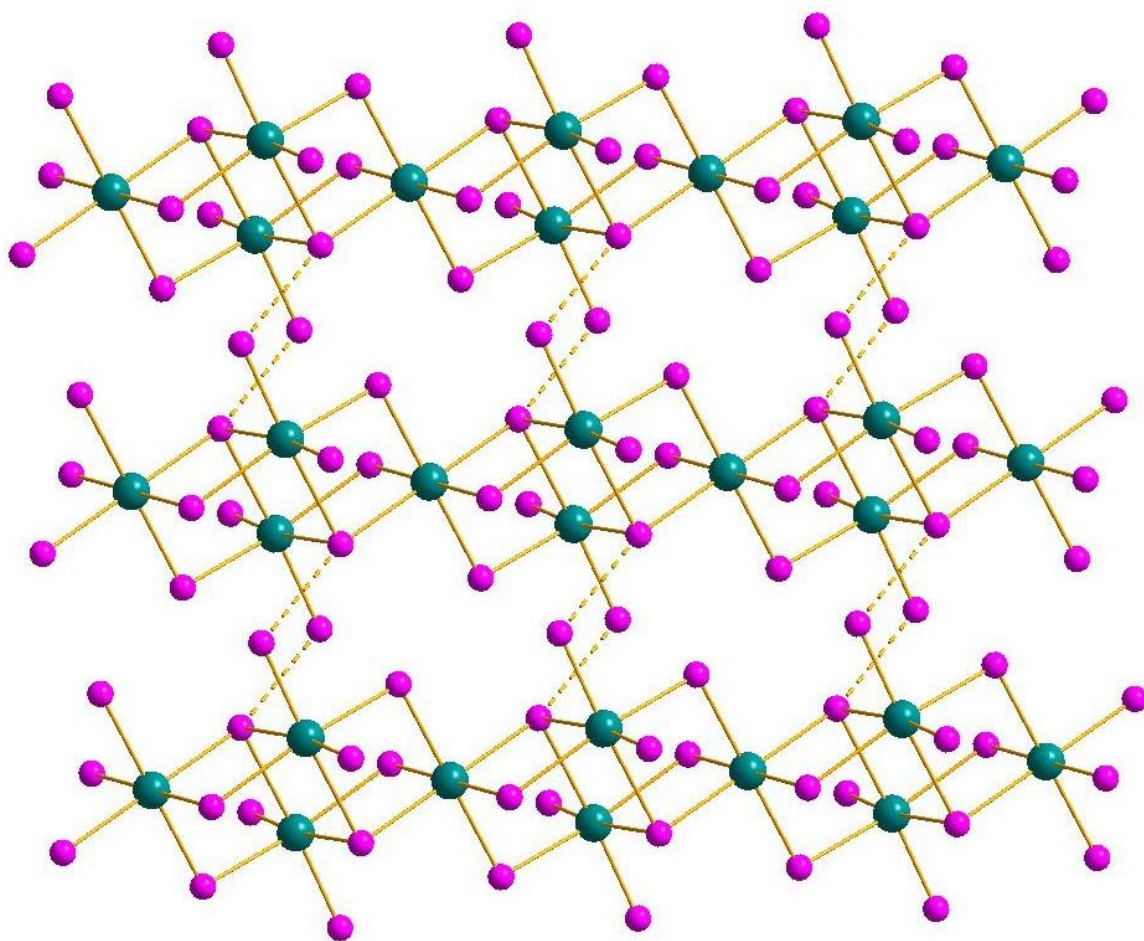


Рис.14. Супрамолекулярные контакты I...I в структуре **C2** (показаны пунктиром)

В отличие от галогенплюмбатов(II), ГВ в целом в меньшей степени склонны к образованию полимерных анионов [39] и они, как правило, обладают меньшей размерностью: известно более 10 типов одномерных ГВ [44.48] и лишь одно соединение, в котором ГВ образует двухмерную слоистую структуру [91]; трехмерные ГВ неизвестны. Второе соединение подобного рода было получено нами (**C21**). Его строение может быть описано следующим образом: параллельные цепочки  $\{[\text{BiI}_4]_n\}^{n-}$  типа E соединяются между собой благодаря обобществлению терминальных иодидных лигандов (по 1 на каждый  $\{\text{BiI}_4\}$ ), которые становятся  $\mu_2$ -мостиковыми (Рис. 15). При этом наблюдается характерное для  $\mu_x$ -I удлинение соответствующих связей  $\text{Bi}-\text{I}$  (3.106 Å; ср. с 2.987-3.330 и 2.888 Å ( $\text{Bi}-\mu_2-\text{I}$  в цепочке  $\{[\text{BiI}_4]_n\}^{n-}$  и  $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$ , соответственно)).

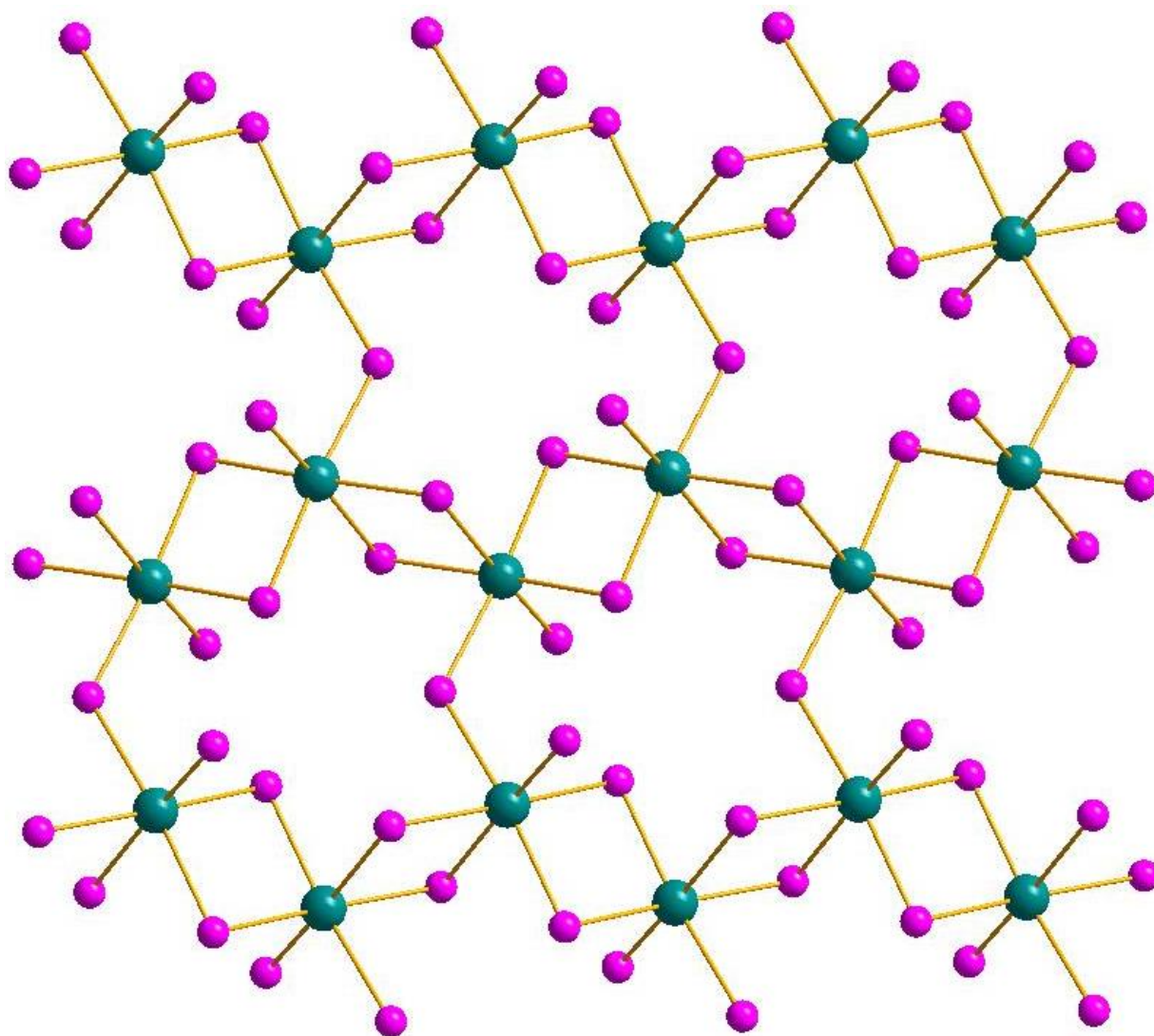


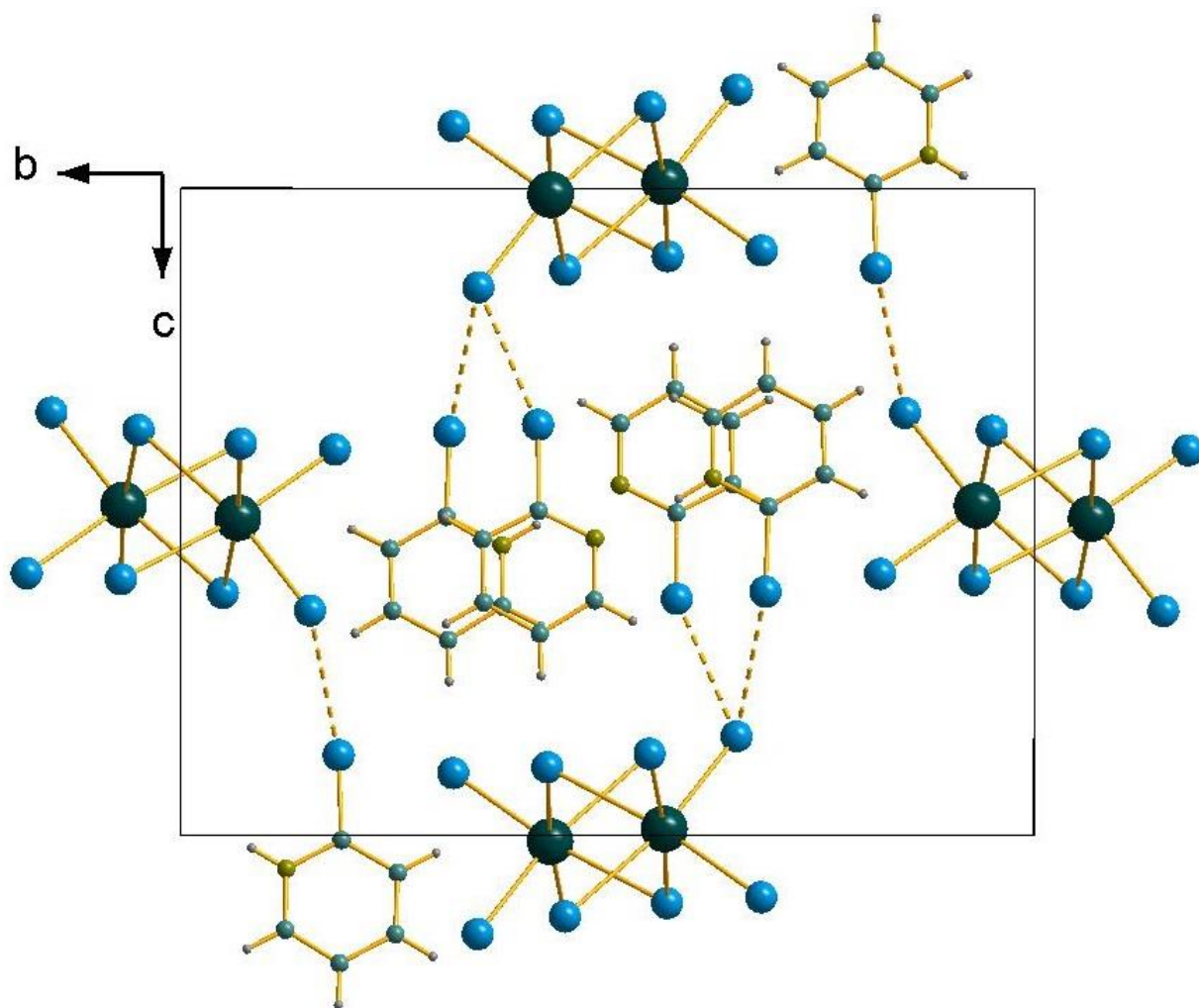
Рис. 15. Строение анионной части **C21**

### 3.1.4. Оптические свойства галогенвисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридинами

Как и в случае исследований, посвященных полигалогенид-галогенидным комплексам Bi(III) (см. ниже), появление данной части работы явилось результатом счастливой случайности. Изначальной задачей было выделение и характеристика бромовисмутата, образующегося при смешении раствора, содержащего  $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ , с раствором 2-бромпиридина (оба в 2М HBr) – данный эксперимент принадлежал серии « $[\text{BiBr}_6]^{3-} + \text{CationBr}_x$  в HBr» (см. выше), и мы не предполагали никаких неожиданностей. В самом деле, результатом реакции стали бледно-желтые (как отмечалось выше, это типичный цвет для бромовисмутатов(III) при условии отсутствия хромофоров в катионной части) кристаллы, структура которых была определена методом РСА. Было установлено, что полученный комплекс **D1** принадлежит к типу E (по предложенной нами классификации [25]) – одномерный цепочечный полимер  $\{[\text{BiBr}_4]_n\}^{n-}$ . Данный тип встречается в структурной химии ГВ достаточно часто, хотя более характерен для хлоридных и иодидных производных, чем для бромидных [96–104]. Изучение структурных данных выявило лишь две относительно необычные особенности: 1) вопреки ожиданиям, катионная часть состояла не из  $2\text{-BrPyH}^+$ , а из димеров  $\{(2\text{BrPy})_2\text{H}\}^+$  (образование таких ассоциатов отмечалось ранее для ряда пиридиниевых солей [105–109]), 2) расстояния между терминальными бромидными лигандами аниона и атомами Br катиона были несколько короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.613-3.648 vs 3.66 Å) (Рис. 10) [110].

При попытке получения массы вещества с целью дальнейшей характеристики нами было сделано неожиданное наблюдение. При отделении осадка от маточного раствора на стеклянном фильтре и его высушивании происходит заметное изменение цвета с бледно-желтой на темно-вишневую (Рис. 16). Предположение о том, что оно вызвано спонтанным образованием незначительного количества интенсивно окрашенной полибромидной соли соответствующего катиона, не подтвердилось (йодкрахмальный тест дал

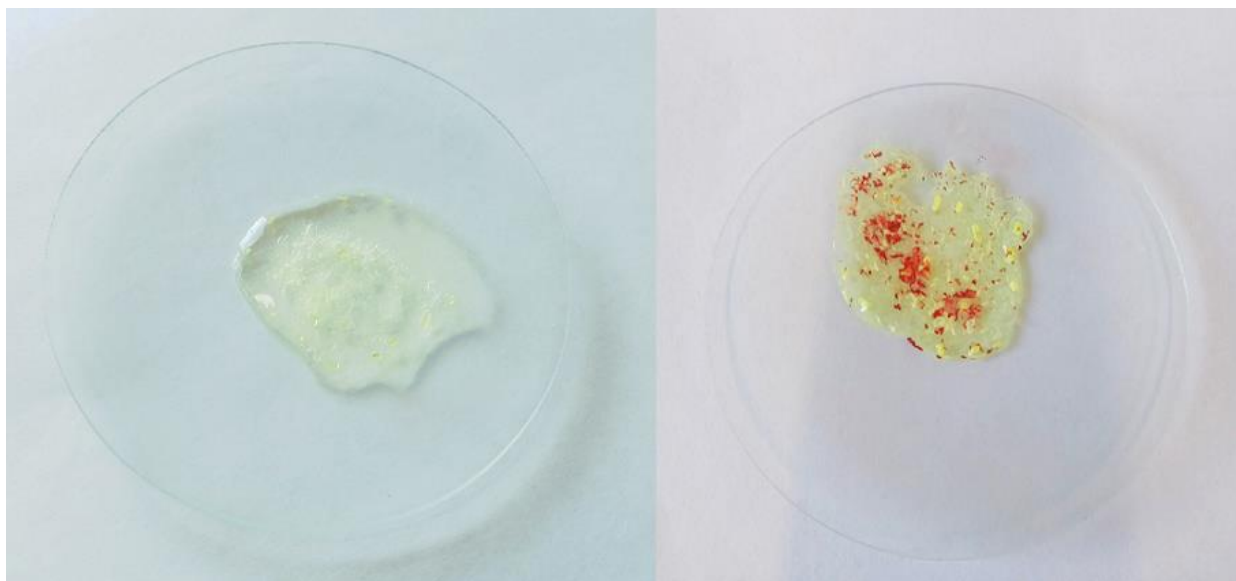
отрицательный результат). Дальнейшие эксперименты показали, что: 1) данный эффект является воспроизводимым (серия из 10 опытов), 2) ни чистота реагентов и растворителя, ни нагревание, ни наличие/отсутствие освещения видимым светом не оказывают на него заметного влияния.



**Рис. 16.** Фрагмент кристаллической упаковки в структуре **D1**. *Vi* черный, *Br* синий, контакты *Br...Br* показаны пунктиром

С целью изучения данного феномена мы предприняли попытку получения монокристаллов вишнево-красного вещества, пригодных для РСА, которая увенчалась успехом. При наблюдении под микроскопом за медленным упариванием маточного раствора на часовом стекле мы заметили, что вишнево-красные кристаллы **D2** растут непосредственно на поверхности твердой фазы **D1** в момент, когда растворитель удален практически полностью, но образец еще

остаётся влажным (Рис. 17, процесс зарегистрирован на видео, опубликованном в виде приложения к статье) [110].



**Рис. 17.** Образец **D1** в маточном растворе (слева) и после его высушивания (справа)

Согласно данным PCA, **D2** представляет собой комплекс  $(2\text{-BrPyH})_2\{\text{[BiBr}_5\text{]}\}$ , содержащий линейные цепочки  $\{\text{[BiBr}_5\text{]}_n\}^{n-}$  сравнительно редкого структурного типа С [10.93.111.112]. Исходя из общих знаний о химии ГВ [25], крайне маловероятно, что само по себе изменение состава (+HBr) и типа аниона может быть ответственным за изменение окраски. Вместе с тем, анализ кристаллической упаковки **D2** показал значительное укорочение катион-анионных контактов (галогенной связи)  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  в сравнении с **D1** (3.295 vs 3.613-3.648 Å). Мы предположили, что именно это является ответственным за изменение окраски. Для проверки данной гипотезы электронная структура **D1** и **D2** была изучена теоретическими методами<sup>7</sup> (DFT-расчеты и топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера [113]; данный подход широко применяется при изучении невалентных взаимодействий в твердом теле [114.115.124.125.116–123]). В результате было установлено, что энергии взаимодействий  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ , в зависимости от метода оценки, составляют 1.6 либо 1.4 [126] и 2.5 и 2.4 [127] ккал/моль, соответственно (детали табл. 7 и рис. 18), т.е.

<sup>7</sup> Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с А.С. Новиковым (СПбГУ)

различие составляет в среднем 1 ккал/моль. В соответствии с ожиданиями, расчеты показывают, что в обоих случаях данные взаимодействия носят исключительно нековалентный характер.

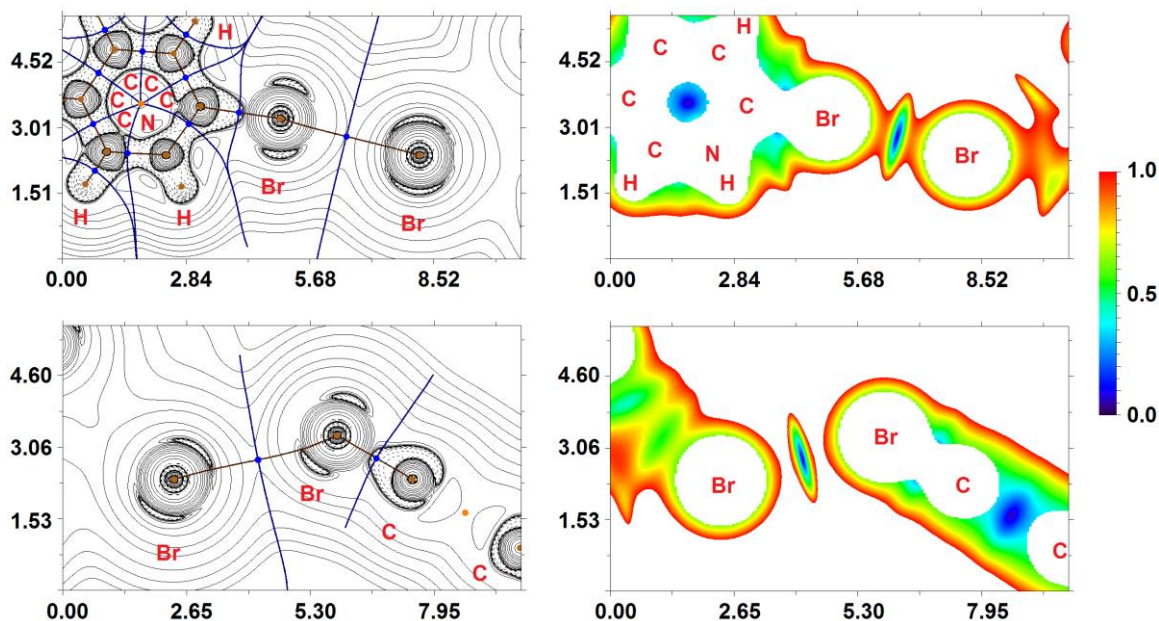
**Таблица 7.** Значения электронной плотности ( $\rho(r)$ ), лапласиана электронной плотности ( $\nabla^2\rho(r)$ ), суммарной плотности энергии ( $H_b$ ), плотность потенциальной энергии ( $V(r)$ ) и лагранжиана кинетической энергии  $G(r)$  в критических точках связи (3, -1), соответствующих наиболее коротким взаимодействиям Br...Br, длины соответствующих контактов и их энергии (ккал/моль), оцененные с помощью двух подходов: (a) [126] и (b) [127]).

Комплекс	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$-V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$
<b>D1</b>	0.009	0.022	0.000	0.005	0.005	1.6	1.4	3.613
<b>D2</b>	0.014	0.038	0.001	0.008	0.009	2.5	2.4	3.295

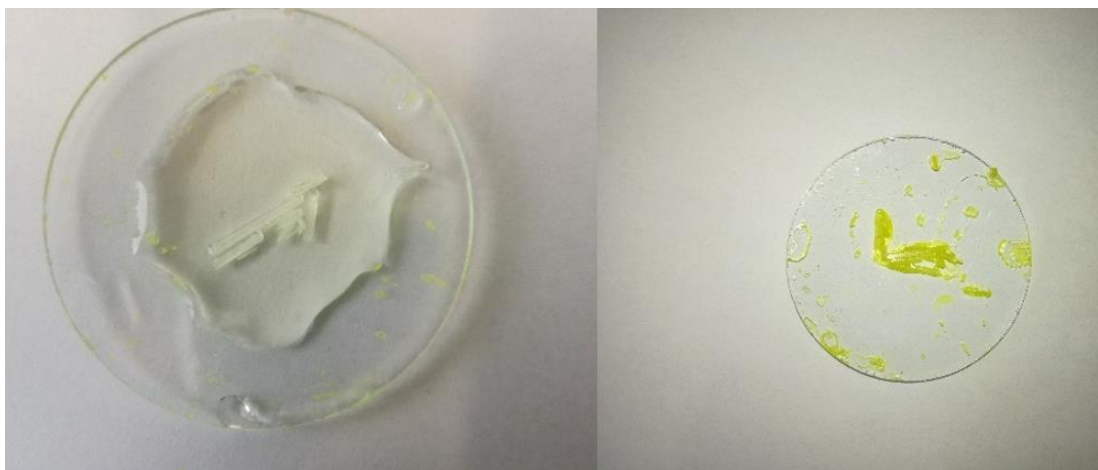
Общий вид экспериментально полученного спектра UV-Vis в целом согласуется с теоретическим [110], что является дополнительным подтверждением выдвинутой гипотезы. Согласно данным расчетов, взаимодействия Br...Br в **D2** обуславливают появление переноса заряда с аниона на катион ( $HP(Br_{term}) \rightarrow \sigma^*(Br-C)$ ) (детали см. [110]).

Полученный неожиданный результат позволил нам предположить, что подобные эффекты могут возникать: 1) не только в бром-, но и в хлоровисмутатных комплексах (в этом случае изменение окраски должно быть более легко заметным, т.к. хлоровисмутаты(III) в отсутствие хромофоров в катионной части бесцветны), 2) в соединениях, содержащих иные катионы на основе галогенированных пиридинов. В соответствии с этим, нами было проведено несколько серий экспериментов [128]. Первая из них включала скрининг реакций  $[BiX_6]^{3-}$  в HX (X = Cl, Br) с 2-, 3- и 4-бромопиридинами; в результате было установлено следующее. В присутствии 2-BrPy были получены хлоровисмутаты **D3** и **D4**, изоструктурные бромовисмутатам **D1** и **D2**. Расстояния Cl...Br составляют 3.485-3.544 и 3.180 Å, соответственно, т.е. наблюдается их укорочение, аналогичное **D1** и **D2** (ср. с

суммой ван-дер-Ваальсовых радиусов для Br и Cl – 3.58 Å [95]). Комплекс **D3** бесцветен, в то время как **D4** имеет зеленовато-желтую окраску (см. рис. 19).



**Рис. 18.** Диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$ , связевые пути и поверхности нулевого потока (слева), а также изоповерхности уменьшения градиента электронной плотности (справа), соответствующие наиболее коротким нековалентным взаимодействиям Br...Br в **D1** (сверху) и **D2** (снизу). Критические точки связи (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3,-3) - светло-коричневым, критические точки цикла (3, +1) - оранжевым. Единицы измерения длины - ангстремы, единицы измерения градиента электронной плотности - атомные единицы.



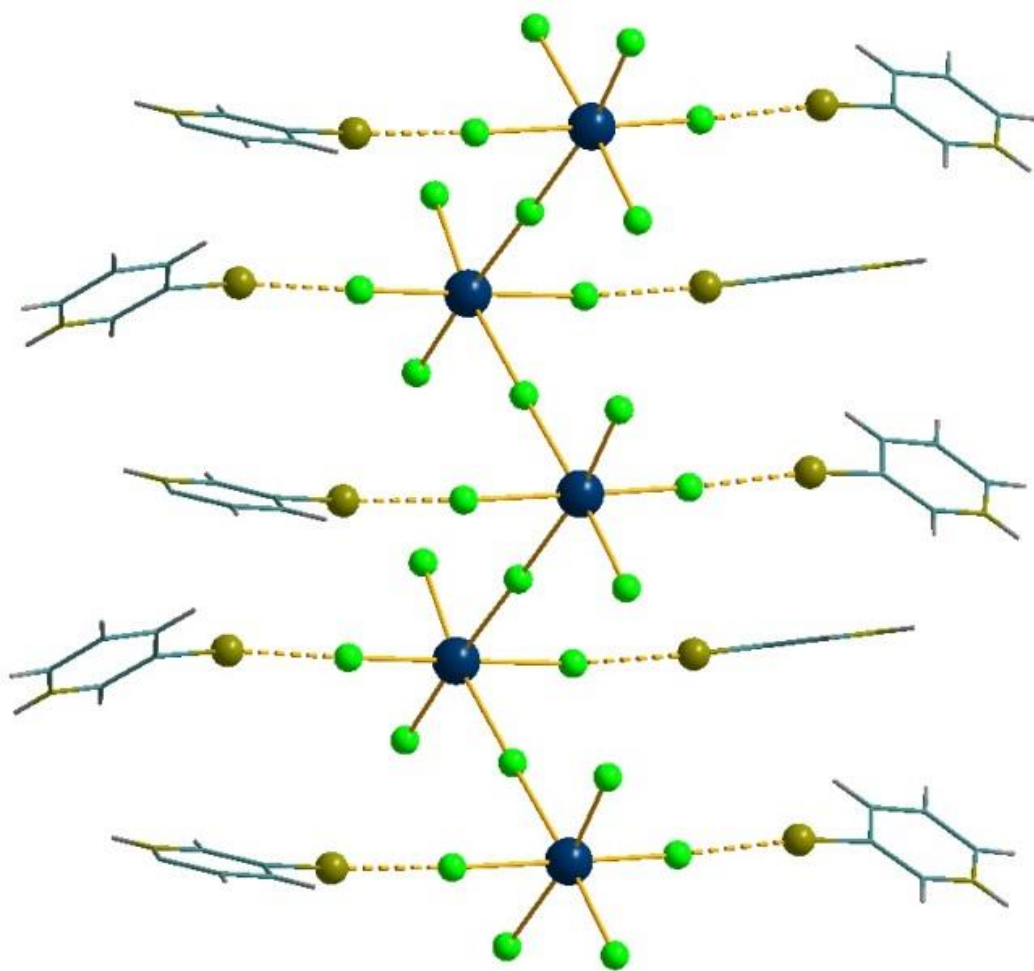
**Рис. 19.** Образец **D3** в маточном растворе (слева) и после его высушивания (справа)



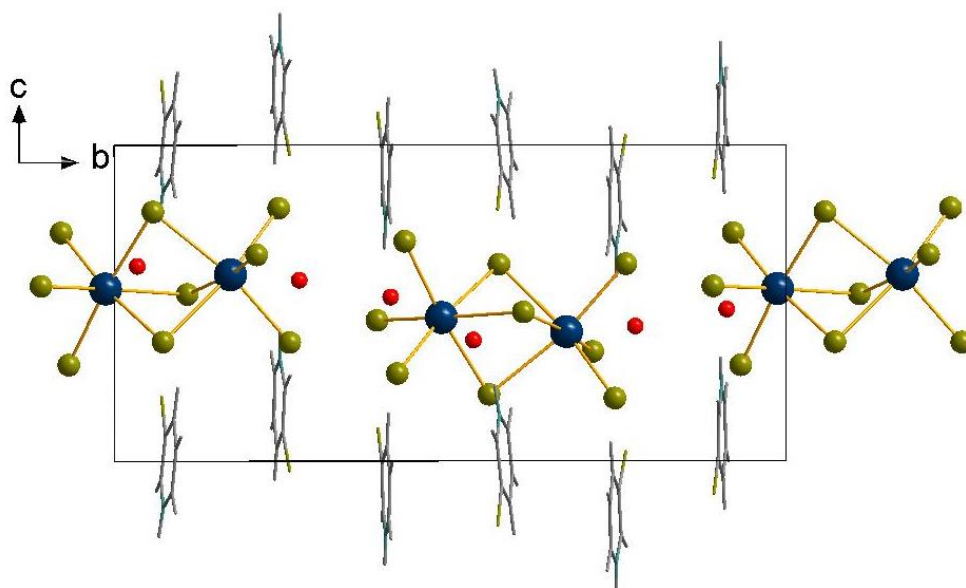
При использовании 3-BrPy образуется хлорвисмутат **D5** со структурой аниона типа А (зигзагообразные цепочки  $\{[\text{BiCl}_5]_n\}^{2n-}$  [25]). Каждый из фрагментов  $\{\text{BiCl}_6\}$  взаимодействует с двумя катионами 3-BrPyH<sup>+</sup> посредством двух противоположащих хлоридных лигандов (Рис. 20); расстояния Cl...Br равны 3.241-3.409 Å. В структуре присутствуют сольватные молекулы H<sub>2</sub>O (одна на формульную единицу), которые взаимодействуют с NH-группами катионов.

При синтезе аналогичного бромовисмутата изначально нами были получены кристаллы **D6**, анионная часть которых состоит из биядерных фрагментов  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  (Рис. 21). Данное соединение также представляет собой сольват ( $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); расстояния Br...Br сравнительно велики (3.609 Å), причем в образовании данных контактов участвуют  $\mu_2$ -мостиговые бромидные лиганды. При попытке наработки вещества мы неизменно обнаруживали лишь следовые количества данной фазы. В результате воспроизведения синтеза нами были получены иные кристаллы, согласно данным РСА, представляющие собой комплекс **D7**, имеющий состав и строение, аналогичные хлорвисмутату **D5**. **D7** был получен в чистом виде; по всей видимости, фаза **D6** является нестабильной и при длительном выдерживании образца в маточном растворе полностью переходит в **D7**. Контакты Br...Br в **D7** имеют длины 3.382-3.520 Å, т.е. сопоставимы с таковыми в **D5**.

В случае 4-BrPy образуются изоструктурные  $(4\text{-BrPyH})_4[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$  (X = Cl (**D8**), Br (**D9**)). Система контактов X...Br в обоих соединениях аналогична (Рис. 22, X...Br = 3.441 и 3.619-3.659, соответственно). Комплексы **D10** и **D11**, образующиеся в присутствии 2-бromo-4-метилпиридина, принадлежат к структурным типам, аналогичным **D5** и **D6** ( $\{[\text{BiCl}_5]_n\}^{2n-}$  типа А и  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ ). Как и в **D5**, в **D10** в образовании контактов Cl...Br (3.309 Å, Рис. 23) участвуют терминальные хлоридные лиганды; в **D11**, каждый анион  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  взаимодействует одновременно с тремя катионами, причем посредством как терминальных, так и  $\mu_2$ -мостиговых Br<sup>-</sup> (Br...Br = 3.383-3.480 Å, рис. 24). Интересно, что, как и в случае **D6**, попытки получения чистой фазы **D11** не привели к успеху.



**Рис. 20.** Контакты (здесь и далее показаны пунктиром) между  $\{[\text{BiCl}_5]_n\}^{2n-}$  и катионами  $3\text{-BrPuH}^+$  в структуре **D5**. Сольватные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  не отображены



**Рис. 21.** Кристаллическая упаковка **D6**

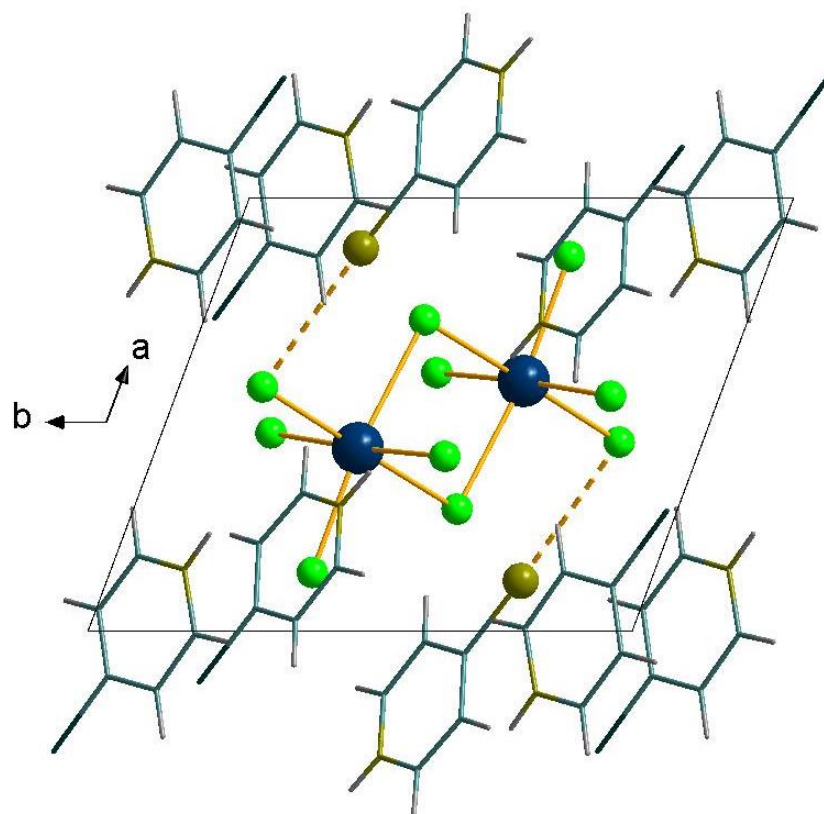


Рис. 22. Кристаллическая упаковка D8

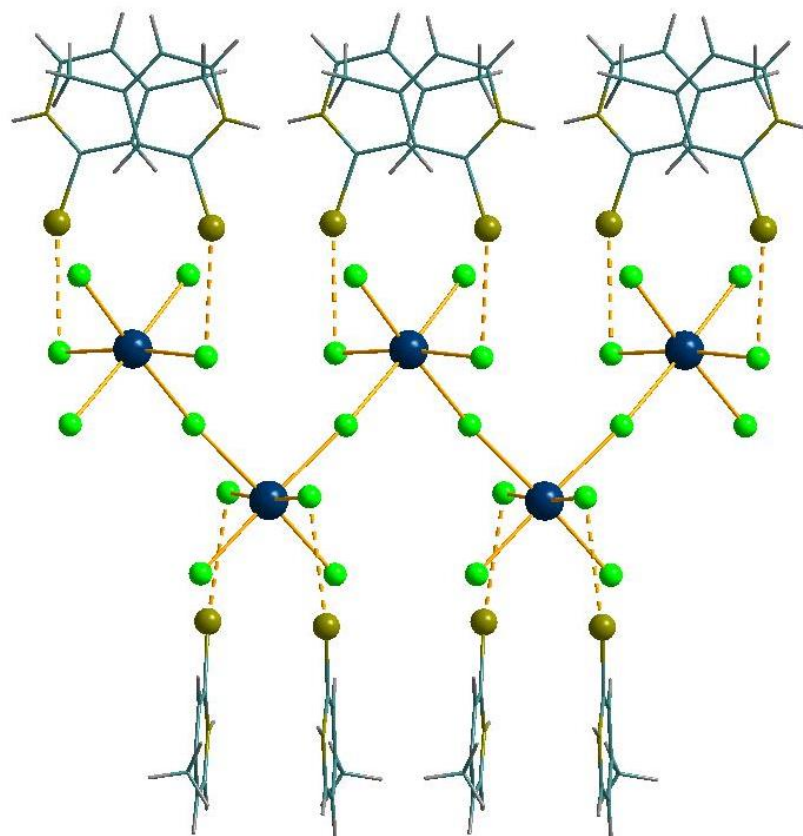
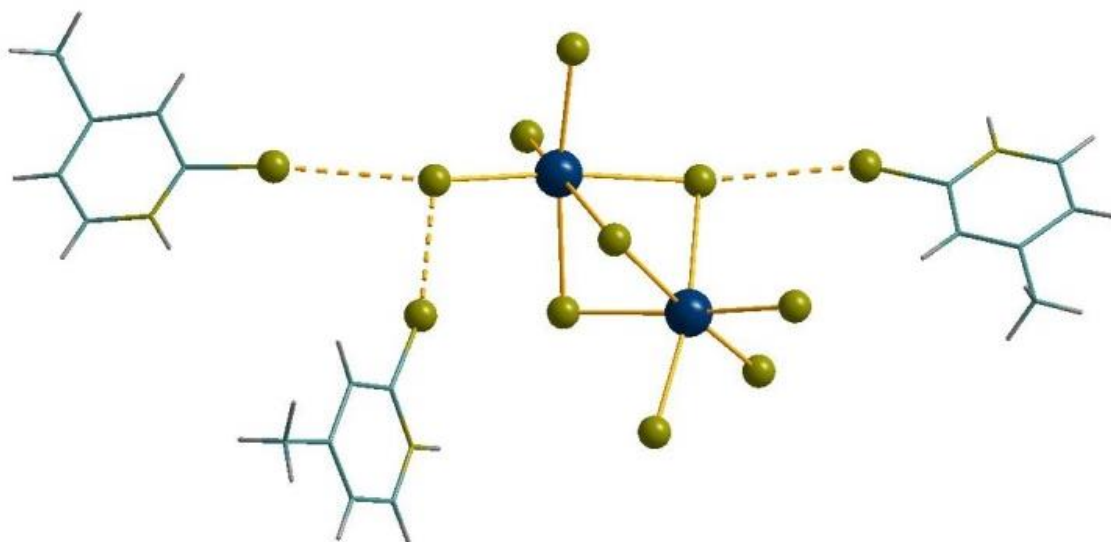


Рис. 23. Контакты между  $[\text{BiCl}_5]_n^{2n-}$  и катионами  $2\text{-Br-4-MePyH}^+$  в структуре D10



**Рис. 24.** Контакты между  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и катионами  $2\text{-Br-4-MePyH}^+$  в структуре **ED1**

Квантовохимические расчеты для **D3-D11**, выполненные с использованием подходов, аналогичным примененным ранее для **D1** и **D2**, а также двух дополнительных методов ([129]), позволили оценить величины энергий взаимодействий  $\text{X}\cdots\text{Br}$  во всей серии соединений. Результаты представлены в Таблице 8.

Анализируя полученные данные (см. также Табл. 9), можно отметить следующее. Во всех случаях энергии взаимодействий  $\text{X}\cdots\text{Br}$  лежат в диапазоне 1.3-3.6 ккал/моль. При этом корреляции между наличием/отсутствием заметного визуального изменения спектра поглощения отсутствуют: так, в случае **D10** энергии сопоставимы с таковыми в **D2**, однако окраска **D10** является типичной для своего класса. Нами были измерены спектры диффузного отражения для всех соединений, для которых удалось получить чистые фазы (согласно данным РФА – все, кроме **D6** и **D11**), однако анализ данных спектров также не выявил аномалий в сравнении с комплексами, содержащими катионы, не способные к образованию галогенной связи (ГВ серий А и В, см. выше). Применение квантовохимических расчетов для моделирования спектров показано хорошее согласование с экспериментальными данными для **E3** и **E4**, но неудовлетворительное – для других соединений (**E5-E11**).

**Таблица 8.** Легенда см. Табл.7. Энергии (ккал/моль) оценены с использованием подходов: (a) [126], (b) [127], (c) и (d) [129]

	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$-V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$E_{int}^c$	$E_{int}^d$	$I$	WI
<b>D3</b>	0.009	0.026	0.001	0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.485	0.01
	0.008	0.022	0.001	0.005	0.005	1.3	1.3	1.5	1.8	3.544	0.01
<b>D4</b>	0.014	0.046	0.002	0.008	0.010	2.5	2.7	2.9	3.6	3.180	0.04
<b>D5</b>	0.011	0.039	0.002	0.007	0.008	2.2	2.2	2.5	2.9	3.241	0.02
	0.008	0.027	0.001	0.004	0.006	1.3	1.6	1.5	2.1	3.409	0.02
<b>D6</b>	0.008	0.020	0.000	0.004	0.005	1.3	1.3	1.5	1.8	3.609	0.02
	0.007	0.019	0.000	0.004	0.004	1.3	1.1	1.5	1.4	3.642	0.01
<b>D7</b>	0.012	0.030	0.001	0.006	0.007	1.9	1.9	2.2	2.5	3.382	0.03
	0.009	0.023	0.001	0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.520	0.02
<b>D8</b>	0.009	0.021	0.000	0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.618	0.01
	0.008	0.021	0.000	0.004	0.005	1.3	1.3	1.5	1.8	3.636	0.02
<b>D9</b>	0.012	0.037	0.001	0.007	0.008	2.2	2.2	2.5	2.9	3.308	0.03
<b>D10</b>	0.012	0.032	0.001	0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.383	0.04
	0.012	0.030	0.001	0.006	0.007	1.9	1.9	2.2	2.5	3.391	0.03
	0.010	0.026	0.000	0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.480	0.03
<b>D11</b>	0.009	0.028	0.001	0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.441	0.02

Логично предположить, что вышеупомянутые эффекты могут проявляться и для иных комплексов ГМ. Чтобы оценить распространенность этого явления, нами был проведен анализ данных, представленных в **КСБД**, а также соответствующих им публикаций. В результате нам удалось обнаружить две статьи, в которых было описано «аномальное» изменение окраски ГМ р-элементов. Более ранняя из них [130] была выполнена той же группой исследователей, что и серия работ по получению бромо- и полибромоантимонатов(V) (см. соотв. раздел). В [130] была получена серия бромоантимонатов(III) с катионами – производными пиридиния, в том числе галогенированными, некоторые из которых имели необычный цвет (Табл. 10).

**Таблица 9.** ГВ-комплексы с катионами – галогенированными производными пиридиния

Комплекс	Py	Результат	Изменение окраски
<b>D1</b>	2-Br	$\{(2\text{-BrPyH})\}[\text{BiBr}_4]$	нет
<b>D2</b>	2-Br	$(2\text{-BrPyH})_2[\text{BiBr}_5]$	да
<b>D3</b>	2-Br	$\{(2\text{-BrPyH})\}[\text{BiCl}_4]$	нет
<b>D4</b>	2-Br	$(2\text{-BrPyH})_2[\text{BiCl}_5]$	да
<b>D5</b>	3-Br	$(3\text{-BrPyH})_2[\text{BiCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	нет
<b>D6</b>	3-Br	$(3\text{-BrPyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	нет
<b>D7</b>	3-Br	$(3\text{-BrPyH})_2[\text{BiBr}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	нет
<b>D8</b>	4-Br	$(4\text{-BrPyH})_4[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$	нет
<b>D9</b>	4-Br	$(4\text{-BrPyH})_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$	нет
<b>D10</b>	2-Br-4-Me	$(2\text{-Br-4-MePyH})_2[\text{BiCl}_5]$	нет
<b>D11</b>	2-Br-4-Me	$(2\text{-Br-4-MePyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Нет

**Таблица 10.** Цвет бромантимонатов(III), выделенных в присутствии различных катионов – производных пиридиния (согласно [130])

<b>Катион</b>	PyH <sup>+</sup>	1-Me	2-Me	3-Me	2,6-Cl	4-Me
<b>Цвет</b>	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Лимонно-желтый
<b>Катион</b>	2-Cl	2-Br	3-Br	3-I	3,5-Cl	2,6-Me
<b>Цвет</b>	Оранжевый	Красный	Бледно-желтый	Бледно-желтый	Насыщенный желтый	Бледно-желтый
<b>Катион</b>		2,4,6-Me	2-F	2,4-Me	1-Br	
<b>Цвет*</b>		Желто-коричневый	Насыщенный желтый	Желтый	Светло-оранжевый	

Обсуждая это наблюдение, авторы пишут: «Предполагается, что данные изменения окраски в сравнении с бледно-желтой являются результатом

деформации аниона либо анион-катионного переноса заряда», то есть приходят к гипотезе, аналогичной выдвинутой нами, хотя и не останавливаются подробно на особенностях катион-анионных контактов. Поскольку работа [130] была представлена более 40 лет назад, вполне естественно, что дополнительных аргументов в пользу этого предположения не приводится – это является следствием ограниченности доступного на тот момент «арсенала» физико-химических методов. Во второй статье [131] описан синтез 22 (!) бромо- и иодоплюмбатов(II) с замещенными пиридиНИЕвыми катионами, для которых была экспериментально определена ШЗЗ (Табл. 11).

**Таблица 11.** Цвет и ШЗЗ бромо- и иодоплюмбатов(II) [131] с катионами – галогенированными производными пиридиния

	$(2\text{-Br})\text{PbI}_3$	$(3\text{-Br})_4\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	$(3\text{-Br})_2\text{PbI}_4$	$(4\text{-Br})_4\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	$(2\text{-Cl})\text{PbI}_3$
<b>Цвет</b>	Желтый	Желтый	Красно-оранжевый	Желтый	Желтый
<b>ШЗЗ</b>	2.79	2.52	2.07	2.50	2.84
	$(3\text{-Cl})\text{PbI}_3$	$(3\text{-Cl})_2\text{PbI}_4$	$(4\text{-Cl})\text{PbI}_3$	$(4\text{Cl})_4\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	$(2\text{-Me})\text{PbI}_3$
<b>Цвет</b>	Оранжевый	Красно-оранжевый	Оранжевый	Оранжевый	Желтый
<b>ШЗЗ</b>	2.77	2.14	2.80	2.63	2.85
	$(3\text{-Me})\text{PbI}_3$	$(4\text{-MePyH})\text{PbI}_3$	$(2\text{-Br})\text{PbBr}_3$	$(3\text{-Br})\text{PbBr}_3$	$(3\text{-Br})_2\text{PbBr}_4$
<b>Цвет</b>	Желтый	Желтый	Б/цв	Б/цв	Желтый
<b>ШЗЗ</b>	2.75	2.84	3.39	3.36	2.76
	$(4\text{-Br})\text{PbBr}_3$	$(2\text{-Cl})\text{PbBr}_3$	$(3\text{-Cl})\text{PbBr}_3$	$(4\text{-Cl})\text{PbBr}_3$	$(2\text{-Me})\text{PbBr}_3$
<b>Цвет</b>	Б/цв	Б/цв	Б/цв	Б/цв	Б/цв
<b>ШЗЗ</b>	3.42	3.54	3.50	3.49	3.43
	$(3\text{-Me})\text{PbBr}_3$	$(4\text{-Me})\text{PbBr}_3$			
<b>Цвет</b>	3.40	3.45			
<b>ШЗЗ</b>	Б/цв	Б/цв			

Авторы отмечают присутствие контактов галоген...галоген в большинстве структур, однако не акцентируют на них внимание. Удивительно, что хотя спектры диффузного отражения были измерены для всех соединений, взаимосвязь между природой катиона и цветом/ШЗЗ не упоминается ни в обсуждении результатов, ни в выводах статьи. Квантовохимические расчеты не были представлены в [131] (судя по данным о цитировании [131], они не были опубликованы и позднее), однако, учитывая полученные нами результаты, логичным шагом было бы их выполнение с целью сравнения с данными для **E1-E11**. Исходя из этого, нами была выполнена также и эта работа (на целесообразность выполнения DFT-расчетов для схожих систем указал также один из рецензентов нашей статьи [128]). Результаты представлены в Таблице 12, и они точно согласуются с таковыми для **E1-E11**: корреляции между энергиями галогенной связи и ШЗЗ отсутствуют.

Помимо [130.131], нам не удалось обнаружить работы, в которых бы описывались серии подобных соединений (для ГМ р-элементов). Вместе с тем, поиск по КСБД позволяет найти множество структур ГМ переходных металлов с интересующими нас катионами (всего 121). Результаты представлены в Таблице 13. Как правило, в соответствующих статьях не представлены оптические спектры, поэтому в Табл. 13 приводится описание цвета, данное авторами и внесенное в КСБД. Хотя такой подход, очевидно, не является точным (один и тот же цвет может быть описан и, соответственно, внесен в описание кристалла по-разному), можно отметить, что в большинстве случаев значимого изменения в сравнении с типичным для комплексов, содержащих анионы с аналогичной структурой и катионы без хромофорных групп (например, тетраалкиламмонийных солей), нет, что согласуется с нашими наблюдениями.



**Таблица 12.** Легенда см. Табл. 7; для всех комплексов приведены ID из КСБД, формулы и величины ШЗЗ (в скобках).

Контакт	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$-V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$	WI
<b>UXENU102 (3-ClPyH){[PbI<sub>3</sub>]} (2.77)</b>									
Cl5...I1	0.008	0.027	0.001	-0.004	0.005	1.3	1.3	3.674	0.02
<b>UXEPAQ02 (4-ClPyH){[PbI<sub>3</sub>]} (2.80)</b>									
Cl8...I2	0.012	0.038	0.001	-0.007	0.008	2.2	2.2	3.461	0.04
Cl20...I6	0.012	0.037	0.001	-0.007	0.008	2.2	2.2	3.439	0.03
<b>UXEPIY02 (4-ClPyH){[PbBr<sub>3</sub>]} (3.49)</b>									
Cl11...Br2	0.012	0.036	0.001	-0.007	0.008	2.2	2.2	3.267	0.03
Cl26...Br5	0.013	0.035	0.001	-0.007	0.008	2.2	2.2	3.292	0.04
<b>UXERAS02 (2-BrPyH){[PbI<sub>3</sub>]} (2.79)</b>									
Br6...I1	0.018	0.045	0.001	-0.010	0.011	3.1	3.0	3.370	0.10
<b>UXEREW02 (3-BrPyH)<sub>2</sub>{[PbI<sub>4</sub>]} (2.07)</b>									
Br8...I5	0.011	0.031	0.001	-0.006	0.007	1.9	1.9	3.581	0.05
<b>UXEROG02 (3-BrPyH){[PbBr<sub>3</sub>]} (3.36)</b>									
Br8...Br2	0.014	0.038	0.001	-0.008	0.009	2.5	2.4	3.275	0.04
<b>UXERUM02 (3-BrPyH)<sub>2</sub>{[PbBr<sub>4</sub>]} (2.76)</b>									
Br8...Br3	0.012	0.030	0.000	-0.007	0.007	2.2	1.9	3.386	0.04
<b>UXESAT02 (4-BrPyH){[PbBr<sub>3</sub>]} (3.42)</b>									
Br8...Br4	0.016	0.041	0.000	-0.009	0.010	2.8	2.7	3.245	0.07
Br20...Br2	0.014	0.038	0.001	-0.008	0.009	2.5	2.4	3.276	0.05
<b>UXESOH02 (4-ClPyH){[Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub>]} (2.63)</b>									
Cl14...I11	0.012	0.038	0.001	-0.007	0.008	2.2	2.2	3.474	0.03
Cl38...I6	0.011	0.036	0.001	-0.006	0.008	1.9	2.2	3.519	0.03
Cl26...I6	0.006	0.019	0.001	-0.003	0.004	0.9	1.1	3.824	0.01

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

- 1) Образование контактов галоген...галоген, которые могут быть характеризованы как галогенная связь, типично для ГВ с катионами – галогензамещенными производными пиридиния. В зависимости от метода оценки, энергии данных взаимодействий варьируются в диапазоне 1.3-3.6 ккал/моль;
- 2) наличие данных контактов **может** влиять на оптические свойства соединений (изменение спектра поглощения в видимой области). Согласно данным квантовохимических расчетов, данные процессы могут быть, в частности, связаны с переносом заряда с аниона на катион;
- 3) существуют иные факторы, оказывающие влияние на оптические свойства комплексов данного класса, причем они могут быть более значимыми, что отражается в отсутствии корреляций между оптическими свойствами и энергиями контактов галоген...галоген. Основываясь на данных, приведенных в работе [132], можно предположить, что таким фактором являются водородные связи, энергии которых могут быть сопоставимы или даже превышать таковые для галогенных связей.

**Таблица 13.** ГМ-комплексы с катионами – галогензамещенными пиридиниями

№ п/п	Катион	Анион	Цвет	Ссылка
1	1-Me-2-ClPy <sup>+</sup>	[Cu <sub>7</sub> Br <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-пурпурный	[133]
2	2-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[134]
3	2-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Пурпурный	[134]
4	2-ClPyH <sup>+</sup>	[Hg <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>4-</sup>	Б/цв	[135]
5	2-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[136]
6	2-Cl-3-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Красный	[137]
7	2-Cl-3-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-пурпурный	[137]
8	2-Cl-4-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[138]
9	2-Cl-4-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[139]
10	2-Cl-4-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	{[Cd <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup>	Б/цв	[139]
11	2-Cl-4-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Пурпурный	[140]
12	2-Cl-4-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[140.141]
13	2-Cl-6-NH <sub>2</sub> -PyH <sup>+</sup>	{[CdCl <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>n-</sup>	Желтый	[142]
14	3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[143]
15	3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[143]
16	3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[143]
17	1-Me-3-ClPy <sup>+</sup>	[Cu <sub>5</sub> Br <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-красный	[133]
18	3-ClPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[144]
19	2-NH <sub>2</sub> -3-Cl-5-CF <sub>3</sub> PyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[145]
20	2-NH <sub>2</sub> -3-Cl-5-CF <sub>3</sub> PyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Красный	[145]
21	3-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[134]
22	3-ClPyH <sup>+</sup>	{[Hg <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>4n-</sup>	Б/цв	[135]
23	3-ClPyH <sup>+</sup>	{[Hg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup>	Б/цв	[135]

**Таблица 13** (продолжение)

№ п/п	Катион	Анион	Цвет	Ссылка
24	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[146]
25	3-ClPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[147]
26	3-ClPyH <sup>+</sup>	[CoI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[147]
27	3-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	б/цв	[147]
28	3-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	б/цв	[147]
29	3-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[147]
30	2-NH <sub>2</sub> -3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[148]
31	2-NH <sub>2</sub> -3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Черный	[148]
32	2-Me-3-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[149]
33	2-Me-3-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[149]
34	2-NH <sub>2</sub> -5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[150]
35	2-NH <sub>2</sub> -5-ClPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[151]
36	2-NH <sub>2</sub> -5-ClPyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[152]
37	3-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[153]
38	2-NH <sub>2</sub> -3-F-5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[154]
39	2-NH <sub>2</sub> -3-F-5-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Красный	[154]
40	2-NH <sub>2</sub> -3,5-ClPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Черный	[155]
41	4-ClPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-розовый	[134]
42	4-ClPyH <sup>+</sup>	{[Hg <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>4n-</sup>	Б/цв	[135]
43	4-ClPyH <sup>+</sup>	{[Hg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup>	Б/цв	[135]
44	4-ClPyH <sup>+</sup>	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[156]
45	4-ClPyH <sup>+</sup>	[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[157]
46	4-ClPyH <sup>+</sup>	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Светло-зеленый	[158]
47	4-ClPyH <sup>+</sup>	{[Hg <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup>	Б/цв	[159]
48	4-ClPyH <sup>+</sup>	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[160]
49	4-ClPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[160]

**Таблица 13** (продолжение)

№ п/п	Катион	Анион	Цвет	Ссылка
50	4-ClPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[161]
51	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[162]
52	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричнево-зеленый	[162]
53	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CdBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Фиолетовый	[162]
54	2-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[163]
55	2-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Пурпурный	[163]
56	2-BrPyH <sup>+</sup>	[SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[164]
57	2,6-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[165]
58	2,6-BrPyH <sup>+</sup>	[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[165]
59	2,6-BrPyH <sup>+</sup>	[CdBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[165]
60	2-BrPyH <sup>+</sup>	[TlBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Оранжевый	[166]
61	2-Br-6-NH <sub>2</sub> PyH <sup>+</sup>	[CdCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Желтый	[142]
62	2-BrPyH <sup>+</sup>	[SnBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[167]
63	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	{[CdCl <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>n-</sup>	Б/цв	[168]
64	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[168]
65	2,5-BrPyH <sup>+</sup>	[SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[169]
66	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[153]
67	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[163.170]
68	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[144]
69	2-NH <sub>2</sub> -5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-красный	[171]
70	2-NH <sub>2</sub> -3,5-Br-4,6-MePyH <sup>+</sup>	[CdBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Б/цв	[172]
71	2-NH <sub>2</sub> -3,5-Br-4,6-MePyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[173]
72	2-NH <sub>2</sub> -3,5-Br-4,6-MePyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Красно-коричневый	[173]

Таблица 13 (продолжение)

№ п/п	Катион	Анион	Цвет	Ссылка
73	2-NH <sub>3</sub> -5-Br-6-MePyH <sup>2+</sup>	[Cu <sub>3</sub> Br <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>	Пурпурный	[174]
74	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Пурпурный	[175]
75	2-NH <sub>2</sub> -3,5-Br-4,6-MePyH <sup>+</sup>	[SnBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[176]
76	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[SnBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[177]
77	2,6-NH <sub>2</sub> -3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[178]
78	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[147]
79	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CoI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Зеленый	[147]
80	3-BrPyH <sup>+</sup>	[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[147]
81	3-BrPyH <sup>+</sup>	[ZnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[147]
82	3-BrPyH <sup>+</sup>	[ZnI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[147]
83	2-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[148]
84	2-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[148]
85	2-Me-3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[149]
86	2-Me-3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[149]
87	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[MnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[179]
88	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[CdBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Б/цв	[179]
89	2,6-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[FeBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Красно-коричневый	[180]
90	3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>10</sub> Br <sub>22</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-коричневый	[181]
91	3-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[182]
92	3-BrPyH <sup>+</sup>	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[183]
93	2-F-3-Br-4-NH <sub>2</sub> PyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-пурпурный	[154]
94	2-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Черный	[155]
95	2-NH <sub>2</sub> -3,5-BrPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Светло-оранжевый	[155]
96	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[163]

Таблица 13 (продолжение)

№ п/п	Катион	Анион	Цвет	Ссылка
97	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[163]
98	2-NH <sub>2</sub> -3-OH-4-BrPyH <sup>+</sup>	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричнево-фиолетовый	[184]
99	4-BrPyH <sup>+</sup>	[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[156]
100	4-BrPyH <sup>+</sup>	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[160]
101	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[161]
102	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[161]
103	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[161]
104	4-BrPyH <sup>+</sup>	[CoI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[161]
105	2-IPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-коричневый	[132]
106	2-IPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[132]
107	2-IPyH <sup>+</sup>	[FeBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Коричневый	[185]
108	2-IPyH <sup>+</sup>	[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[185]
109	3-IPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[144]
110	3-IPyH <sup>+</sup>	{[SnI <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> } <sup>2n-</sup>	Коричневый	[186]
111	3-IPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-коричневый	[132]
112	3-IPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[132]
113	2-NH <sub>2</sub> -5-IPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Оранжевый	[187]
114	3-IPyH <sup>+</sup>	[AuBr <sub>3</sub> Cl] <sup>-</sup>	Красный	[156]
115	3-IPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[147]
116	3-IPyH <sup>+</sup>	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[183]
117	4-IPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Желтый	[132]
118	4-IPyH <sup>+</sup>	[CuBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Темно-коричневый	[132]
119	2-NH <sub>2</sub> -5-FPyH <sup>+</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Лимонно-желтый	[188]
120	3-FPyH <sup>+</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[147]
121	3-FPyH <sup>+</sup>	[CoBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Синий	[147]

### 3.1.5. Люминесцентные свойства галогенвисмутатов(III)

На момент начала работы сведения о люминесцентных свойствах ГВ имели обрывочный характер. В менее чем 5 работах, опубликованных на 2016 г. (см. опубликованный нами обзор [25]) приводились спектры возбуждения и эмиссии, но не квантовые выходы и времена жизни. Учитывая разную природу катионов, присутствующих в комплексах ГВ, это не позволяло сделать общие выводы. Вероятно, единственным исключением стало наблюдение *Mercier et al.* [189] относительно поведения смешаннолигандных комплексов  $[\text{Bi}(\text{MVO})\text{X}_4(\text{dmsO})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $\text{MVO} = \text{N}$ -метил- $\text{N}'$ -оксид-4,4-бипиридиний): при схожем виде спектров интенсивность эмиссии и квантовый выход для хлоридного производного оказались выше, чем для бромидного ( $\text{KB} = 10\%$  и  $5\%$ , соответственно).

Нами были изучены люминесцентные свойства нескольких хлоро- и бромовисмутатов(III). Как указано выше, в случае катиона  $\text{H}_2(4,4'\text{-bipy})^{2+}$  были выделены биядерные комплексы  $(\text{H}_2(4,4'\text{-bipy}))_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$ . Для  $\text{X} = \text{Cl}$  изначально образуется сольват ( $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (**A5**), устойчивый на воздухе в течение часов; продолжительное (4 ч) выдерживание при  $70^\circ\text{C}$  ведет к количественному образованию безводной фазы (**A5<sub>n/aq</sub>**, описанной ранее Rao et al. [190]). **A5** люминесцирует в желтой области спектра: в спектре возбуждения присутствует уширенная полоса с максимумом 310 нм, в спектре эмиссии – 530 нм (Рис. 25, а, b). В то же время безводная фаза демонстрирует люминесценцию в оранжевой области; в спектре возбуждения есть широкая полоса с максимумами 320 и 360 нм (Рис. 25, 2а), в спектре эмиссии – 560 нм (Рис. 25, 2b). При возбуждении при 310 нм, интенсивность люминесценции **A5<sub>n/aq</sub>** снижается приблизительно в 2 раза в сравнении с **A5**, при возбуждении при 360 нм наблюдается сдвиг в длинноволновую область (Рис. 1, 2с) [16].

В отличие от **X1**, бромовисмутат аналогичного состава и строения **BX16**, описанный ранее [77], проявляет очень слабую желтую люминесценцию, спектр которой нам не удалось зарегистрировать. При охлаждении до 77К проявляется оранжевая люминесценция, спектр которой практически идентичен спектру **A4<sub>n/aq</sub>** при 77 К. В



сравнении с  $T = 300 \text{ K}$  для  $X1$  происходит сильный рост интенсивности (Рис. 26). Квантовохимические расчеты, проведенные для  $A4_{n/aq}$  и  $BX16$ , показывают, что электронная структура  $[Bi_2X_{10}]^{4-}$  обнаруживает сильное сходство для  $X = Cl$  и  $Br$ , что согласуется со схожей структурой спектра люминесценции. Нами было сделано следующее предположение: в обоих случаях основной вклад в люминесценцию вносит катионная часть [191].

В случае  $cation = H_2bpe$  были получены комплексы  $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}] \cdot 2H_2O$  ( $X = Cl$  (**A6**),  $Br$  (**BB8**)). В отличие от **A5**, для которого процесс дегидратации является необратимым (выдерживание  $A5_{n/aq}$  в парах воды либо добавление воды к твердому образцу не позволяет получить **A5**), добавление небольших количеств  $H_2O$  к  $A6_{n/aq}$  и  $BB8_{n/aq}$  (десольватация достигается выдерживанием при  $50^\circ C$  в течение 4 ч) ведет к регенерации **A6** и **BB8** в течение 2-2.5 ч, что подтверждается данными РФА (Рис. 27). К сожалению, десольватация **A6** и **BB8** не протекает по пути «монокристалл  $\rightarrow$  монокристалл», что не позволило определить строение  $A6_{n/aq}$  и  $BB8_{n/aq}$  (данные ЭА соответствуют общей формуле  $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$ ). Согласно данным РФА, де/ресольватация **A6** и **BB8** может быть проведена, по меньшей мере, 2 раза без потери кристалличности [15]. Все 4 комплекса демонстрируют синие-зеленую люминесценцию при комнатной температуре. В спектре возбуждения  $A6_{n/aq}$  присутствует уширенная полоса с двумя максимумами (360 и 395 нм), в спектрах **A6**,  $BB8_{n/aq}$  и **BB8** – с максимумом при 360 нм (Рис. 28). Основываясь на этом, возбуждение проводилось при длине волны 360 нм. Спектры эмиссии приведены на рис. 29; во всех случаях присутствует широкая полоса с максимумами 420 и 450 нм, однако интенсивность для  $BB8_{n/aq}$  и в особенности для  $A6_{n/aq}$  значительно выше, чем для соответствующих сольватов [15].

Две пары изоструктурных биядерных комплексов  $(H_2bpen)_2[Bi_2X_{10}]$  ( $X = Cl$  (**A7**),  $Br$  (**BB9**)) и  $(C_2Py)_2[Bi_2X_{10}]$  ( $X = Cl$  (**A8**),  $Br$  (**BB1**)), имеющие аналогичное строение анионной части, выделяются в виде несольватированных фаз. Для **A7** и **BB9** максимум спектра возбуждения составляет 360 нм, максимумы эмиссии – 415 и

435 нм (Рис. 30) [51]. **A8** и **BB1** комплексы проявляют оранжево-красную люминесценцию (Рис. 31). Максимум возбуждения в обоих случаях 480 нм, эмиссии – 590 нм [17]. Во всех данных случаях интенсивность эмиссии для бромидных комплексов ниже, чем для хлорвисмутатов.

В последней работе, посвященной в том числе и люминесцентным свойствам [18], нами было изучено поведение  $(C_3Py)_2[Bi_2Cl_9]_2$  (**A9**),  $(H_2bpp)_2[Bi_2Cl_{10}]$  (**A11**),  $(C_4Py)_3[BiBr_6]_2$  (**BB3**) и  $(C_5Py)_3[Bi_2Br_9]_2$  (**BB4**). Для **A9** при  $\lambda_{ex} = 440$  нм максимум эмиссии составляет 530 нм, для **A11** ( $\lambda_{ex} = 450$  нм наблюдается 2 максимума (530 и 700 нм); квантовые выходы составляют 5.08 и 2.06 %, соответственно (Рис. 32). Для **BB3** и **BB4** квантовые выходы значительно ниже (<0.2%); спектры приведены на рис. 33.

Исследованная выборка соединений достаточно репрезентативна, чтобы сделать ряд выводов:

- 1) Меньшая интенсивность люминесценции бромовисмутатов в сравнении с хлорвисмутатами является общим эффектом – это отмечается как для изоструктурных пар соединений, так и в тех случаях, когда комплексы хотя и не изоструктурны, но обладают аналогичным строением анионной части. Это согласуется с наблюдениями Mercier et al. [189]: *«это ясно показывает, что изменение галогенидного лиганда влияет только на интенсивность люминесценции»*. В некоторых случаях данный эффект может приводить к тому, что спектр люминесценции бромовисмутата не удается зарегистрировать. Учитывая сильное сходство электронного строения изотипных хлоро- и бромовисмутатов [191], нами была выдвинута гипотеза, что данный эффект связан с энергиями катион-анионных взаимодействий типа  $EH \cdots X$  ( $X = N, C$ ): исходя из анализа межатомных расстояний в соответствующих кристаллических структурах, можно предположить большую энергию контактов  $EH \cdots Cl$  в сравнении с  $EH \cdots Br$ ;
- 2) по-видимому, во всех описанных случаях люминесцентные свойства ГВ определяются природой катиона – его электронным строением и

геометрией, а, следовательно, образующейся системой контактов  $EN \cdots X$  и, в конечном счете, кристаллической упаковкой;

- 3) комплексам ГВ может быть присущ сольватохромизм люминесценции, который, в зависимости от конкретного соединения, может носить обратимый или необратимый характер и проявляться в изменении как положения максимума эмиссии, так и ее интенсивности. В случае некоторых пар изменение интенсивности является сравнительно сильным, причем в обоих случаях десольватированные образцы демонстрируют большую интенсивность, однако полученных экспериментальных недостаточно, чтобы утверждать, что данное свойство является общим. Учитывая существенные различия в проявлении сольватохромизма, можно предположить, что он также обусловлен, в первую очередь, изменениями кристаллических упаковок. Интересно, что ранее сольватохромизм ГВ описан не был.

Несмотря на приведенный выше анализ данных о строении ГВ, общая модель, позволяющая с высокой степенью точности предсказывать их кристаллическую структуру в зависимости от условий синтеза, до сих пор не существует. Поскольку люминесценция ГВ определяется структурой не только анионной части, но кристалла в целом, причем сравнительно небольшие изменения строения могут оказывать сильное влияние и на интенсивность, и на положение максимума эмиссии, говорить о возможности направленного синтеза гомолигандных ГВ для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами как минимум преждевременно. Учитывая же невысокие характеристики (КВ), полученные для как для вышеприведенных, так и иных соединений (см. напр. Heine et al. [192]), перспективы применения как гомо-, так и гетеролигандных ГВ-комплексов для этих целей видятся сомнительными.

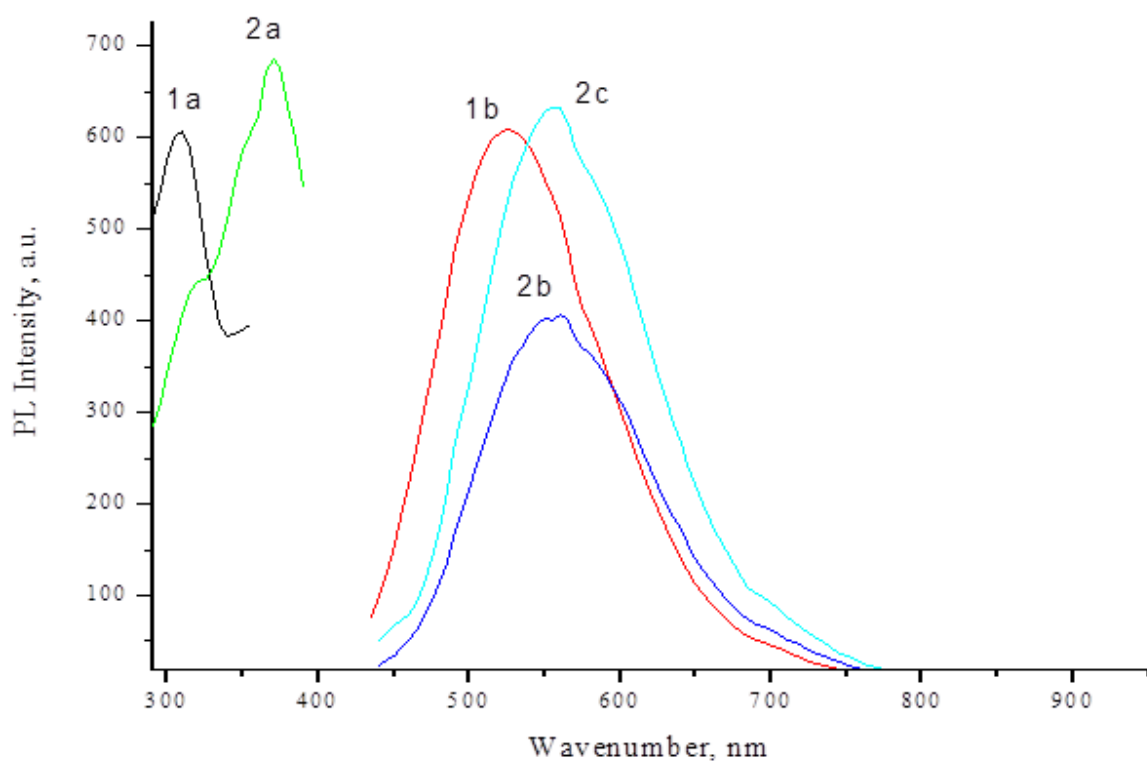


Рис. 25. Спектры возбуждения и эмиссии  $A5_{n/aq}$  (1a, 1b) и  $A5$  (2a, 2b, 2c)

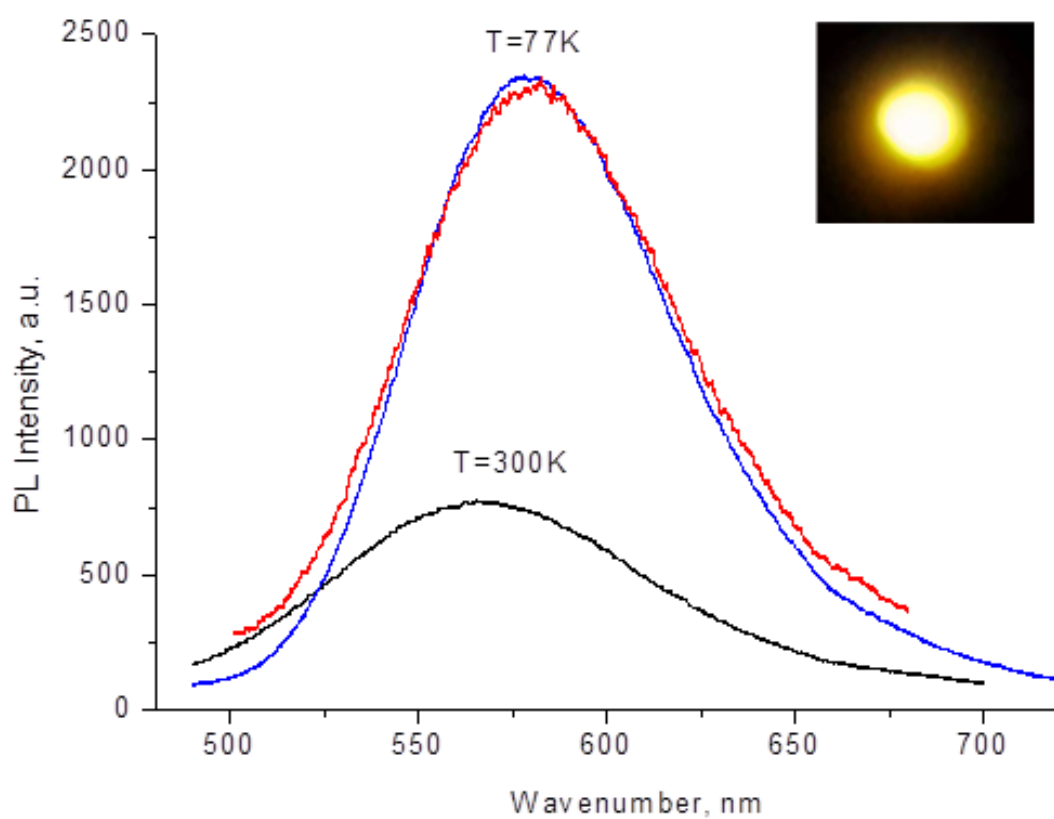
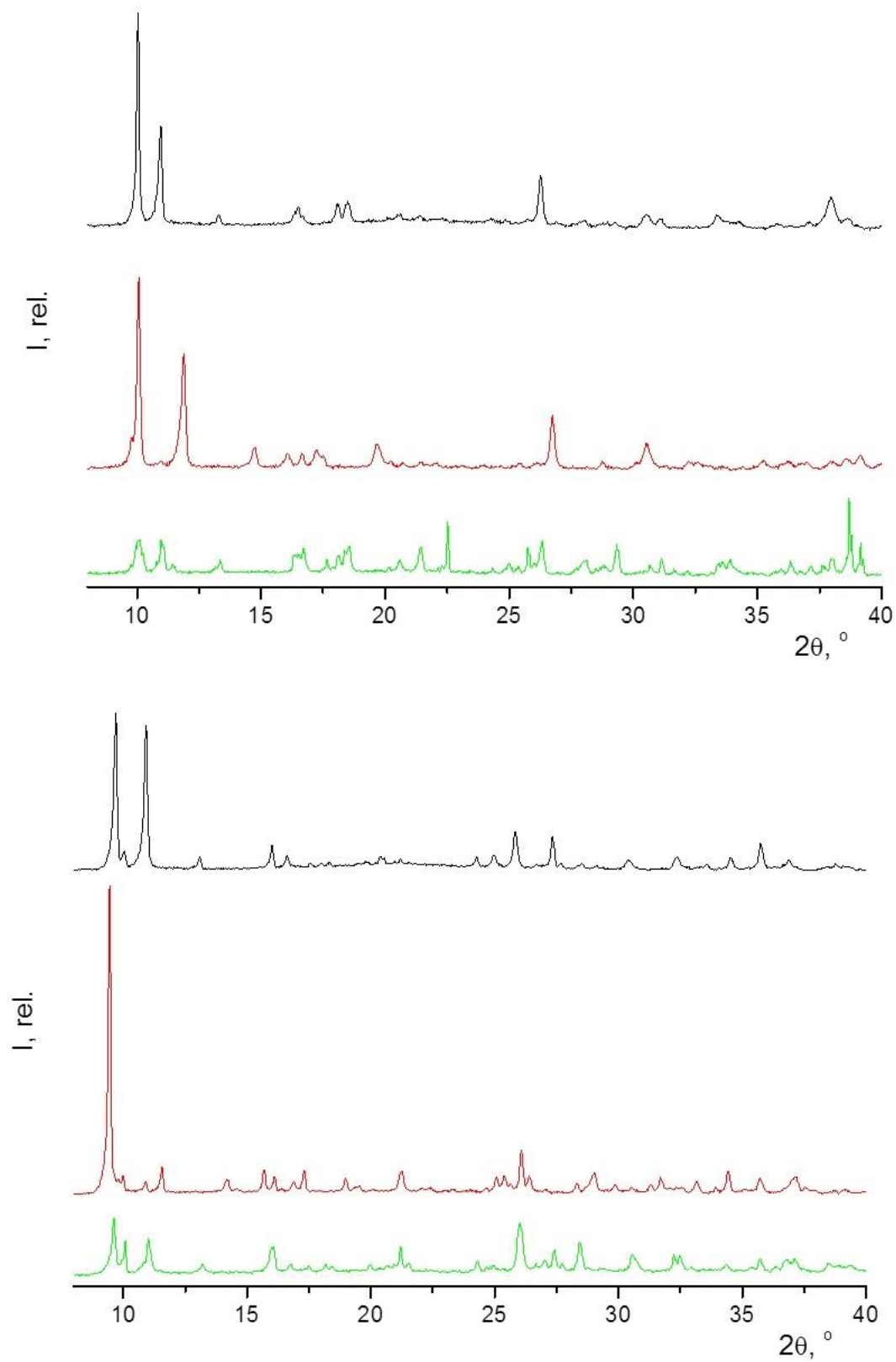
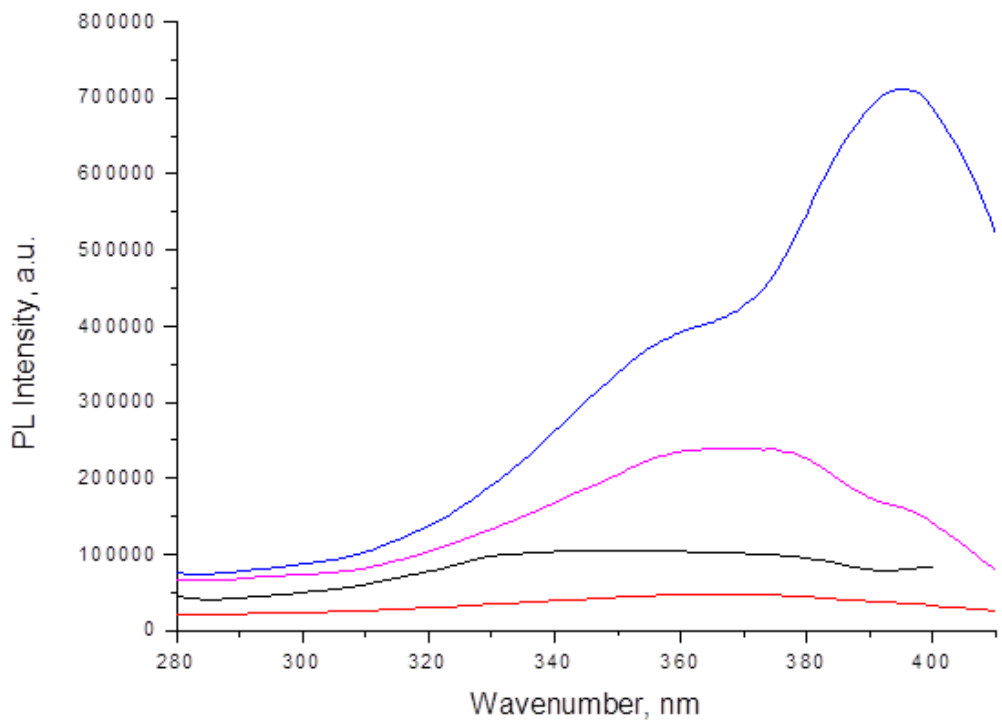


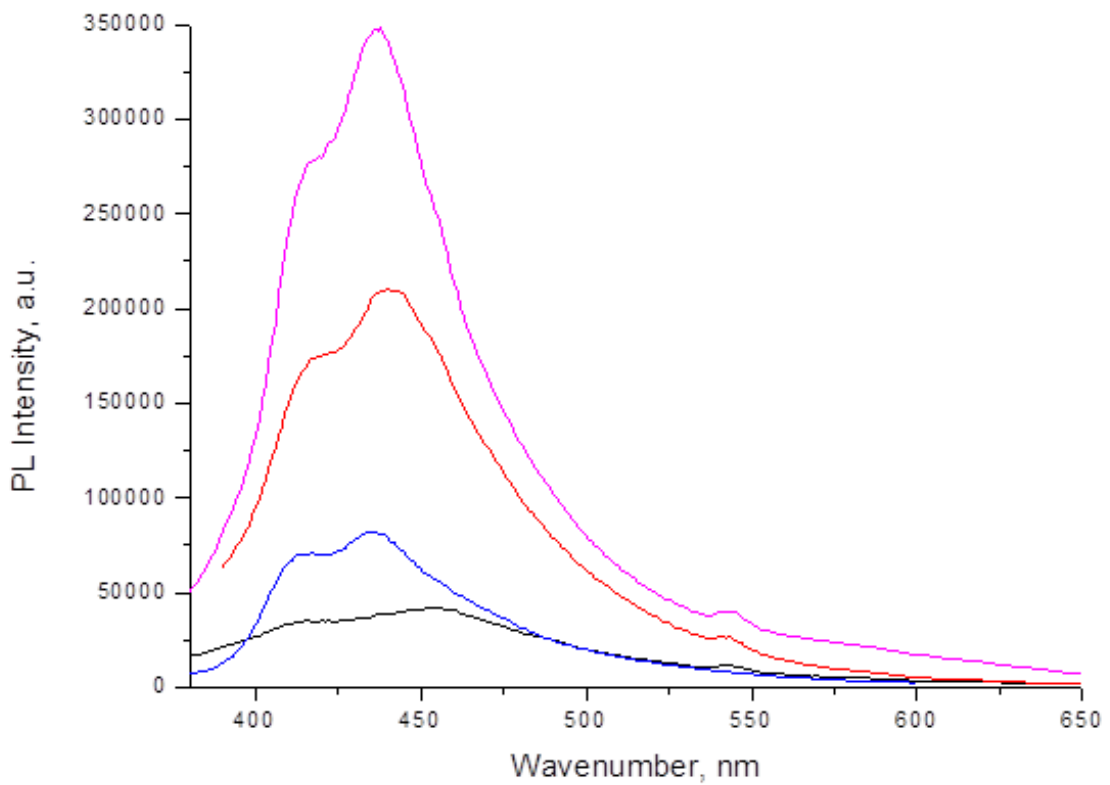
Рис. 26. Спектры эмиссии для  $VX16$  при 77 К (красный) и для  $A5_{n/aq}$  при 77 К (синий) и 300 К (черный). На врезке: оранжевая люминесценция  $VX16$  при 77 К.



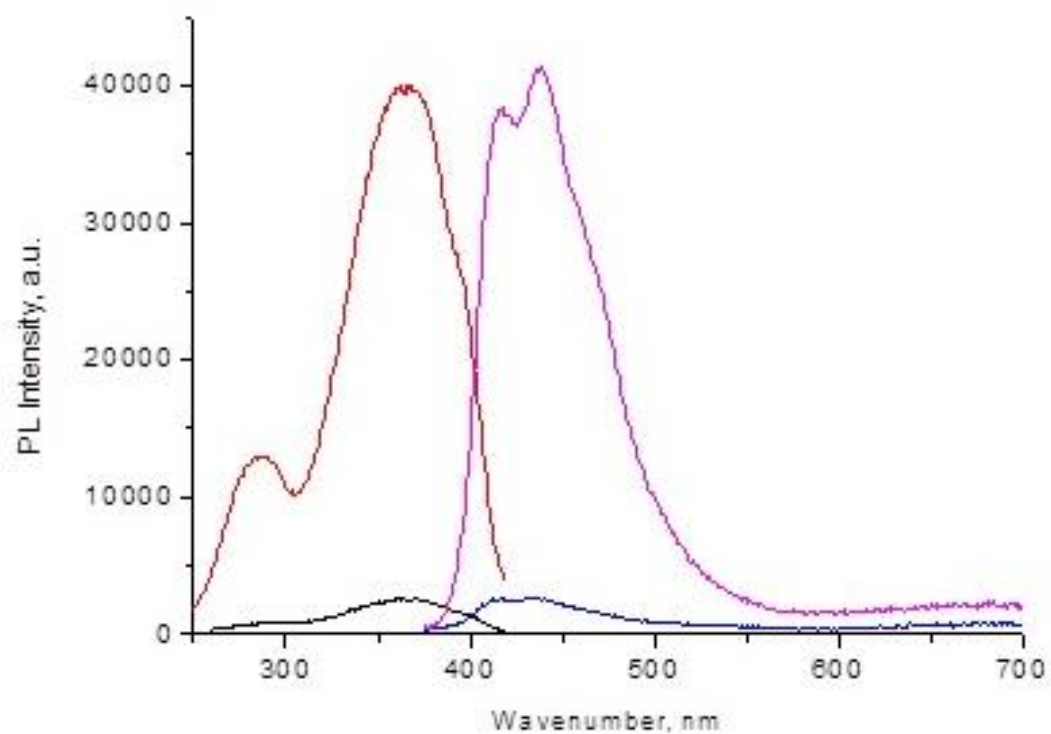
**Рис. 27.** Порошковые дифрактограммы для **A6** (сверху) и **BB8** (снизу). Зеленый: **A6**, **BB8**; красный: **A6**, **BB8** (после десольватации), черный: **A6**, **BB8** (после ресольватации)



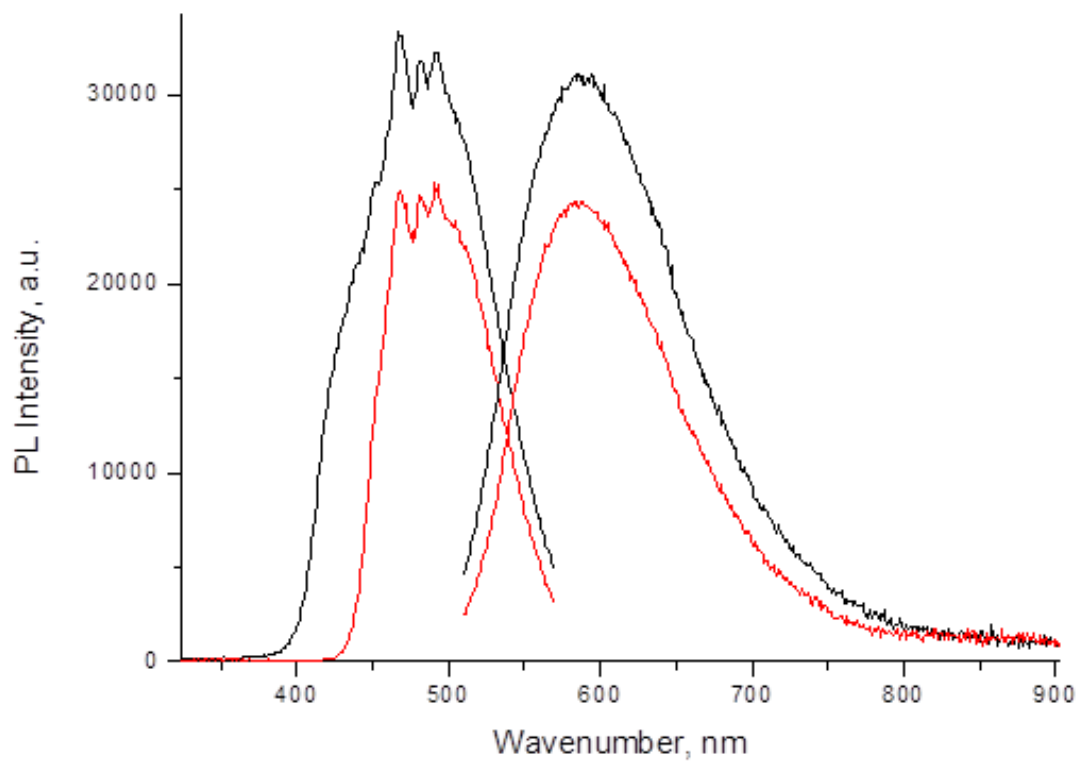
**Рис. 28.** Спектры возбуждения **A6** (черный), **A6<sub>n/aq</sub>** (синий), **BB8** (красный) и **BB8<sub>n/aq</sub>** (фиолетовый)



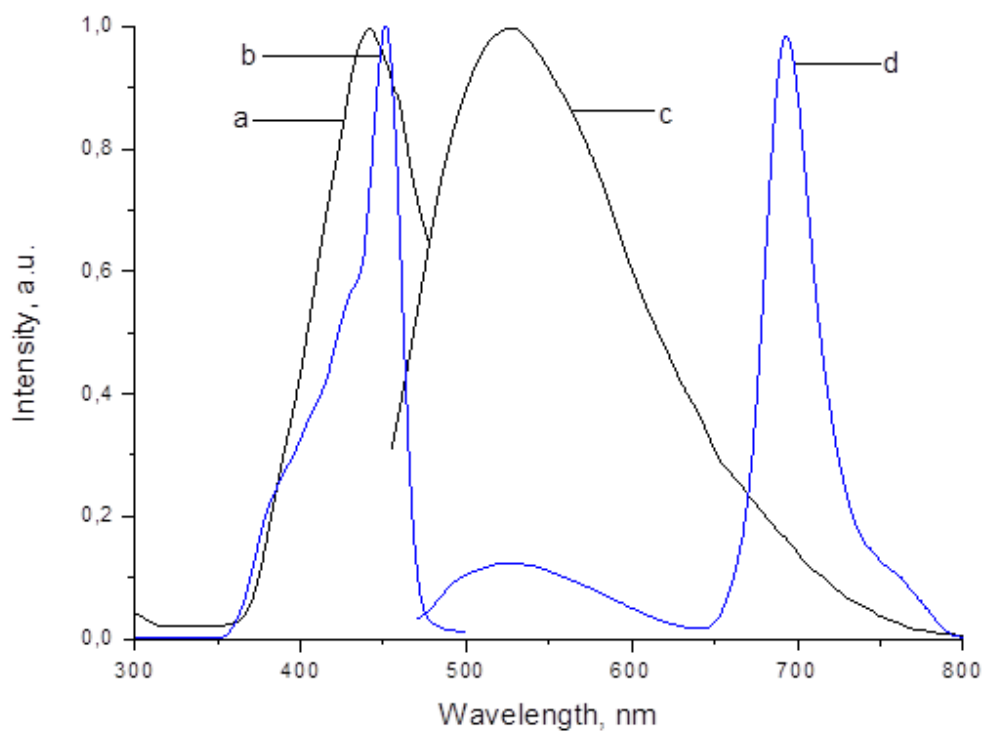
**Рис. 29.** Спектры эмиссии **A6** (синий), **A6<sub>n/aq</sub>** (фиолетовый), **BB8** (черный) и **BB8<sub>n/aq</sub>** (красный)



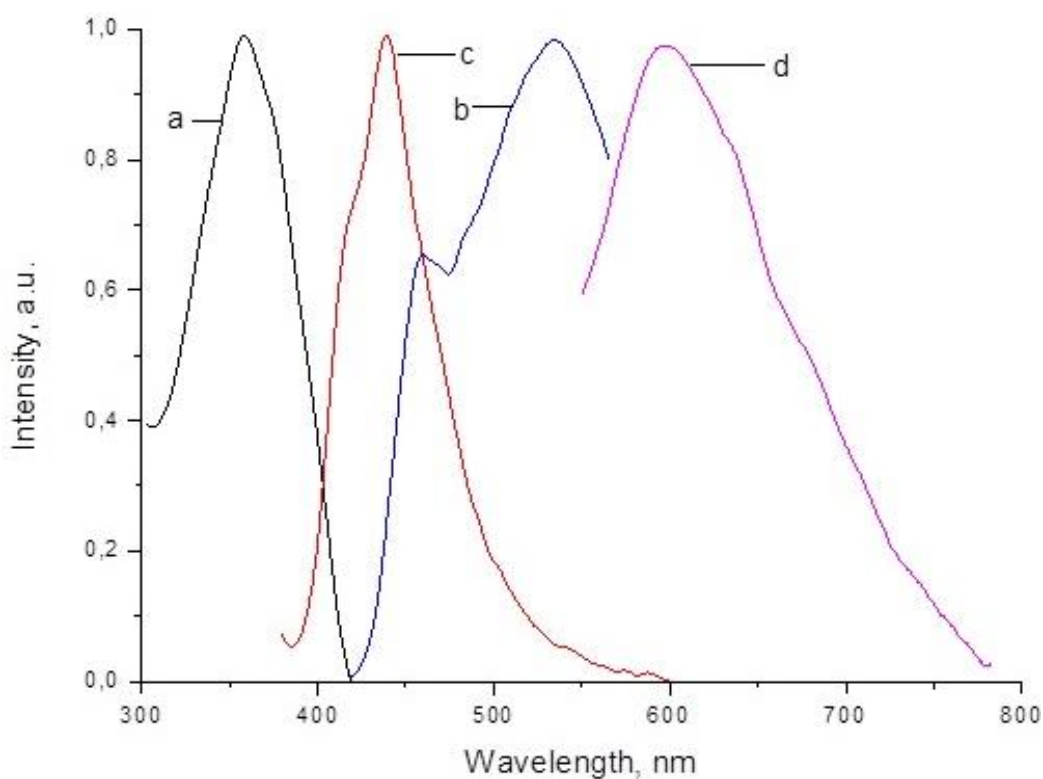
**Рис. 30.** Спектры возбуждения и эмиссии **A7** и **B9** (черный и синий и красный и фиолетовый, соответственно)



**Рис. 31.** Спектры возбуждения и эмиссии **A8** и **B1** (черный и красный, соответственно)



**Рис. 32.** Нормированные спектры возбуждения **A9** (a) и **A11** (b); нормированные спектры люминесценции **A9** и **A11** (c,d;  $\lambda_{ex}$  = 440 и 450 нм, соответственно)



**Рис. 33.** Нормированные спектры возбуждения **BB3** (a) и **BB4** (b); нормированные спектры люминесценции **BB3** и **BB4** (c,d;  $\lambda_{ex}$  = 360 и 530 нм, соответственно)



### 3.1.6. Термохромные свойства иодовисмутатов(III)

Как отмечалось нами в обзоре [48], тот факт, что иодовисмутаты(III) способны к обратимому изменению окраски при охлаждении/нагревании, ранее отмечался в нескольких работах [193–196]. Можно выделить несколько подходов к обсуждению данного явления:

- 1) Констатация факта без детальной дискуссии («...цвет изменяется с темно-красного при 20°C до оранжевого при -123°C» [195]);
- 2) попытки связать термически индуцированные изменения геометрических параметров анионов (длин связей Bi–I [193] либо расстояний I···I [85]), найденные с помощью РСА, с изменениями электронной структуры, что, в свою очередь, влияет на оптические свойства;
- 3) гипотеза о влиянии катионов [197]. В данной работе авторами были выполнены квантовохимические расчеты, согласно результатам которых, экспериментально найденные изменения длин связей в иодовисмутат-анионах не могут являться причиной наблюдаемых цветовых переходов. В качестве альтернативного объяснения авторами [197] предполагается, что при низких температурах реализуется перенос заряда с анионов  $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  (X = Br, I) на катионы диимидазолия.

С методологической точки зрения все опубликованные ранее работы отличаются двумя существенными недостатками. Во-первых, изучение оптических свойств (измерение спектров диффузного отражения) проводилось, как правило, при не более чем при двух значениях температур (как правило, комнатной и 150–155 K), то есть промежуточные состояния не регистрировались. Данный подход не позволяет судить о *зависимости* спектральных характеристик от температуры. Во-вторых, исследовалось не более двух, как правило, схожих соединений, в то время как для Bi(III), как отмечалось выше, характерно разнообразие структурных типов GV-анионов, и логично предположить, что различия в строении могут сказываться

и на термохромизме. Таким образом, можно утверждать, что систематическое изучение данного явления для ГВ ранее не проводилось.

Исходя из этого, нами был предложен альтернативный подход, свободный от вышеупомянутых недостатков. Нами была выбрана серия из 20 иодовисмутатных комплексов (**C2-C21**) – представителей различных структурных типов,<sup>8</sup> для которых были измерены спектры диффузного отражения в широком интервале температур (не менее 20 значений).

При комнатной температуре во всех спектрах присутствует выраженный край поглощения; согласно литературным данным [198.199], в  $\text{BiI}_3$  он соответствует непрямому межзонному электронному переходу. При этом, несмотря на схожий общий вид спектров (Рис. 34), наблюдаются существенные отличия значений ШЗЗ для соединений, содержащие анионы разных структурных типов (Табл. 14): так, для производных  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  они находятся в диапазоне 2.06-2.15 эВ (в среднем 2.10 эВ), для  $\{[\text{BiI}_4]\}^{n-}$  типа E – 1.94-2.02, для  $\{[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]\}^{n-}$  – 1.70-1.78 эВ, соответственно. Очевидным общим трендом является сужение ШЗЗ при переходе от комплексов с большим соотношением I/Bi к меньшим и постепенное приближение их значений к таковому для  $\text{BiI}_3$  (как правило, в литературе приводятся значения  $\approx 1.7$  эВ [200]).

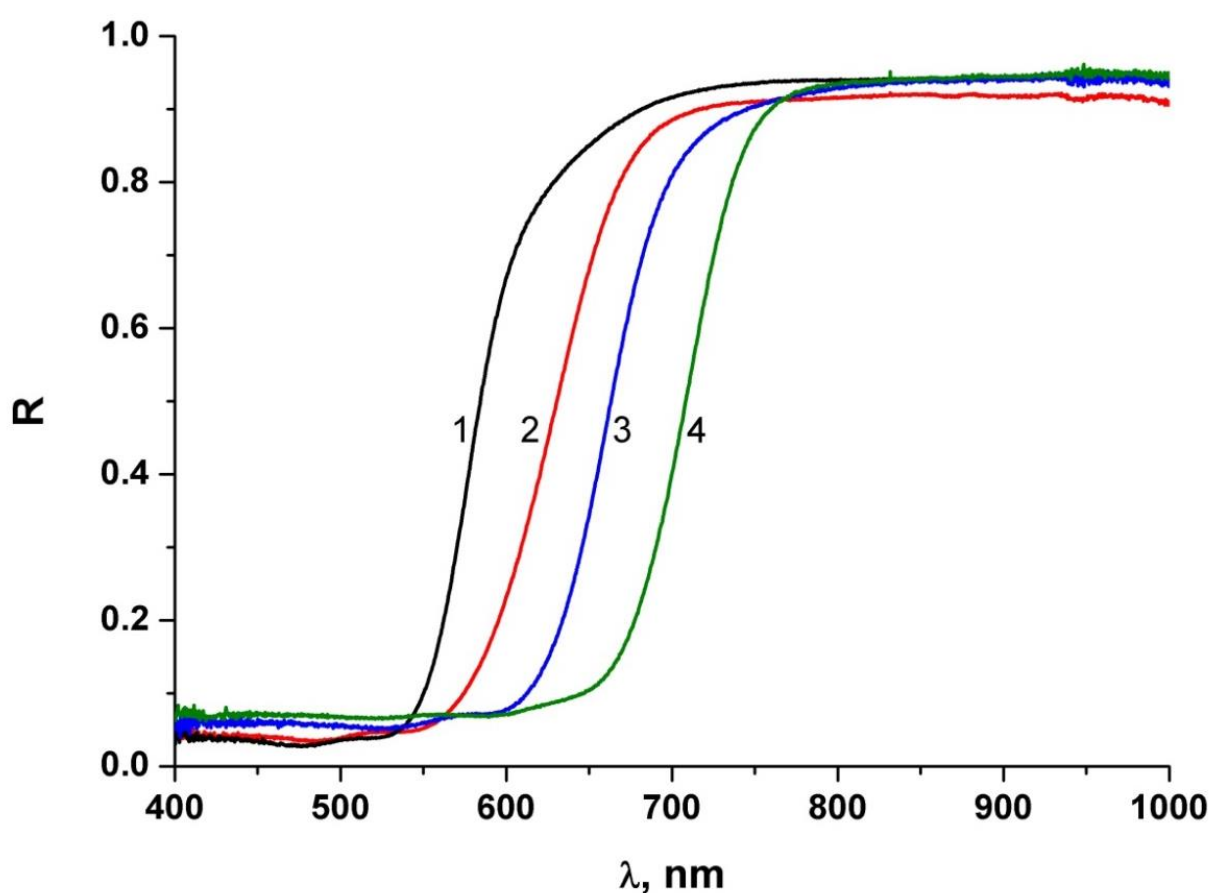
При понижении температуры во всех случаях наблюдается смещение края поглощения (Рис. 35) в сторону меньших длин волн (т.к. «синий сдвиг»), что свидетельствует о увеличении ШЗЗ. Аналогичное поведение демонстрирует  $\text{BiI}_3$  [199], что говорит о сходстве зонной структуры и о применимости подходов, использованных для описания его оптических свойств, для иодовисмутатов(III).

Для большинства образцов серии **C2-C21** наблюдается линейная зависимость ШЗЗ от температуры, однако в некоторых случаях она реализуется во всем исследованном диапазоне (например, **C3**), в некоторых – до определенных значений T, после чего наблюдается выход на плато ШЗЗ, т.е. отсутствие изменений при дальнейшем охлаждении (см. рис. 36), причем данный эффект

---

<sup>8</sup> Данная работа выполнялась совместно с В.Р. Шаяповым (ИНХ СО РАН)

наблюдается, как правило, для соединений с меньшей ШЗЗ (см., например, **C4**) и, соответственно, меньшим соотношением  $I/Vi$  в иодовисмутат-анионе. Сходство общих видов спектров позволяет сделать предположение о том, что достижение плато для комплексов с менее конденсированными анионами может наблюдаться при температурах, выходящих за рамки изученного интервала (ниже  $-180^{\circ}\text{C}$ ). Для линейных участков зависимостей были рассчитаны температурные коэффициенты ( $TCE_g$ , мЭв/ $^{\circ}\text{C}$ , табл. 17); можно отметить, что их величины схожи для представителей разных структурных типов.



**Рис. 34.** Спектры диффузного отражения **C3** (1), **C9** (2), **C21** (3) и **C4** (4) при комнатной температуре

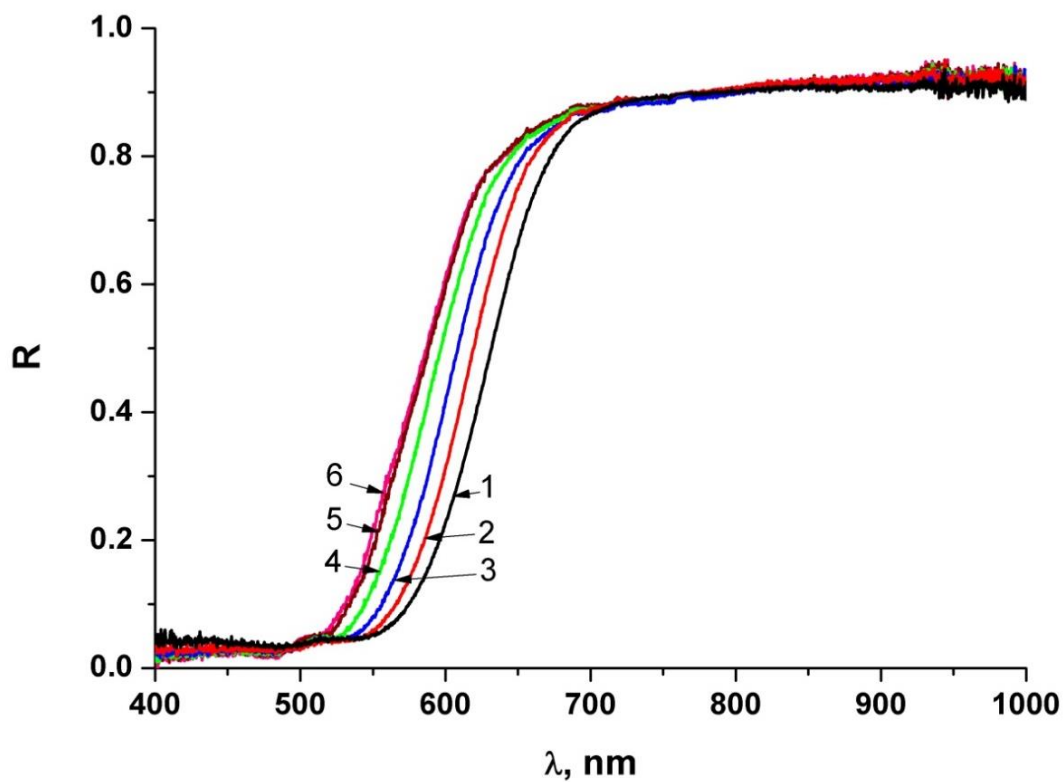


Рис. 35. Спектры диффузного отражения **C9** при 22 (1), -14 (2), -52 (3), -100 (4), -146 (5) и -176°C

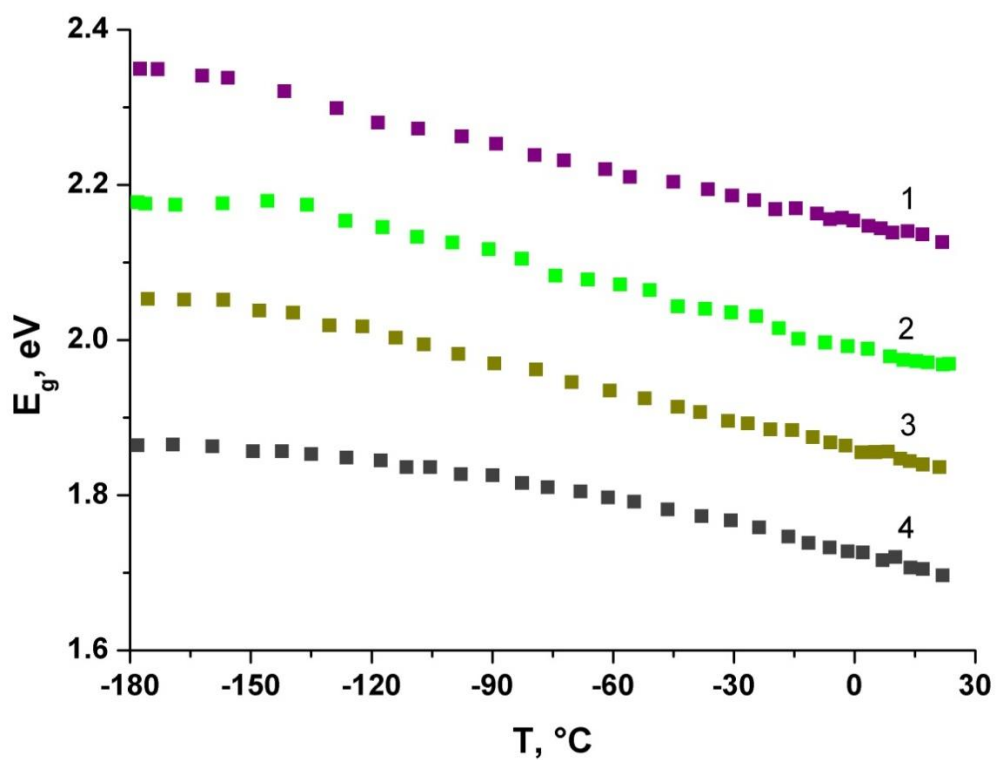


Рис. 36. Температурные зависимости ШЗЗ для **C3** (1), **C9** (2), **C21** (3) и **C4** (4)

**Таблица 14.** ШЗЗ и  $TCE_g$  для иодовисмутатов **C2-C21**

<b>Комплекс</b>	<b>ШЗЗ при комнатной температуре, эВ</b>	<b><math>TCE_g</math>, мЭв/°С</b>
<b>C2</b>	1.78	-1.5*
<b>C3</b>	2.13	-1.2
<b>C4</b>	1.70	-1.2*
<b>C5</b>	2.11	-1.2
<b>C6</b>	1.85	-1.2*
<b>C7</b>	2.06	-1.1
<b>C8</b>	1.89	-1.6
<b>C9</b>	1.97	-1.3
<b>C10</b>	2.02	-1.3
<b>C11</b>	1.98	-1.4
<b>C12</b>	1.94	-1.2
<b>C13</b>	2.09	-1.1
<b>C14</b>	2.15	-1.2
<b>C15</b>	2.11	-1.1
<b>C16</b>	2.07	-1.4
<b>C17</b>	2.12	-1.3
<b>C18</b>	2.09	-1.4
<b>C19</b>	1.82	-1.3
<b>C20</b>	1.79	-1.6
<b>C21</b>	1.84	-1.2

\*для линейных участков зависимостей

Полученные данные позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, для комплексов с катионами, не содержащими хромофорные группы (такими являются **C2-C21**), их влияние на термохромизм незначительно либо отсутствует вовсе. Гипотеза, выдвинутая авторами [197], либо применима только для изученных ими соединений, содержащих бисимидазолиевые катионы, либо ошибочна. Во-вторых, ключевым фактором, влияющим на оптические свойства, является соотношение

I/Vi, а не структурный тип – ср. напр. ШЗЗ для **C6**, **C8** и **C21** ( $I/Vi = 3.5$ , однако анионы имеют различное строение). В-третьих, по всей видимости, термохромное поведение иодовисмутатов подчиняется общим закономерностям, которыми описывается поведение полупроводников вообще [201–203].

### 3.1.7. Бромотеллулаты

Как упоминается в разделе 3.2.5 (см. ниже), значительная часть экспериментов, направленных на получение полибромидных производных бромотеллулатов, не привела к желаемым результатам. РСА, выполненный для образующихся кристаллов, показал, что во всех таких случаях продуктами реакции являются соединения, содержащие мооядерные бромотеллулатные комплексы типа  $\text{cation}_x[\text{TeBr}_6]_y$ . Дополнительные эксперименты в отсутствие  $\text{Br}_2$  для катионов, с которыми были выделены полибромид-бромотеллулаты, позволили получить дополнительные данные. В общей сложности нами было определено 18 кристаллических структур гексабромотеллулатов(IV) (таблица 15) [204]

В некоторых случаях (таблица 15) РСА был выполнен для образующихся сольватов, которые, однако, являются неустойчивыми, что подтверждается данными ЭА (при выдерживании образцов на воздухе происходит постепенная потеря  $\text{H}_2\text{O}$ ; итоговые данные соответствуют безводным фазам) и РФА (изначально – смесь фаз, постепенное уменьшение доли сольвата). Октаэдр  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  претерпевает большее или меньшее искажение в различных структурах (расстояния Te-Br приведены в таблице X). В одном из случаев (**E18**) катион MeVMAP подвергается бромированию в процессе синтеза, в результате чего нами была выделена соль с катионом 1-Me-3,5-Br-4-(NMe<sub>2</sub>)Py<sup>+</sup> (данное поведение является типичным для аминопиридинов [205–207]).

Несмотря на то, что в литературе описано достаточно большое число подобных комплексов, систематическое изучение их термической стабильности ранее не описывалось. Нами был проведен ТГА для нескольких серий. Вопреки ожиданиям,

изучение уже первой из них (9 образцов) показало значительные отличия поведения для различных комплексов, которые могут быть разделены на несколько групп. Так, представители первой (**E1**, **E2**) не претерпевают изменений до  $\approx 160^\circ\text{C}$  (Рис. 37), при более высоких температурах для обоих соединений наблюдаются эндо-эффекты (174 и  $158^\circ\text{C}$ , соответственно), по-видимому, отвечающие плавлению (сопутствующая потеря массы отсутствует или пренебрежимо мала).

**Таблица 15.** Длины связей Te-Br в бромотеллуратах(IV) **E1-E18**

Комплекс	Катион	Te-Br, Å	Примечания
<b>E1</b>	2-MePyH <sup>+</sup>	2.694-2.714	·H <sub>2</sub> O
<b>E2</b>	3-MePyH <sup>+</sup>	2.621-2.775	·1.3H <sub>2</sub> O
<b>E3</b>	4-MePyH <sup>+</sup>	2.691-2.712	
<b>E4</b>	1-EtPy <sup>+</sup>	2.696-2.701	
<b>E5</b>	2-ClPyH <sup>+</sup>		
<b>E6</b>	2-BrPyH <sup>+</sup>	2.695-2.703	
<b>E7</b>	2-IPyH <sup>+</sup>	2.703-2.707	
<b>E8</b>	3-ClPyH <sup>+</sup>	2.690-2.705	·2H <sub>2</sub> O
<b>E9</b>	3-BrPyH <sup>+</sup>	2.648-2.703	·2H <sub>2</sub> O
<b>E10</b>	3-IPyH <sup>+</sup>	2.652-2.741	·2H <sub>2</sub> O
<b>E11</b>	1,2-MePy <sup>+</sup>	2.648-2.737	·0.25H <sub>2</sub> O
<b>E12</b>	1,3-MePy <sup>+</sup>	2.652-2.741	
<b>E13</b>	1,4-MePy <sup>+</sup>	2.695-2.709	
<b>E14</b>	2-Br-5-MePyH <sup>+</sup>	2.703-2.707	·2H <sub>2</sub> O
<b>E15</b>	3,5-ClPyH <sup>+</sup>	2.690-2.705	·2H <sub>2</sub> O
<b>E16</b>	2,6-MePyH <sup>+</sup>	2.677-2.697	
<b>E17</b>	2,4,6-MePyH <sup>+</sup>	2.687-2.697	
<b>E18</b>	1-Me-3,5-Br-4-(NMe <sub>2</sub> )Py <sup>+</sup>	2.692-2.702	

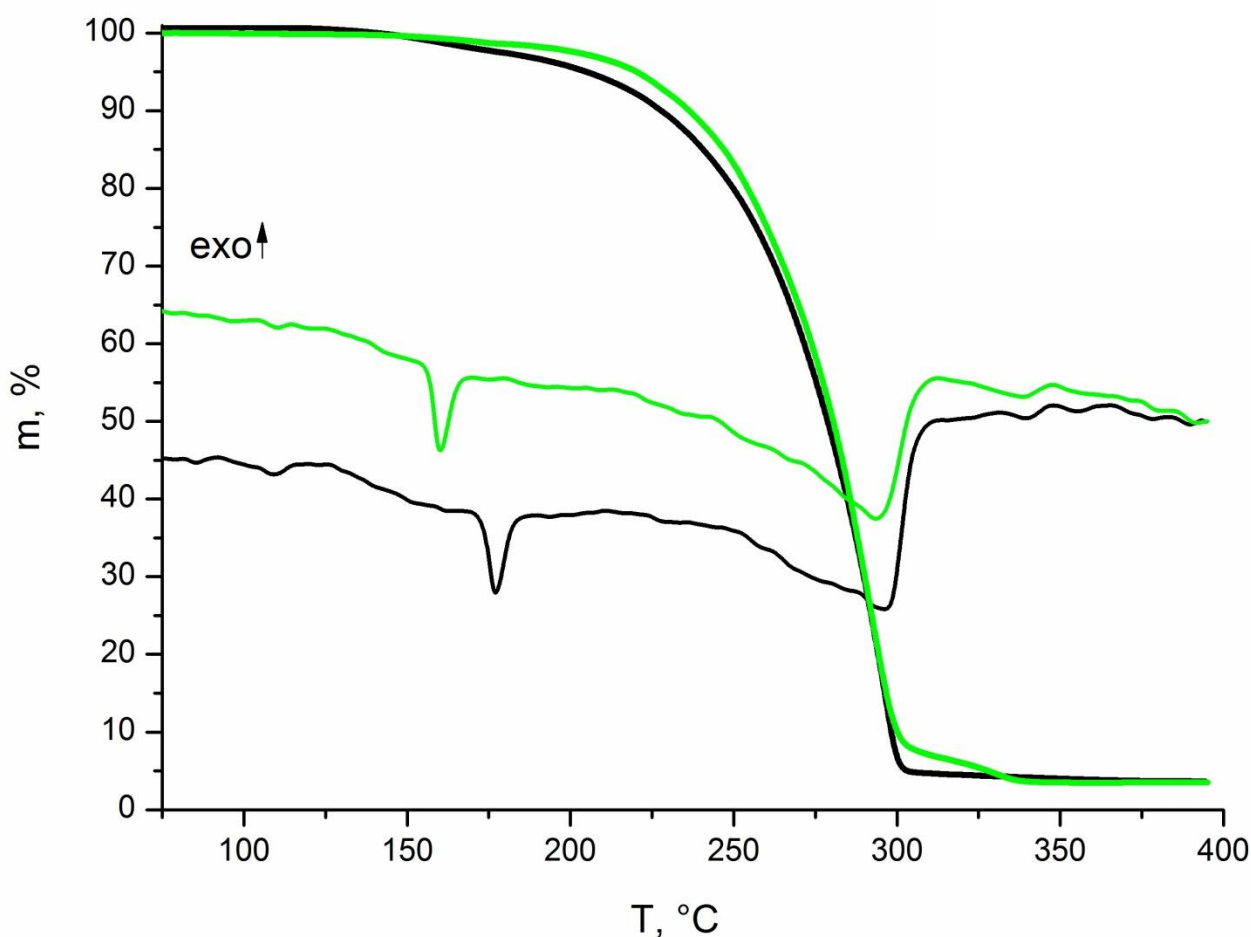
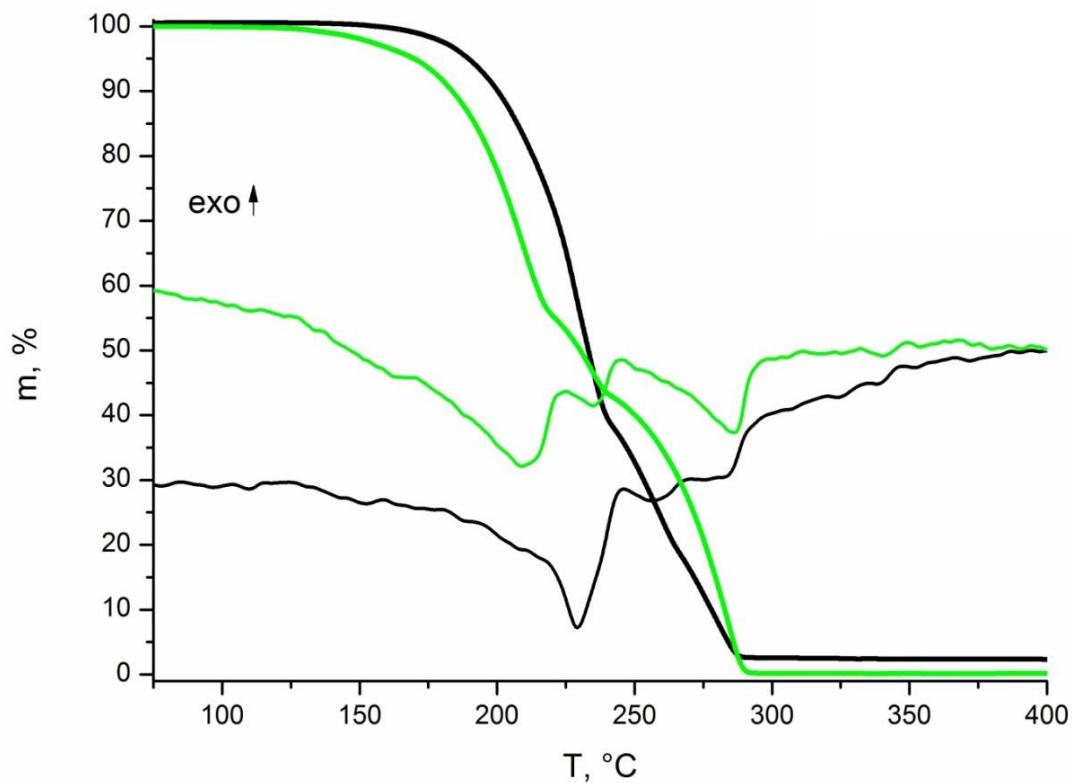


Рис. 37. Кривые ТГ и ДТА для **E1** (черный) и **E2** (зеленый)

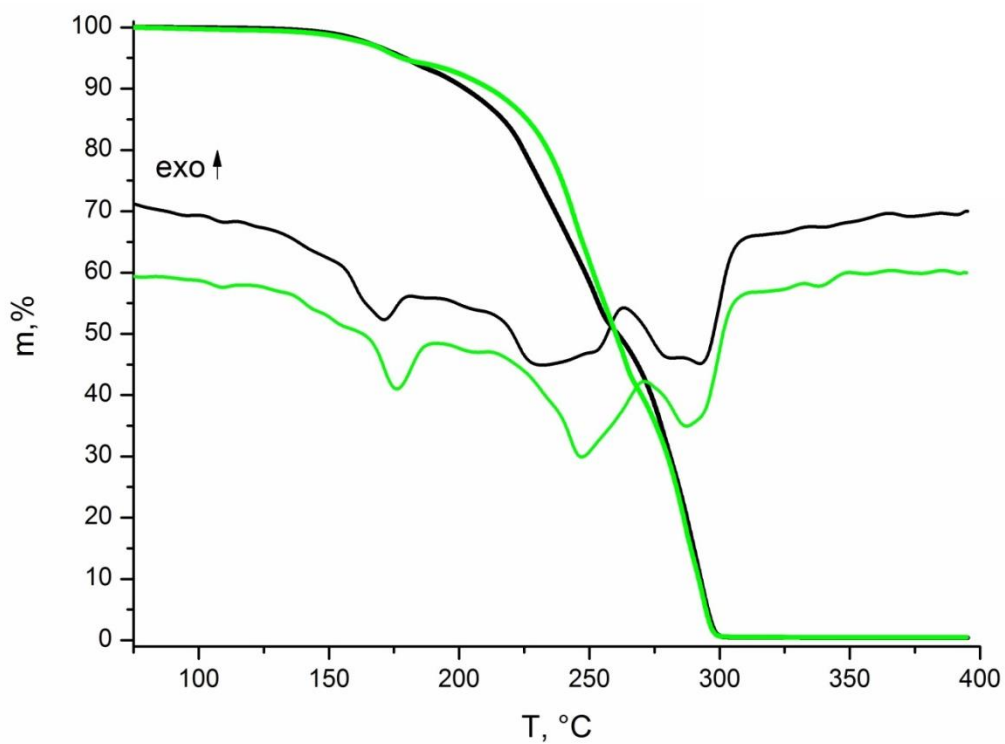
В случаях **E7** и **E6** (Рис. 38) разложение происходит в три трудноразделимых этапа (150-290 и 120-290°C), каждый из которых сопровождается эндо-эффектами. Схожая картина наблюдается для **E8** и **E9** (Рис. 39). Для **E3**, **E16** и **E17** данные этапы могут быть выделены более четко, они принадлежат интервалам 200-300 (**E16**, **E17**) и 300-375°C (**E3**), соответственно (Рис. 40). На кривой ДТА **E3** присутствует эндо-эффект при 141°C (Рис. 40), который соответствует плавлению либо (менее вероятно) фазовому переходу. Наконец, последняя группа – **E4**, **E12** и **E13** – отличается сравнительно высокой устойчивостью: трехступенчатый распад протекает в диапазонах 270-400, 260-360 и 240-400°C, соответственно (Рис. 41). Необычный эндо-эффект, присутствующий на кривой ДТА **E4**, наиболее вероятно, соответствует твердотельному фазовому переходу. В пользу этого предположения говорят результаты дополнительного эксперимента: при охлаждении



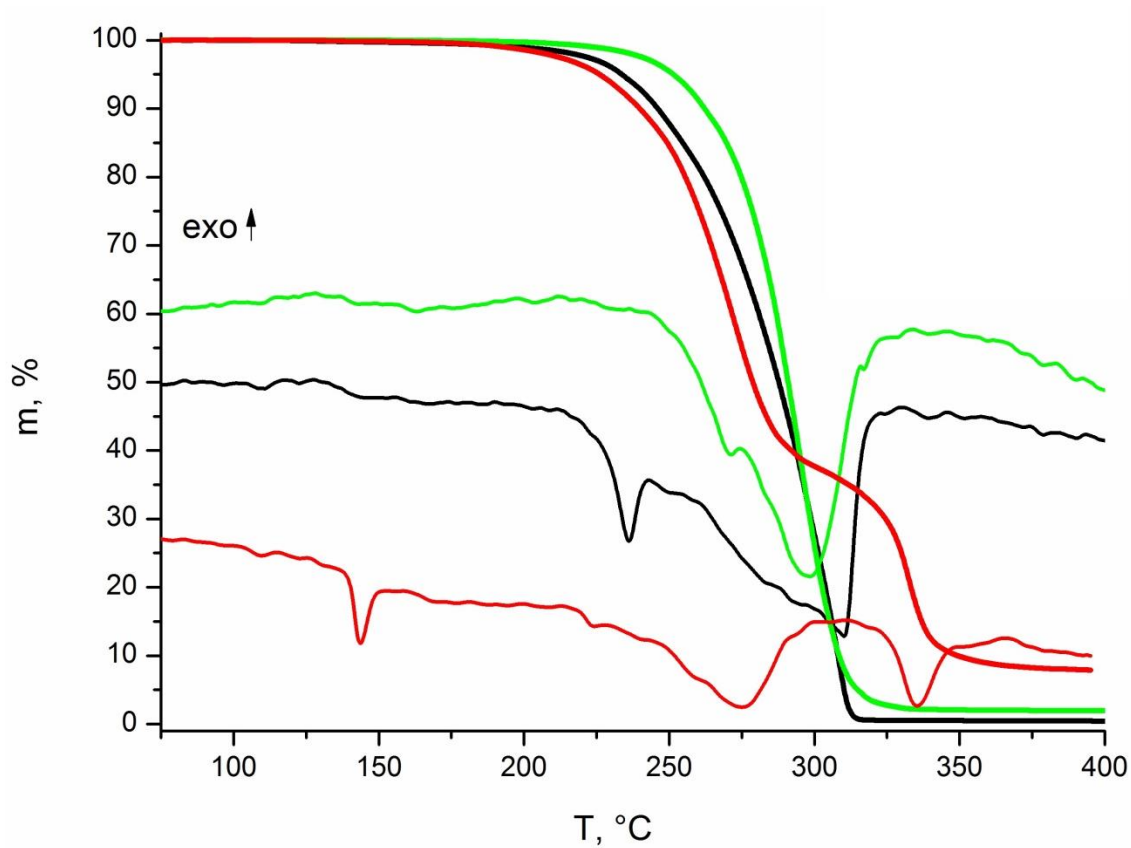
предварительно нагретого до 200°C образца **E4** наблюдается соответствующий экзо-эффект, в то время как кристаллы сохраняли свою форму.



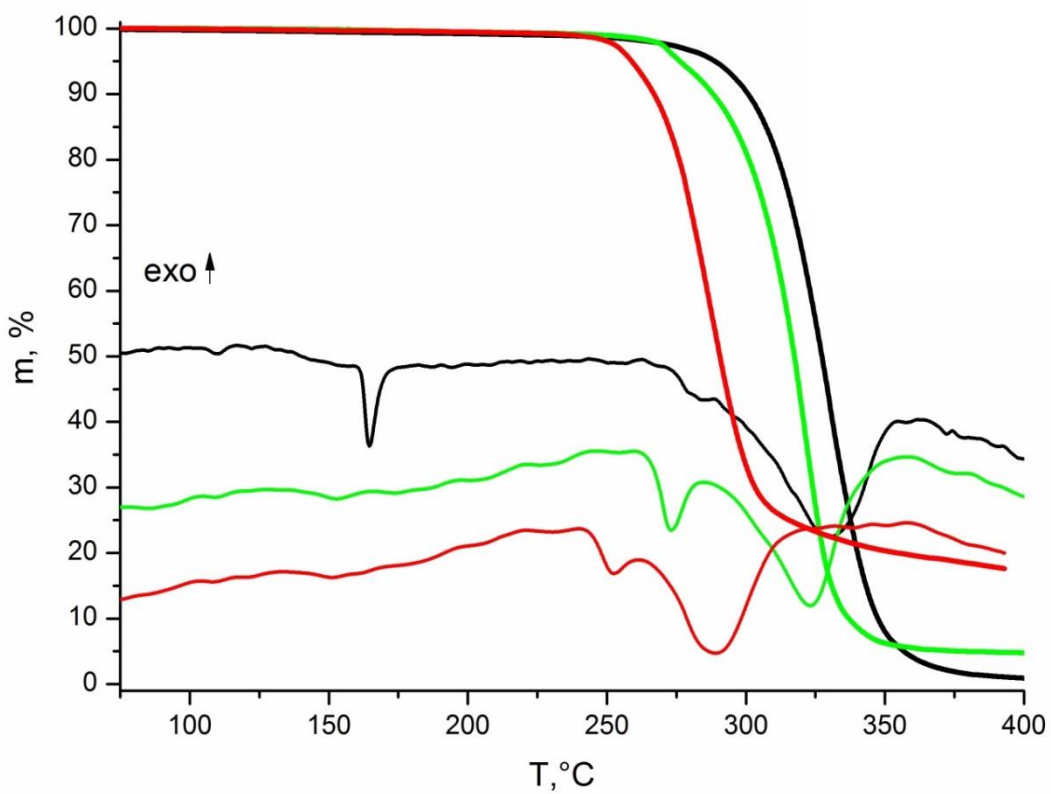
**Рис. 38.** Кривые ТГ и ДТА для **E7** (черный) и **E6** (зеленый)



**Рис. 39.** Кривые ТГ и ДТА для **E8** (черный) и **E9** (зеленый)



**Рис. 40.** Кривые ТГ и ДТА для **E3** (красный), **E16** (черный) и **E17** (зеленый)



**Рис. 41.** Кривые ТГ и ДТА для **E4** (черный), **E12** (зеленый) и **E13** (красный)

Можно отметить, что соединения, содержащие катионы – N-протонированные замещенные пиридины, демонстрируют меньшую термическую стабильность в сравнении с комплексами с квантернизованными аминами. Это в целом ожидаемо и объясняется тем, что депротонирование в данных случаях требует значительно меньше энергии, чем элиминирование алкильных групп; более того, наблюдается корреляция между основностью соответствующего пиридина [208] и стабильностью. Во всех случаях распад сопровождается полной потерей массы, что также в целом ожидаемо (образуются только летучие продукты).

### 3.1.8. Термохромные свойства бромотеллуратов(IV)

Как упоминалось выше (см. 3.1.6), работы, посвященные термохромизму иодовисмутатов(III), отличаются рядом существенных методологических недостатков. Для бромотеллуратов(IV) ситуация отличается: термохромные свойства соединений данного класса на протяжении последних лет изучались группой под руководством А.Г. Мирочника.<sup>9</sup> Несмотря на скромный уровень журналов, в которых были опубликованы статьи данного коллектива, по значимости они однозначно превосходят исследования, описанные в разделе 3.1.6, по следующим причинам: 1) авторами была изучена *серия* структурно родственных хлоро- и бромотеллуратных комплексов, 2) предлагается объяснение наблюдаемому явлению с точки зрения электронного строения. Заслуживает сожаления тот факт, что эти работы остались практически незамеченными (крайне низкое число цитирований). К их недостаткам следует отнести следующее: 1) полученные данные представлены порознь – статьи, в которой было бы представлено обобщение, найти не удалось, 2) измерения спектров диффузного отражения проводились при двух значениях температур, что, как сказано выше (3.1.6), не позволяет установить зависимость оптических свойств от температуры.

---

<sup>9</sup> Институт химии ДВО РАН

Для изучения термохромных свойств бромотеллуратов(IV) нами был применен тот же подход, что и для иодовисмутатов (3.1.6). Измерения проводились для серии из 16 комплексов (**E1-E12**, **E14-E17**) [209]. При комнатной температуре спектры диффузного отражения всех образцов имеют схожий вид (Рис. 42). Рассчитанные величины ШЗЗ находятся в диапазоне 2.08-2.19 эВ (в среднем – 2.15 эВ). Интересно, что для большинства соединений наблюдается зависимость между ШЗЗ и числом заместителей в пиридиновом катионе – 2.08-2.15 для моно-, 2.16-2.19 для ди- и 2.19 для тризамещенных производных, соответственно (Таблица 16); исключениями являются только **E11** (2.10 эВ) и **E9** (2.17 эВ).

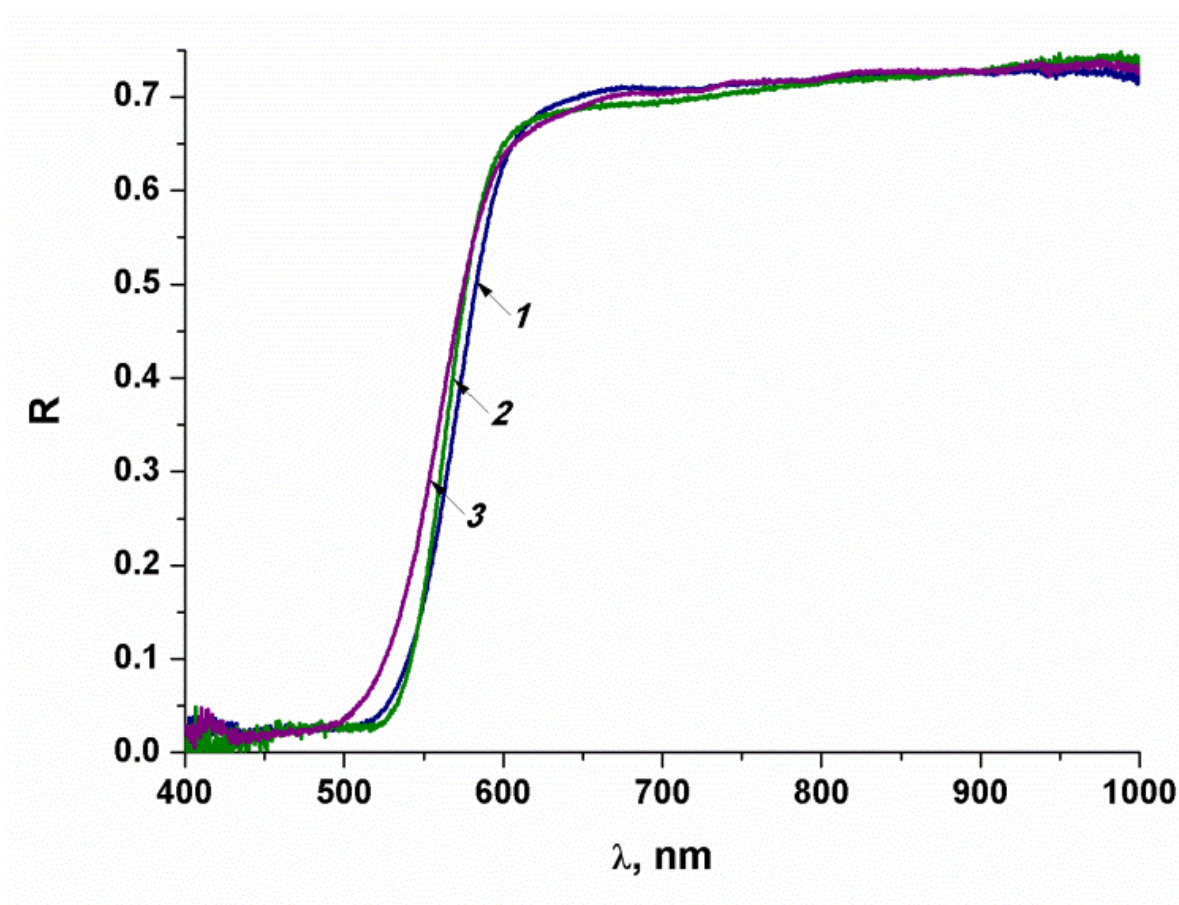


Рис. 42. Спектры диффузного отражения **E2** (1), **E12** (2) и **E17** (3)

При охлаждении все образцы изменяют окраску с оранжевой на лимонно-желтую (Рис. 43). Данный переход является обратимым. В спектрах для всех образцов наблюдается сдвиг края поглощения (Рис. 44) в область более низких

длин волн («синий сдвиг»), что соответствует уширению ШЗЗ. Данное поведение типично для полупроводников. [210]



Рис. 43. Образец E1 при комнатной температуре (слева) и непосредственно после выдерживания в жидком азоте (справа)

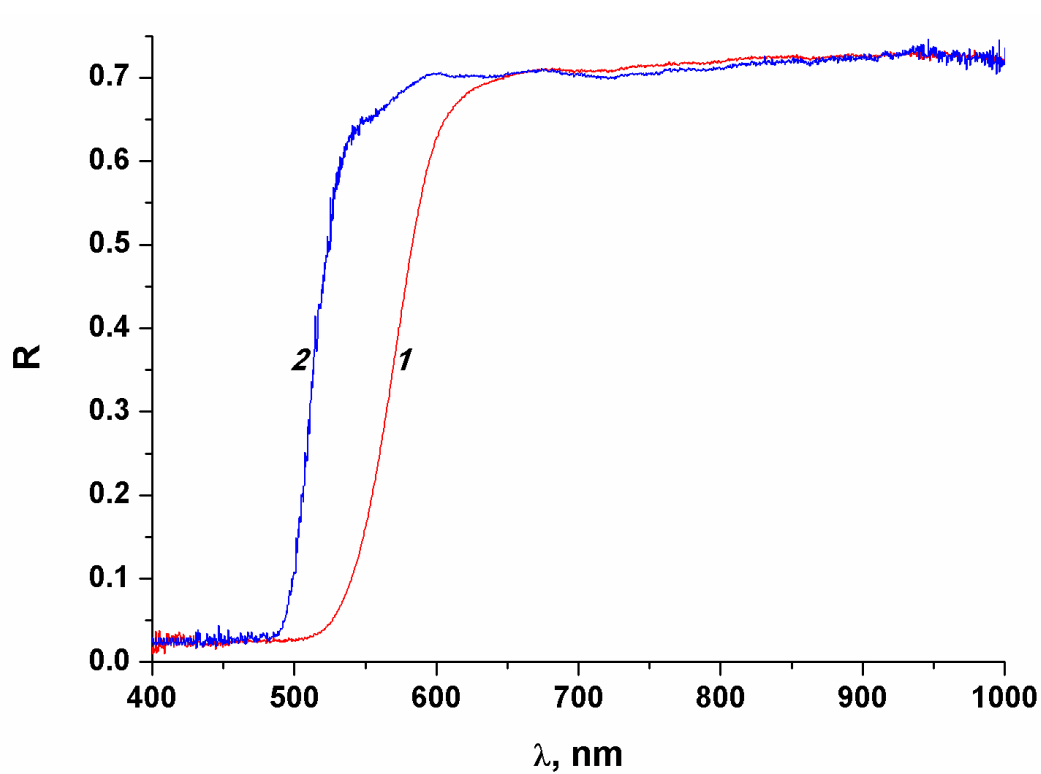


Рис. 44. Спектры диффузного отражения E2 при комнатной температуре (1) и при -178°C (2)

Почти во всех случаях температурные зависимости ШЗЗ являются линейными<sup>10</sup> (см. напр. рис. 45), причем в изученном диапазоне Т плато не достигается. Исключением является лишь **E7** (Рис. 46) – в отличие от остальных комплексов, в данном случае наблюдается выход на плато ШЗЗ при  $T \approx -125^\circ\text{C}$ . Причина этой аномалии неясна, однако можно предположить, что это связано с наличием галогенной связи ( $3.576 \text{ \AA}$ ) между катионами  $2\text{-IPyH}^+$  и анионами  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  в данной структуре – как отмечалось нами выше (3.1.4), данный вид супрамолекулярных взаимодействий может оказывать влияние на оптические свойства.

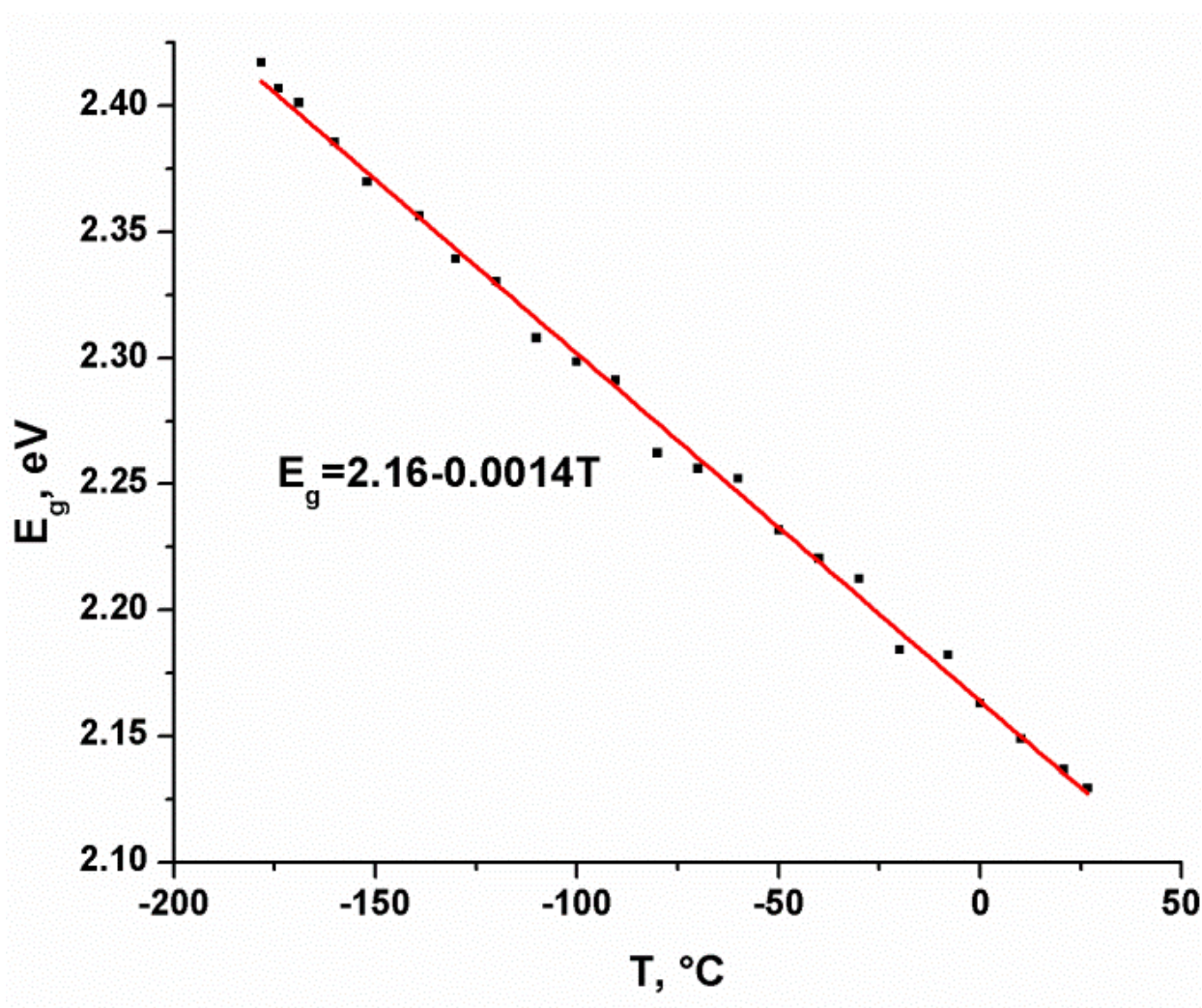


Рис. 45. Температурная зависимость ШЗЗ ( $E_g$ ) для **E2**

<sup>10</sup> Данная работа выполнялась совместно с В.Р. Шаяповым (ИНХ СО РАН)

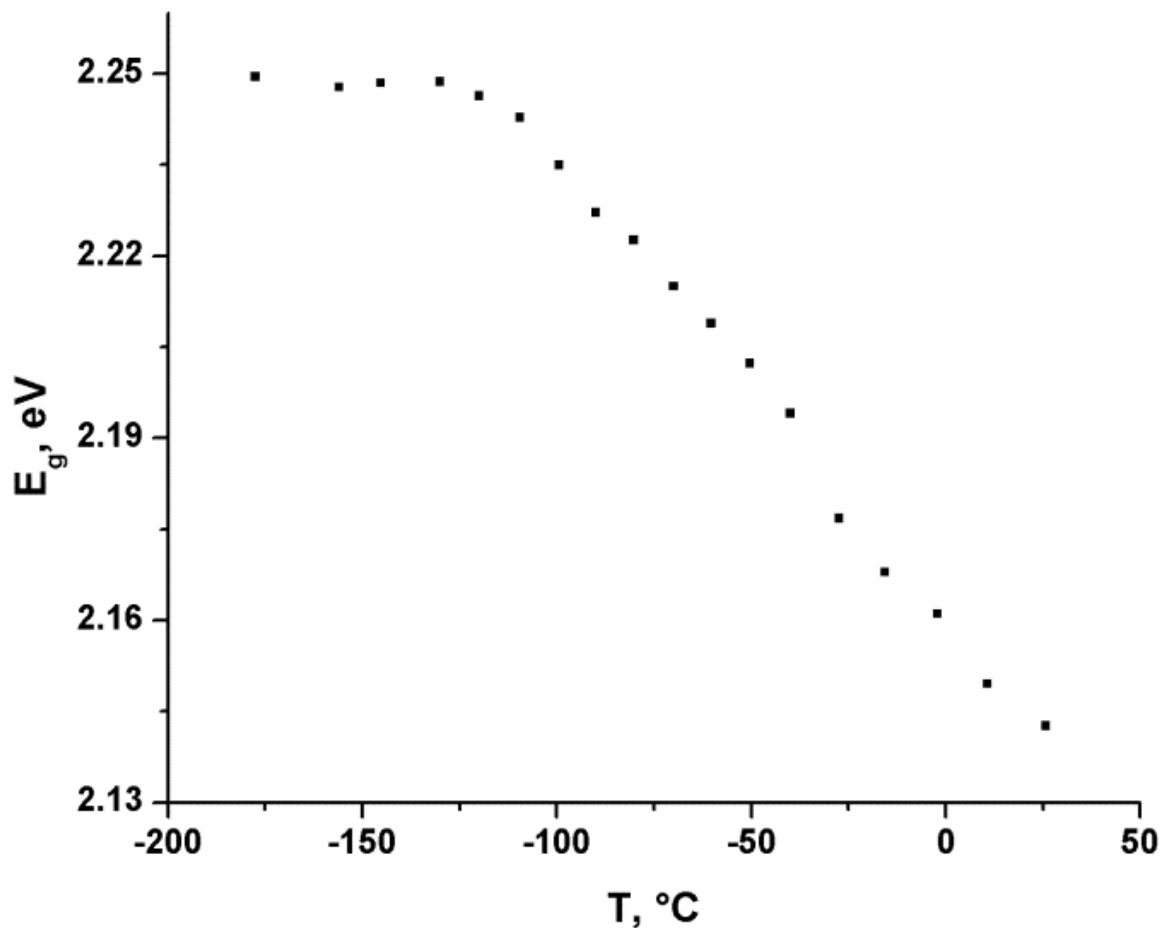


Рис. 46. Температурная зависимость ШЗЗ ( $E_g$ ) для E7

Для всех образцов температурная зависимость ШЗЗ может быть описана уравнением [211]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma\Theta}{2} \left[ \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4} - 1 \right]$$

где  $E_g(0)$  и  $\gamma$  – константы,  $\Theta$  – фононная температура. Данное уравнение описывает термически индуцированные изменения ШЗЗ для случая преобладающих электрон-фононных взаимодействий с учетом фононной дисперсии. Общим свойством таких зависимостей является их линейность при сравнительно высоких температурах [211]. Поскольку для рассмотренной серии зависимости также являются линейными, целесообразно использование коэффициента  $TSE_g$

(температурный коэффициент для ШЗЗ – чем он выше, тем сильнее выражен термохромизм). Величины  $TCE_g$  приведены в таблице 16; можно отметить, что почти для всех образцов (кроме **E7**) они близки: -1.0 – (-1.6) (в среднем -1.25).

**Таблица 16.** ШЗЗ при комнатной температуре и  $TCE_g$  для бромотеллуридов(IV)

Комплекс	ШЗЗ при комнатной температуре	$TCE_g$ , мэВ/°С
<b>E1</b>	2.13	-1.1
<b>E2</b>	2.13	-1.4
<b>E3</b>	2.13	-1.3
<b>E4</b>	2.08	-1.5
<b>E5</b>	2.15	-1.3
<b>E6</b>	2.11	-1.6
<b>E7</b>	2.14	-0.8
<b>E8</b>	2.14	-1.4
<b>E9</b>	2.17	-1.2
<b>E10</b>	2.14	-1.0
<b>E11</b>	2.10	-1.3
<b>E12</b>	2.17	-1.2
<b>E14</b>	2.17	-1.0
<b>E15</b>	2.18	-1.2
<b>E16</b>	2.19	-1.2
<b>E17</b>	2.19	-1.0

Таким образом, можно отметить следующее. В диапазоне температур, достижимых при охлаждении жидким азотом, для большинства бромотеллуридов плато ШЗЗ не достигается, как и в случае иодовисмутатов с анионами малой ядерности (см. 3.1.6). Температурные коэффициенты для ШЗЗ соединений этих двух классов при этом находятся в очень близких диапазонах, что позволяет предположить сходство термохромного поведения ГМ 15-16 групп вообще.



## 3.2. Полигалоген-галогенометаллаты

### 3.2.1. Полибромид-бромовисмутаты Bi(III)

Следует отметить, что получение нами первого представителя этого класса соединений было счастливой случайностью, предопределившей дальнейшие работы в данном направлении. Изначальный эксперимент принадлежал серии **B**; его целью была характеристика бромовисмутатного комплекса, образующегося в присутствии  $1\text{-MePy}^+$ . В результате был получен одномерный полимерный бромовисмутат  $(1\text{-MePy})\{\text{[BiBr}_4]\}$  (**BA2**), описанный выше (см. 3.1.2).

После отбора вещества для характеристики различными физико-химическими методами образец, состоящий из осадка **BA2** и маточного раствора (2M HBr), был оставлен на свету. По истечении нескольких недель нами было обнаружено, что изначально бесцветный раствор приобрел светло-оранжевую окраску и запах, характерный для  $\text{Br}_2$ , что позволило предположить частичное фотоиндуцированное окисление HBr в присутствии  $1\text{-MePy}^+$ .

Одновременно с этим, бледно-желтые кристаллы **BA2** изменили цвет и форму, превратившись в темно-оранжевые, хорошо ограненные призматические кристаллы (**F1**), пригодные для PCA. В структуре вновь полученного соединения присутствуют биядерные анионные фрагменты  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  (как отмечалось выше, данный тип является весьма распространенным для галогенвисмутатов(III)). Основной особенностью, однако, является присутствие в структуре фрагментов  $\{\text{Br}_2\}$ , которые располагаются между анионами  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$ , образуя зигзагообразные одномерные цепочки. Расстояния между терминальными бромидными лигандами  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и атомами Br дибром-фрагмента составляют 3.224-3.384 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух Br (3.66 Å) [95]. Основываясь на этом и по аналогии с описанными ранее родственными полибромидсодержащими комплексами Cu [212], нами было сделано предположение о наличии специфических супрамолекулярных контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ . Связь Br-Br в  $\{\text{Br}_2\}$  несколько удлинена в сравнении с таковой в кристаллическом  $\text{Br}_2$  (2.341 Å и 2.27 Å [213], соответственно). Фрагмент  $\{\text{Br}_2\}$  разупорядочен по 2

позициям (занятость 0,5:0,5). Строение анион-полибромидной части **F1** показано на рис. 47. [29]

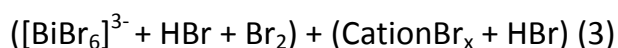
Исходя из полученных данных, нами были сделаны следующие предположения:

-данный пример, вероятно, не является уникальным – аналогичные по своей природе соединения могут быть получены с использованием в синтезе солей иных катионов,

-по аналогии с галогенометаллатами, природа катиона, используемого в синтезе, вероятнее всего, является ключевым фактором, определяющим структуру образующегося соединения либо соединений,

-нет необходимости в генерировании  $\text{Br}_2$  в растворе химическими, в частности, фотохимическими методами – раствор  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$  может быть использован в качестве реагента.

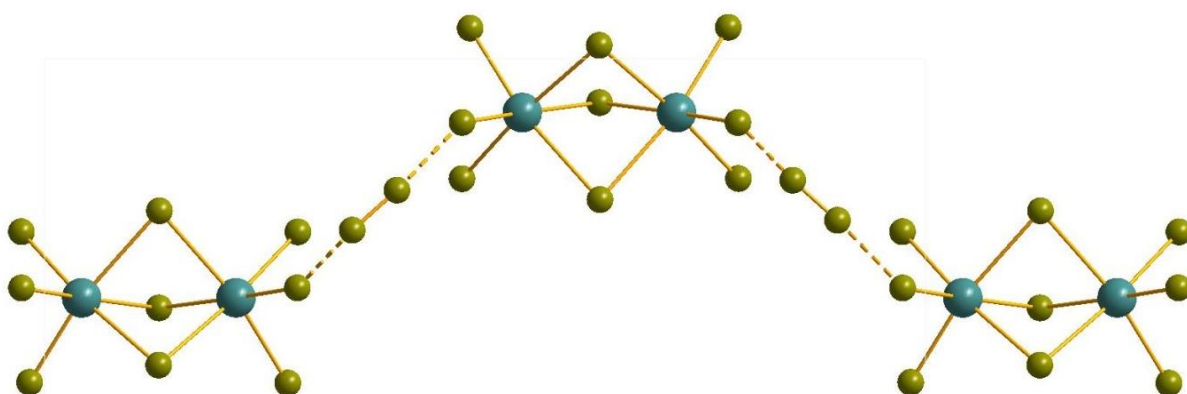
Основываясь на этом, нами была разработана общая схема эксперимента:



где cation = органический катион. Как и в случае описанных ранее экспериментов, направленных на получение галогенометаллатов, при выборе катионов-прекурсоров были использованы следующие критерии: а) доступность, б) легкость модифицирования с возможностью получения структурно родственных производных. Исходя из этого, основная часть опытов проводилась с использованием производных пиридина, хинолина, изохинолина и алкиламмонийных солей. Для каждого из катионов проводилась серия экспериментов с варьированием нескольких параметров (концентрации и соотношения реагентов и объемы растворителей); в экспериментальной части приведены максимально оптимизированные условия.

**Строение и классификация полибромид-бромовисмутатов (ПББВ)(III).** В случае cation =  $\text{PyH}^+$  [214], 4- $\text{MePyH}^+$  [215] и  $\text{TEA}^+$  [216] были получены соединения с

общей формулой  $(\text{cation})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$  (**F2**, **F3** и **F4**), строение полибромид-анионной части которых схоже с описанным выше для **F1** (Рис. 47) и может быть отнесено к *типу I* (по порядку получения). Во всех случаях фрагмент  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  не претерпевает искажений в сравнении с соответствующими бромовисмутатами. В структуре **F2** фрагмент  $\{\text{Br}_2\}$  не разупорядочен, в то время как в **F3** и **F4** наблюдается разупорядочение (занятость 0,5:0,5 и 0,8:0,2, соответственно). Некоторые геометрические параметры полибромид-анионной части **F1-F4** приведены в табл. 17; можно отметить, что длины связей Br-Br в  $\{\text{Br}_2\}$  практически идентичны, в то время как расстояния, характеризующие контакты между терминальными бромидными лигандами и  $\{\text{Br}_2\}$  могут варьироваться в весьма широком диапазоне; наиболее короткие контакты наблюдаются в случае **F3** (2.933 Å). Фрагмент  $\text{Br}_{\text{term}}-\text{Br}_{\text{Br}_2}-\text{Br}_{\text{Br}_2}$  имеет искаженное линейное строение.

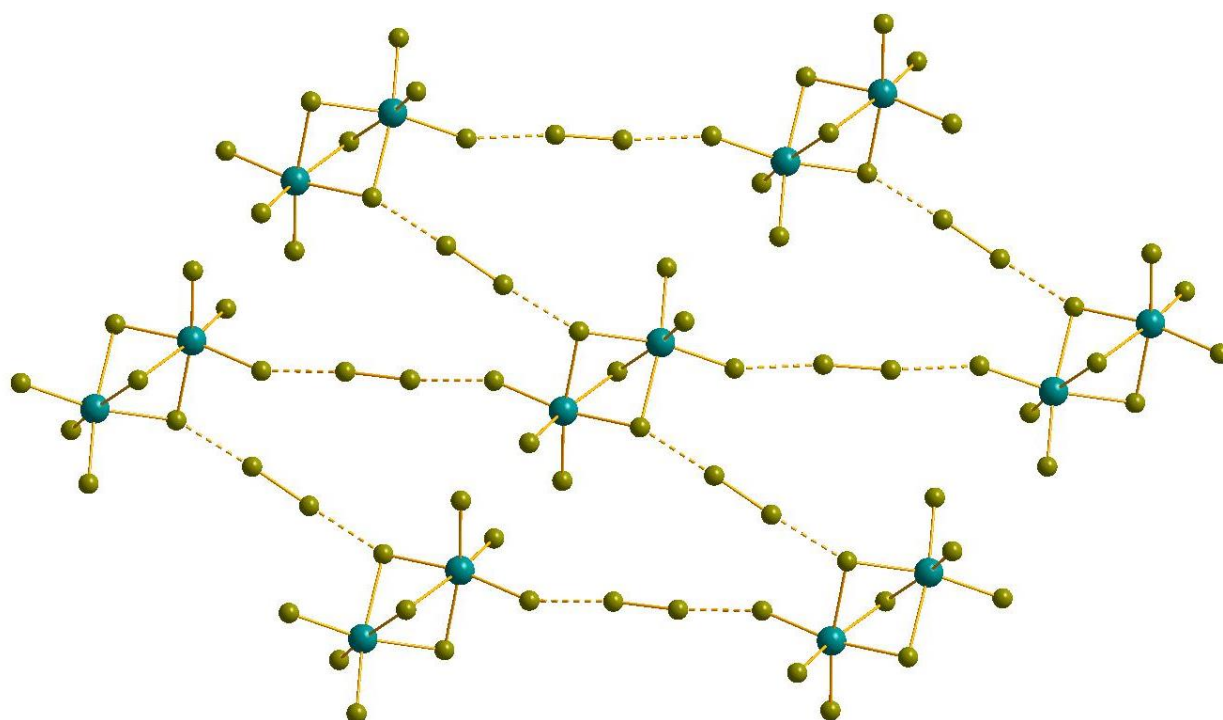


**Рис. 47.** Строение анион-полибромидной структуры типа I. Здесь и далее в данном разделе: Bi бирюзовый, Br оливковый, взаимодействия  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  показаны пунктиром

**Таблица 17.** Основные геометрические параметры полибромид-анионной части структур **F1-F4**

Соединение	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>
Br-Br ( $\text{Br}_2$ ), Å	2.341	2.319	2.317-2.322	2.321-2.331
$\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ , Å	3.224-3.384	3.137	2.933-3.191	3.205-3.422
$\text{Br}_{\text{term}}-\text{Br}_{\text{Br}_2}-\text{Br}_{\text{Br}_2}$ , °	170.9-171.0	171.9	168.5-174.7	166.0-168.4

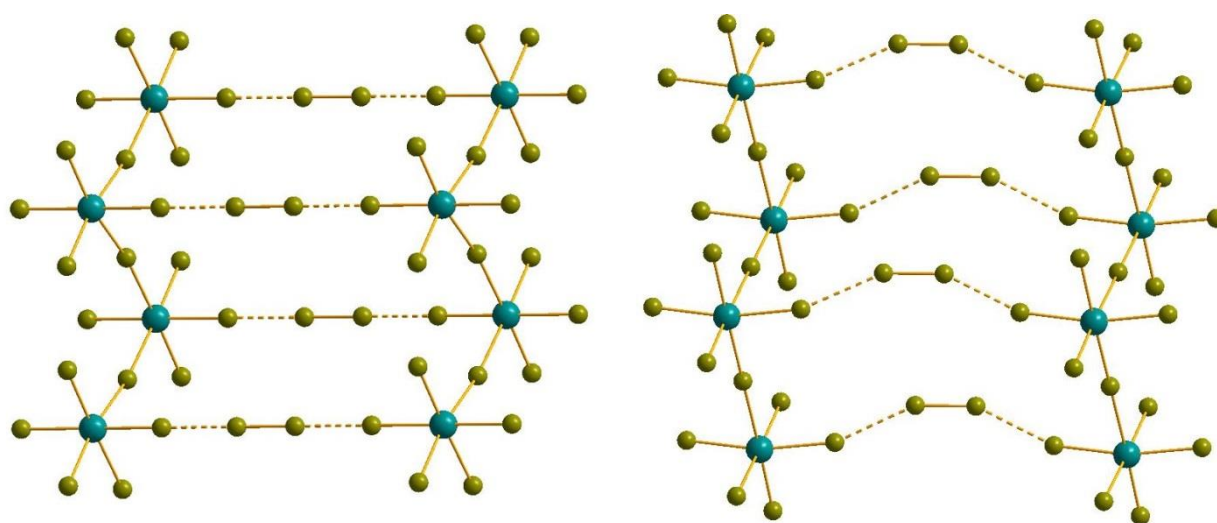
Образующийся в случае  $\text{cation} = 1\text{-EtPy}^+$  комплекс  $(1\text{-EtPy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)_2\}$  (**F5**) является единственным представителем структурного *типа II*. Как и в **F1-F4**, структурообразующим бромовисмутат-анионом является  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ , однако в данном случае каждый биядерный фрагмент взаимодействует с четырьмя единицами  $\{\text{Br}_2\}$ ; при этом в образовании контактов участвуют не только терминальные, но и  $\mu_2$ -мостиковые бромидные лиганды ( $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2} = 3.113 \text{ \AA}$ ,  $\mu_2\text{-Br} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2} = 3.014 \text{ \AA}$ ). Таким образом, полибромид-анионная часть **F5** имеет «гофрированное» двухмерное слоистое строение (Рис. 48) [215].



**Рис. 48.** Строение анион-полибромидной структуры типа II

В случае  $\text{cation} = \text{H}_2\text{bpe}^{2+}$  (**F6**) [215],  $\text{H}_2\text{bpp}^{2+}$  (**F7**) и  $3\text{-ClPyH}^+$  (**F8**) [217] образуются комплексы *типа III*. В структуре данных комплексов присутствуют одномерные зигзагообразные цепочечные бромовисмутат-анионы  $\{[\text{BiBr}_5]^{2n-}$  (тип А согласно предложенной нами классификации [25]), соединенные фрагментами  $\{\text{Br}_2\}$  через терминальные бромидные лиганды в двухмерные слои. При этом фрагмент  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_2 \cdots \text{Br}_{\text{term}}$  может иметь несколько различное строение. Так, в **F6** (Рис. 49, слева) расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$  составляют  $3.069 \text{ \AA}$ , а угол  $\text{Br}_{\text{term}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2}$  лишь незначительно отличается от развернутого ( $179.0^\circ$ ), в то время как в **F7** –

3.087-3.232 Å и 162.2-166.9°, соответственно. В случае **F8** отличия являются еще более значимыми: расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$  еще более увеличены (3.330 Å),  $\text{Br}_{\text{term}} - \text{Br}_{\text{Br}_2} - \text{Br}_{\text{Br}_2} = 155.6^\circ$ ; фрагмент  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_2 \cdots \text{Br}_{\text{term}}$  имеет форму равнобедренной трапеции (Рис. 49, справа). Таким образом, можно говорить о большем или меньшем искажении структуры, которому сопутствует незначительное изменение длины связи Br-Br (2.355, 2.328 и 2.319 Å, соответственно). Интересно, что в **F8**  $\{[\text{BiBr}_5]\}^{2-}$  представляет собой «обычный» тип А, в то время как в **F6** и **F7** его следует рассматривать как «искаженный», поскольку угол  $\text{Bi}1-\mu_2-\text{Br}-\text{Bi}_2$  значительно отклоняется от линейного (см. классификацию в [25])

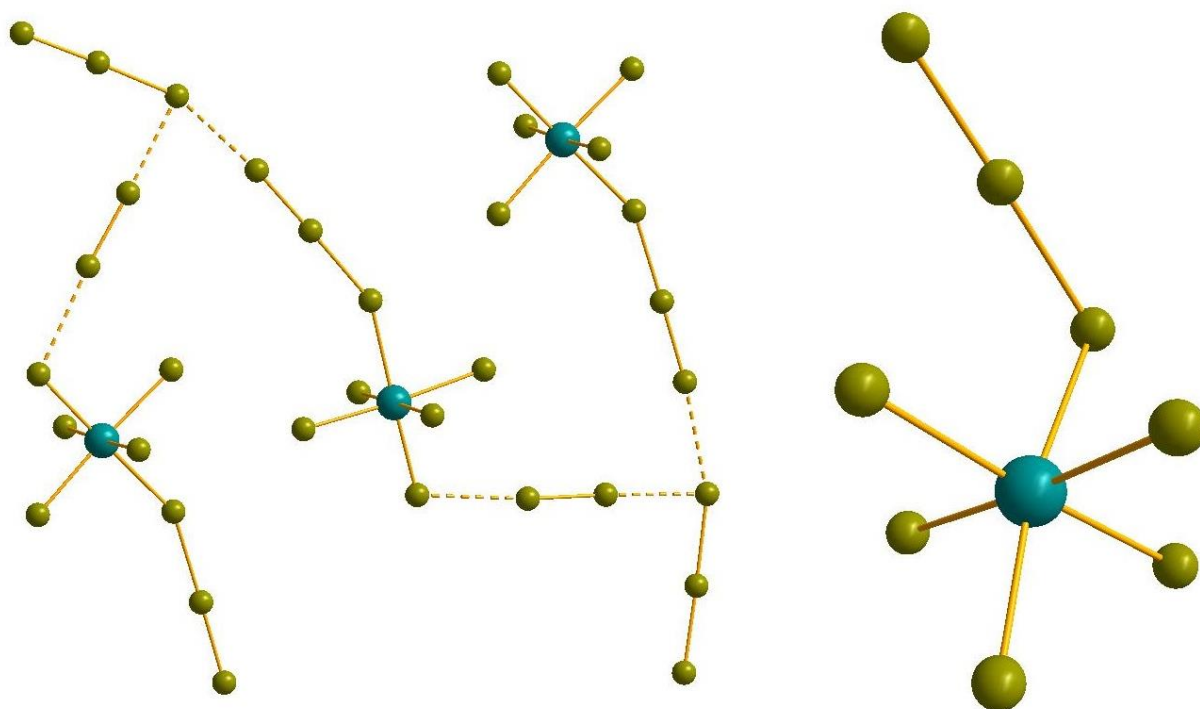


**Рис. 49.** Строение анион-полибромидной структуры типа III в **F6** (слева) и **F8** (справа)

Структурный *тип IV*, найденный в  $(\text{C}_4\text{Py})_2\{[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)](\text{Br}_3)(\text{Br}_2)\}$  (**F9**) [215], весьма необычен с точки зрения химии галогенвисмутатов; он же является наиболее «богатым» бромом – соотношение между формальными фрагментами  $\{\text{Br}_2\}$  и Bi в данном случае достигает 3. В структуре присутствуют мооядерные комплексные анионы, в которых координационная сфера Bi(III) состоит из 5 бромидных ( $\text{Bi}-\text{Br} = 2.751-2.865$  Å) и одного трибромидного лиганда. Связь  $\text{Bi}-\text{Br}_{\text{Br}_3}$  удлинена (3.022 Å); фрагмент  $\text{Br}_3^-$  является асимметричным ( $\text{Br}-\text{Br} = 2.419$  и  $2.749$  Å), что позволяет предположить наличие сравнительного слабого ковалентного связывания. Каждый

из трибромид-лигандов взаимодействует с терминальным атомом Br другого  $\{\text{Br}_3\}^-$  ( $\text{Br}-\text{Br} = 2.486\text{--}2.618 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.284 \text{ \AA}$ ), который, в свою очередь, имеет контакты также с  $\{\text{Br}_2\}$  ( $\text{Br}-\text{Br} = 2.360 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.078 \text{ \AA}$ ). В свою очередь, данный фрагмент  $\{\text{Br}_2\}$  взаимодействует с бромидным лигандом соседнего  $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$  ( $3.362 \text{ \AA}$ ). Таким образом, совокупность контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  ведет к образованию одномерной структуры (Рис. 50, слева). Ее интересной особенностью является то, что все атомы Br (включая и лиганды), соединяющие металлоцентры, образуют плоский T-образный полибромидный фрагмент  $\{\text{Br}_9\}^{3-}$  ( $\text{Br}_3^- + \text{Br}_3^- + \text{Br}_2 + \text{Br}^-$ ), соответствующие торсионные углы равны  $180^\circ$  в пределах погрешности). Другим необычным фактом является то, что угол Bi-Br-Br во фрагменте  $\{\text{Bi}(\text{Br}_3)\}$  ( $152.10^\circ$ ) сильно отличается от искаженного прямого, характерного для подобных трииодидных- и трибромидных гетеролептических комплексов [33.125.218–220].

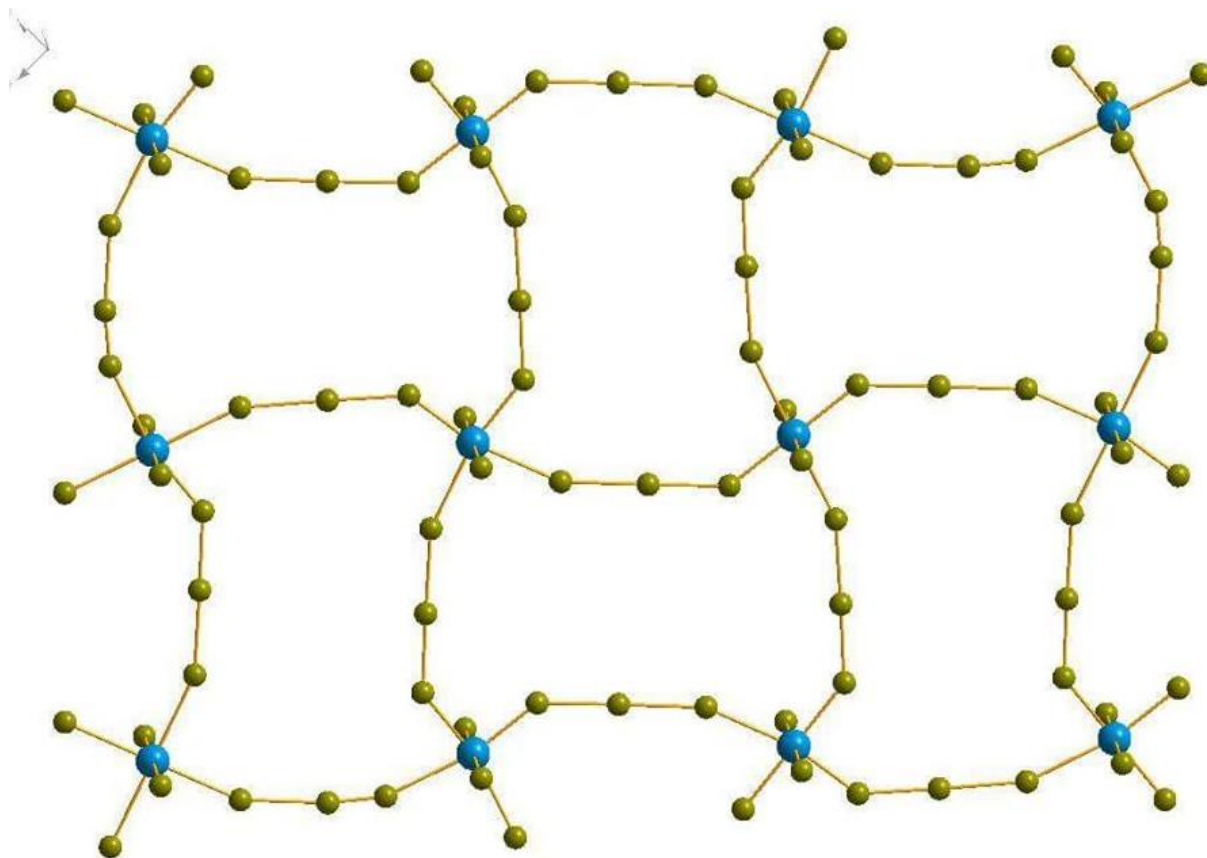
Наиболее простым с точки зрения строения является *тип V*, реализующийся в  $(2,6\text{-MePyH})_3[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]$  (**F10**). Как и в **F9**, висмутсодержащим фрагментом здесь является комплексный анион, содержащий 5 бромидных и 1 трибромидный лиганд, однако в структуре отсутствуют как дополнительные полибромидные фрагменты, так и невалентные контакты между анионами  $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$  (рис. 50, справа). Расстояния  $\text{Bi}-\text{Br}_{\text{term}}$  лежат в диапазоне  $2.693\text{--}2.965 \text{ \AA}$ , при этом наиболее короткая связь соответствует лиганду, находящемуся в *транс*-положении к  $\{\text{Br}_3\}^-$ . Расстояние  $\text{Bi}-\text{Br}_{\text{Br}_3}$  несколько больше ( $3.068 \text{ \AA}$ ); как и в **F9**, трибромидный фрагмент асимметричен, хотя различие длин связей Br-Br выражено в меньшей степени ( $2.431$  и  $2.641 \text{ \AA}$ ). В отличие от **F9**, геометрия фрагмента  $\{\text{Bi}(\text{Br}_3)\}$  более типична для комплексов с тригалогенид-лигандами ( $\text{Bi}-\text{Br}-\text{Br} = 107.9^\circ$ ) [217].



**Рис. 50.** Строение анион-полибромидной структуры типа IV (слева) и аниона  $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$  типа V (справа)

При использовании в качестве прекурсора  $\text{C}_5\text{Py}^{2+}$  были получены темно-оранжевые кристаллы (**F11**), отличающиеся посредственной дифракцией. Тем не менее, нам удалось определить модель структуры полибромид-анионной части. Согласно полученным данным, соединение имеет весьма нетривиальную структуру: координационное окружение каждого из атомов  $\text{Bi(III)}$  состоит из двух аксиальных  $\text{Br}^-$  и четырех экваториальных трибромид-лигандов, которые являются  $\mu_2$ -мостиковыми, в результате чего образуется ковалентно связанный слой (Рис. 51). Помимо этого, в структуре присутствуют разупорядоченные дополнительные полибромидные фрагменты, которые связывают слои посредством контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  через  $\text{Br}^-$  лиганды в трехмерную структуру. Исходя из состава элементарной ячейки, был сделан вывод о том, что данные фрагменты являются нейтральными. К сожалению, разупорядочение в сочетании с высокой симметрией не позволяет достоверно судить об их природе. Серия экспериментов, направленных на получение чистой фазы **F11**, не привела к успеху: хотя ее образование является воспроизводимым эффектом, во всех случаях оно сопровождается осаждением побочных продуктов неясной природы. Это обстоятельство не позволило

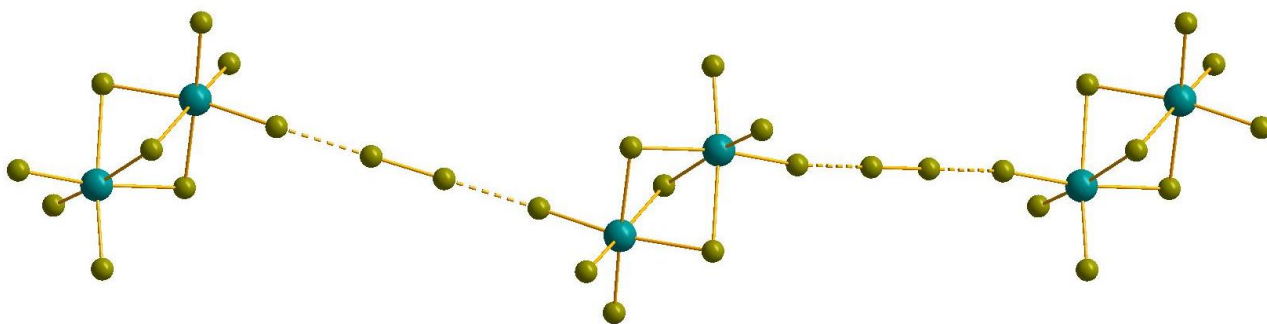
достоверно определить окончательный состав **F11**; тем не менее, поскольку данное соединение является целевым продуктом и его строение отличается от вышеперечисленных, его можно условно отнести к новому *типу VI*.



**Рис. 51.** Строение фрагмента анион-полибромидной структуры типа VI

В случае cation =  $\text{Me}_3\text{NH}^+$  был выделен комплекс **F12** [56], полибромид-анионная часть которого аналогична по составу **F1-F4**. Отличие в строении данного соединения заключается во взаимном расположении фрагментов  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и  $\{\text{Br}_2\}$ : в случае **F1-F4** образуются зигзагообразные цепочки, обусловленные *цис*-ориентацией  $\{\text{Br}_2\}$ , в то время как в **F12** реализуется одномерная линейная структура с *транс*-ориентированными  $\{\text{Br}_2\}$  (Рис. 52). Как и в **F1-F4**, связь Br-Br в  $\{\text{Br}_2\}$  удлинена в сравнении с таковой в кристаллическом  $\text{Br}_2$  (2.316-2.320 Å vs 2.27 Å); расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$  (3.037-3.054 Å) сопоставимы с найденными в **F1-F4** (Табл. 17). Таким образом, **F12** является представителем иного структурного *типа VII*.





**Рис. 52.** Строение фрагмента анион-полибромидной структуры типа VII

Как следует из вышеизложенного, важнейшим фактором, определяющим строение и состав продуктов реакций типа « $[\text{BiBr}_6]^{3-} + \text{HBr} + \text{Br}_2 + (\text{CationBr}_x + \text{HBr})$ », является природа катиона, используемого в синтезе. Нами был проведен расширенный скрининг по данной схеме с использованием солей более чем 80 катионов (серия F) [217]. Каждый из экспериментов, включая «неудачные» (не ведущие к образованию желаемых продуктов), был выполнен не менее 3 раз; уточненное описание с указанием типичных объемов растворителей и загрузок приведено в экспериментальной части. Результаты скрининга обобщены в Таблице 18. Основываясь на полученных данных, можно сделать следующие наблюдения и выводы:

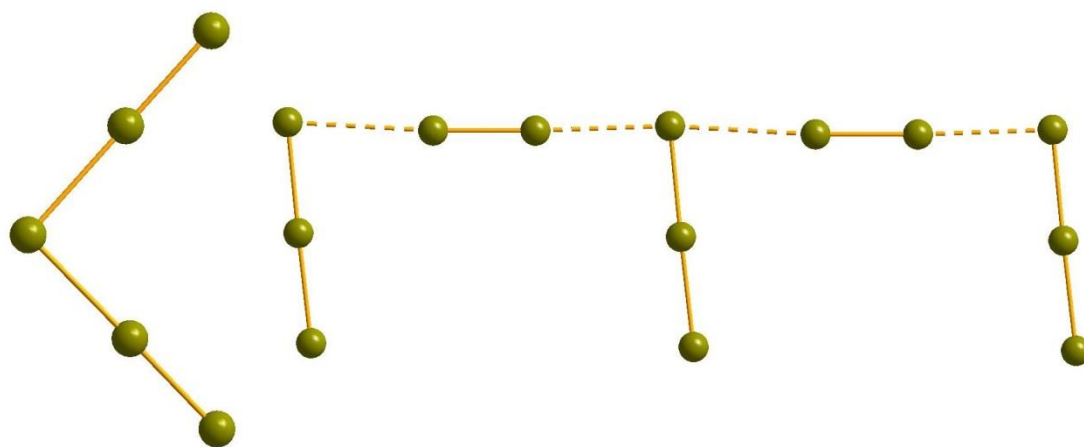
- 1) Образование ПББВ является сравнительно распространенным явлением (не менее 17%, исключая случаи, в которых природа продукта не была определена достоверно);
- 2) варьирование соотношения реагентов (в частности, количества  $\text{Br}_2$ ) в не слишком широких пределах не оказывает значимого влияния на состав ПББВ, однако может снижать либо повышать выход;
- 3) прямой корреляции между структурным типом бромовисмутата(III), образующегося в присутствии определенного катиона, и составом/строением продуктов реакции в присутствии  $\text{Br}_2$ , не наблюдается. Так, катионам, использованным в экспериментах FA1-FA4 (Табл. 18), соответствуют соединения с полимерным анионом  $\{[\text{BiBr}_4]\}^{n-}$  (тип E), однако лишь в случаях FA1 и FA2 были выделены изотипные **F1** и **F2**. Аналогичным

образом, FA6-FA9, FA12-FA14, FA19 и др. соответствуют биядерному  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ , но полибромид-бромовисмутат (**F5**) был выделен лишь для FA6. Отсутствует и обратная корреляция – катионам, с которыми были выделены изотипные ПББВ (например, **F1-F4**), соответствуют различные бромовисмутат-анионы –  $\{[\text{BiBr}_4]\}^n$  (FA1, FA2),  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  (FA3),  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$  (FA4);

- 4) не удается обнаружить очевидной взаимосвязи между размером катиона и/или его зарядом и образованием/не-образованием полибромид-бромовисмутата. Так, FA11-FA15 сравнительно близки по размерам, а FA12, FA14 и FA15 – и по геометрии, однако желаемый продукт образуется лишь в случае FA15 (аналогичное наблюдение можно сделать для FB1-FB2 и FB26 и FB28),
- 5) несмотря на то, что, как отмечалось выше, система катион-анионных контактов типа  $\text{CH}\cdots\text{X}$  и, в особенности,  $\text{NH}\cdots\text{X}$  является важным структурообразующим фактором для галогенометаллатов в целом, по всей видимости, корреляции между склонностью различных катионов к образованию подобных взаимодействий и продуктом реакции нет.

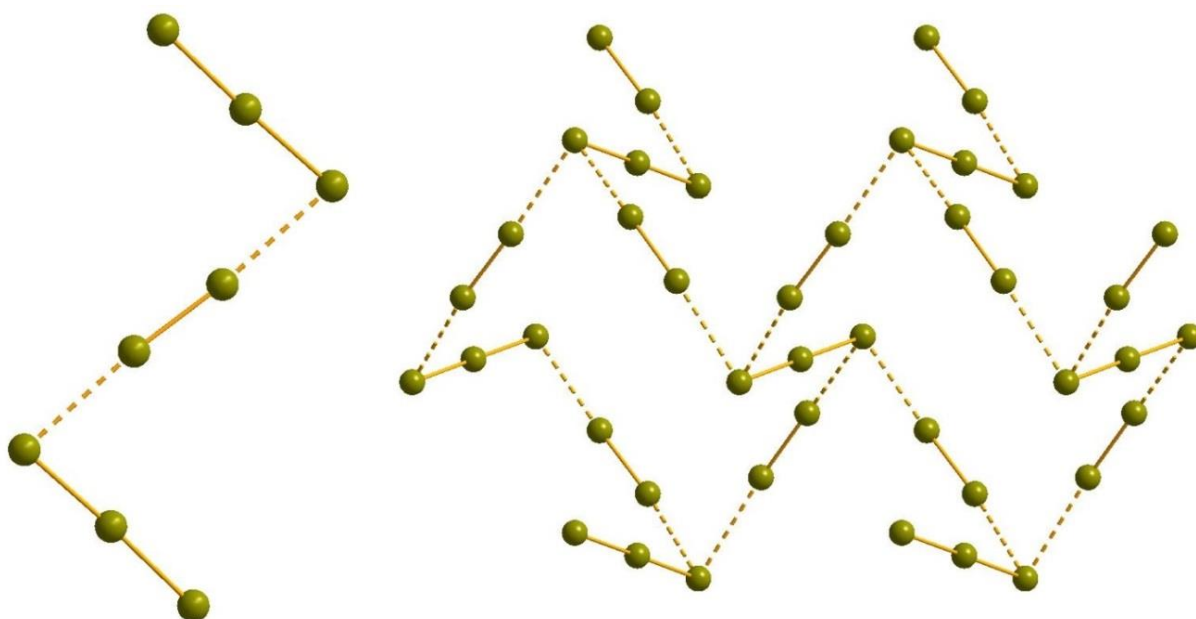
Как отмечено в Табл. 18, результатом некоторых экспериментов оказывается твердая фаза, состоящая только из бромовисмутата/бромовисмутатов. Как правило, их легко идентифицировать визуально (характерная желтая окраска вместо желаемой оранжево-красной). Дополнительным методом, позволяющим подтвердить отсутствие фрагментов, соответствующих  $\{\text{Br}_2\}$ , является йодкрахмальная реакция: образец отфильтрованного и высушенного осадка помещается в водный раствор KI, к которому далее добавляется 1-2 капли водной взвеси крахмала. Данная проба демонстрирует высокую достоверность (нами не было зафиксировано ни одного случая ложноотрицательной реакции). Наиболее проблемной с точки зрения характеристики продуктов являются ситуации, когда в твердой фазе присутствуют одновременно бромовисмутатный комплекс/комплексы и полибромидная соль/соли катиона, использованного в эксперименте. Ни визуальная идентификация, ни какой-либо из физико-химических методов анализа, доступных в экспресс-варианте, не позволяют

достоверно отличить кристаллы последних от целевого продукта: они обладают схожим цветом (оранжевый/красный) и зачастую сравнительно высокими температурами плавления и/или разложения. На практике наиболее надежным методом, позволяющим судить о природе таких фаз, остается PCA, что послужило причиной появления некоторых побочных результатов экспериментов, описанных в Табл. 18 (и предметом для недовольства, особенно в случаях, когда кристаллы не отличались высоким качеством и на PCA было потрачено слишком много времени). Нами было структурно охарактеризовано 10 полибромидных солей различных катионов (эксперименты FA17, FA18, FA24, FA31, FA33, FC3, FD2, FD4, FE7, FE13) [221.222]. 5 из них (FA24, FA31, FC3, FD2, FE13) содержат трибромид-анионы, не образующие дополнительных контактов Br...Br. В случае FA18 в структуре присутствуют пентабромид-анионы  $\{Br_5\}^-$ , имеющие угловую структуру (Рис. 53, слева). Данный анион симметричен; расстояния Br-Br составляют 2.388 и 2.743 Å. Согласно классификации Haller et al. [45], подобные случаи могут рассматриваться как «истинные» (ковалентно связанные) полибромиды; ранее было описано лишь одно структурно охарактеризованное соединение данного типа [223]. В FA17 полигалогенидные фрагменты имеют аналогичный состав, но иное строение: каждый из трибромидных фрагментов взаимодействует одновременно с двумя  $\{Br_2\}$  (Br-Br = 2.335 Å, Br...Br = 3.075-3.326 Å), образуя линейные цепочки (Рис. 53, справа).



**Рис. 53.** Пентабромид-анион  $\{Br_5\}^-$  (слева) и фрагмент одномерной полибромидной цепочки в структуре соединения, полученного в FA17 (справа)

Полигалогениды, полученные в результате FA33 и FD4, имеют схожее строение: два  $\{\text{Br}_3\}^-$ , практически симметричные (FA33) либо несимметричные (FD4) ( $\text{Br}-\text{Br} = 2.538-2.554$  и  $2.472-2.626$  Å, соответственно), взаимодействуют с  $\{\text{Br}_2\}$  ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.108$  и  $3.107$  Å), образуя N-образный октабромид  $\{\text{Br}_8\}^{2-}$  (Рис. 54, слева). В FE7 полибромидная соль была выделена в одном случае в результате неоптимизированного синтеза **F4**; в данном случае, в структуре присутствуют фрагменты  $\{\text{Br}_3\}^-$  и  $\{\text{Br}_2\}$  (1:2), образующие двухмерные слои ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.206-3.286$  Å, рис. 54, справа). Соединения с аналогичными структурными мотивами были описаны ранее [224–226].



**Рис. 54.** Супрамолекулярные ассоциаты в кристаллах солей, полученных в FA33 (слева) и FE7 (справа)

Таким образом, можно отметить следующее: в сходных условиях в присутствии различных катионов из растворов  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$  могут осаждаться кристаллические полибромидные фазы, содержащие различное число формальных дибром-фрагментов. Хотя само по себе данное наблюдение не является новым (см. обзор Haller et al.), оно достойно повторного упоминания по следующим причинам. Во-первых, получение новых полибромидов различного состава и строения остается фундаментальной задачей, продолжающей привлекать внимание исследователей (см. напр. [45.226–231]). Во многих случаях

для этой цели используются подходы, более сложные с экспериментальной точки зрения, например, применение ионных жидкостей в качестве растворителей [232]. Вышеописанные примеры наглядно демонстрируют, что синтетический потенциал тривиальной системы «HBr + Br<sub>2</sub>», которую можно рассматривать как виртуальную динамическую библиотеку полибромидных форм, далеко не исчерпан. Во-вторых, изучение условий образования полибромидных солей в среде HBr представляет интерес с точки зрения разработки бром-цинковых аккумуляторов [233–237]: одной из актуальных технологических проблем является подбор компонентов, добавляемых в электролит для «улавливания» растворенного Br<sub>2</sub> с целью предотвращения спонтанного разряда. Спектр соединений – кандидатов на данную роль весьма широк [234.237], включая и катионные N-алкилированные производные алифатических и ароматических аминов.

**Стабильность полибромид-бромовисмутатов(III).** Эксперименты по изучению стабильности первого из полученных соединений данного типа – **F1** – показали, что оно стабильно:

- а) на воздухе вне маточного раствора в течение как минимум нескольких дней (согласно данным РФА и ЭА),
- б) при вакуумировании в течение не менее 5 ч (согласно данным РФА и ЭА),
- с) при выдерживании при 50°C в течение 1 ч (потери массы не наблюдается) [29].

Согласно данным ТГА, разложение **F1** с потерей массы, соответствующей дибром-фрагменту (подтверждается МС), наблюдается при температуре >150°C (Рис. 55). Остаточный «пустой» бромовисмутат стабилен до ≈ 275°C; далее наблюдается полное разложение с непрерывной резкой потерей массы до 3.5% изначальной (Рис. 55) [29].

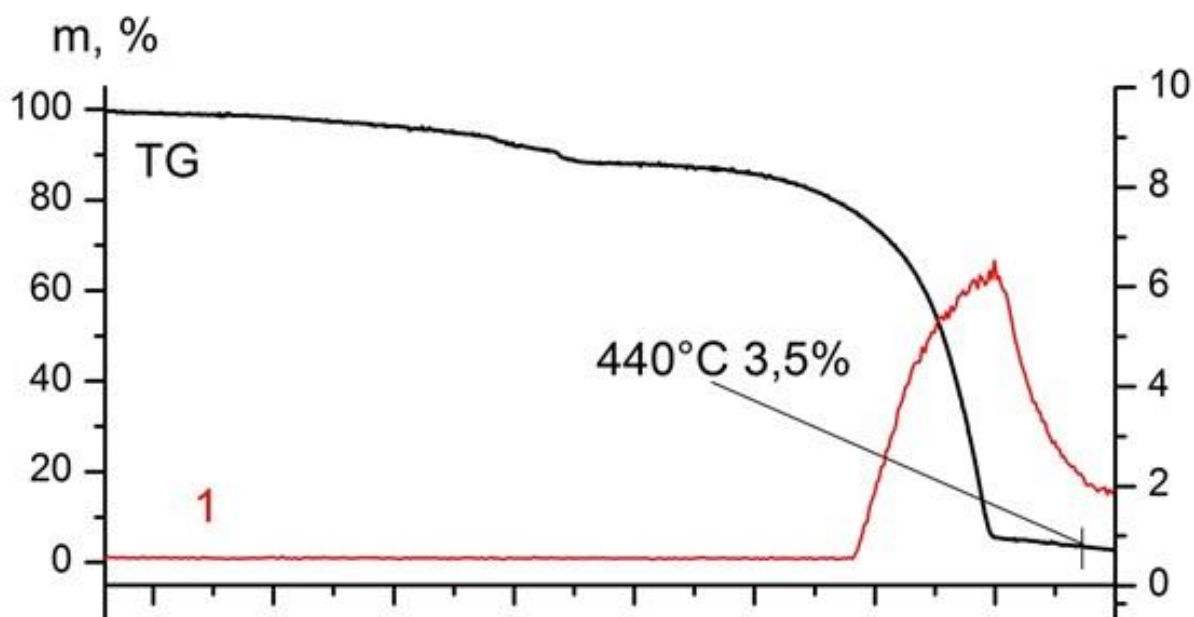


Рис. 55. Кривые ТГА для F1

Последующие эксперименты показали, что большинство из соединений серии **F1-F12** стабильно на воздухе, по меньшей мере, в течение десятков часов. Исключением является **F8**: при удалении маточного раствора уже в течение нескольких минут наблюдается постепенное изменение окраски образца с оранжевой на бледно-желтую, характерную для бромовисмутатов(III). Данные ЭА подтверждают потерю дибром-фрагментов; состав продукта разложения соответствует эмпирической формуле соответствующего бромовисмутата(III).

Как и в случае **F1**, на кривой ТГ для **F6** можно четко выделить 2 этапа распада (Рис. 56): элиминирование  $\{Br_2\}$  происходит при  $T \approx 130^\circ C$ , остаток стабилен до  $270-300^\circ C$ . Интересно, что, несмотря на то, что **F6** и **F7** относятся к одному структурному типу III, процесс разложения **F7** протекает несколько иначе и, по-видимому, является менее тривиальным (Рис. 57). Наиболее очевидное отличие состоит в том, что для **F7** в интервале  $100-200^\circ C$  наблюдаются два этапа потери массы, которые в совокупности формально соответствуют одному фрагменту  $\{Br_2\}$ . Данный эффект является хорошо воспроизводимым. Учитывая, что основность  $brp$  сопоставима с таковой для  $bre$ , гипотетический сценарий, при котором данные процессы соответствовали бы ступенчатому депротонированию катиона, декоординации бромид-лигандов и последовательному удалению двух  $HBr$ , не представляется

правдоподобным. По всей видимости, наблюдаемые эффекты соответствуют элиминированию  $\{Br_2\}$ , однако детальный механизм этого процесса остается неясным [217].

Комплекс **F10** не претерпевает распада до  $T \approx 160^\circ C$ . При дальнейшей нагревании происходит постепенное разложение с полной потерей массы (Рис. 58). Основываясь на данных **ДСК**, нами было установлено, что первый этап, соответствующий элиминированию  $\{Br_2\}$ , протекает в интервале  $160-175^\circ C$ . Особенности поведения **F10** объясняются природой катиона, содержащегося в данном комплексе: по всей видимости, разложение включает в себя одновременное депротонирование  $2,6-MePyH^+$  и декоординацию бромид-лигандов с образованием летучих продуктов (2,6-лутидин,  $HBr$  и  $BiBr_3$ ) [217].

Следует отметить, что термическая стабильность изученных нами соединений серии **F** схожа с таковой для полибромидсодержащих комплексов меди ( $145-180^\circ C$ ) [212], в то время как схожие соединения  $Zn(II)$  демонстрируют разложение при более низких температурах ( $25-120^\circ C$ ) [219]. Лишь в одном случае (**F8**) разложение протекает уже при комнатной температуре.

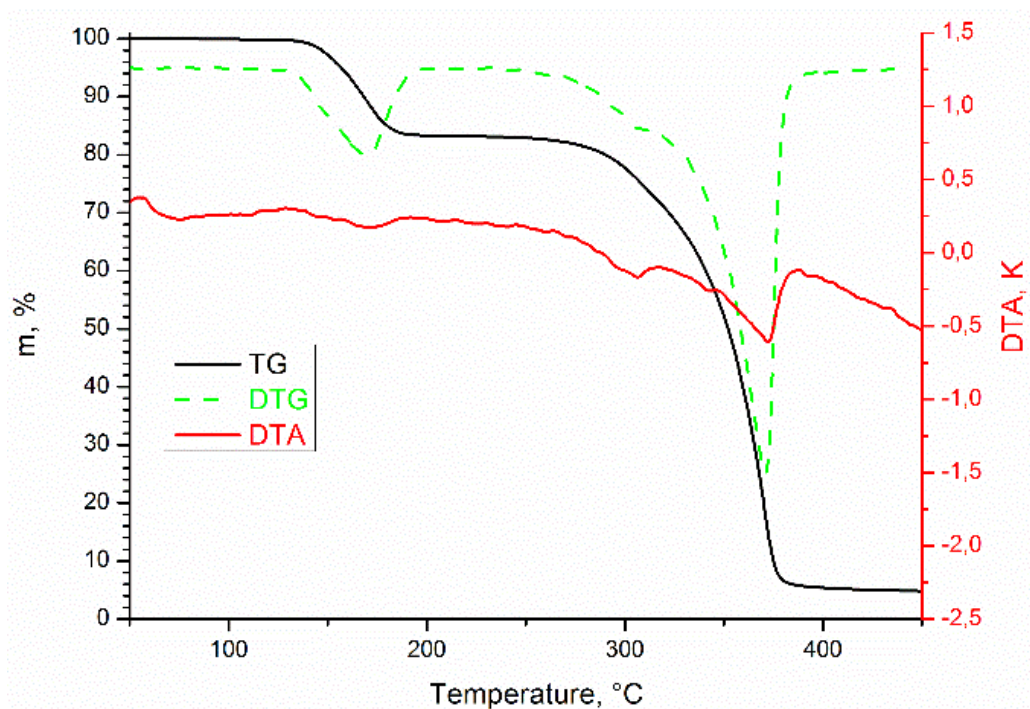


Рис. 56. Кривые ТГА для F6

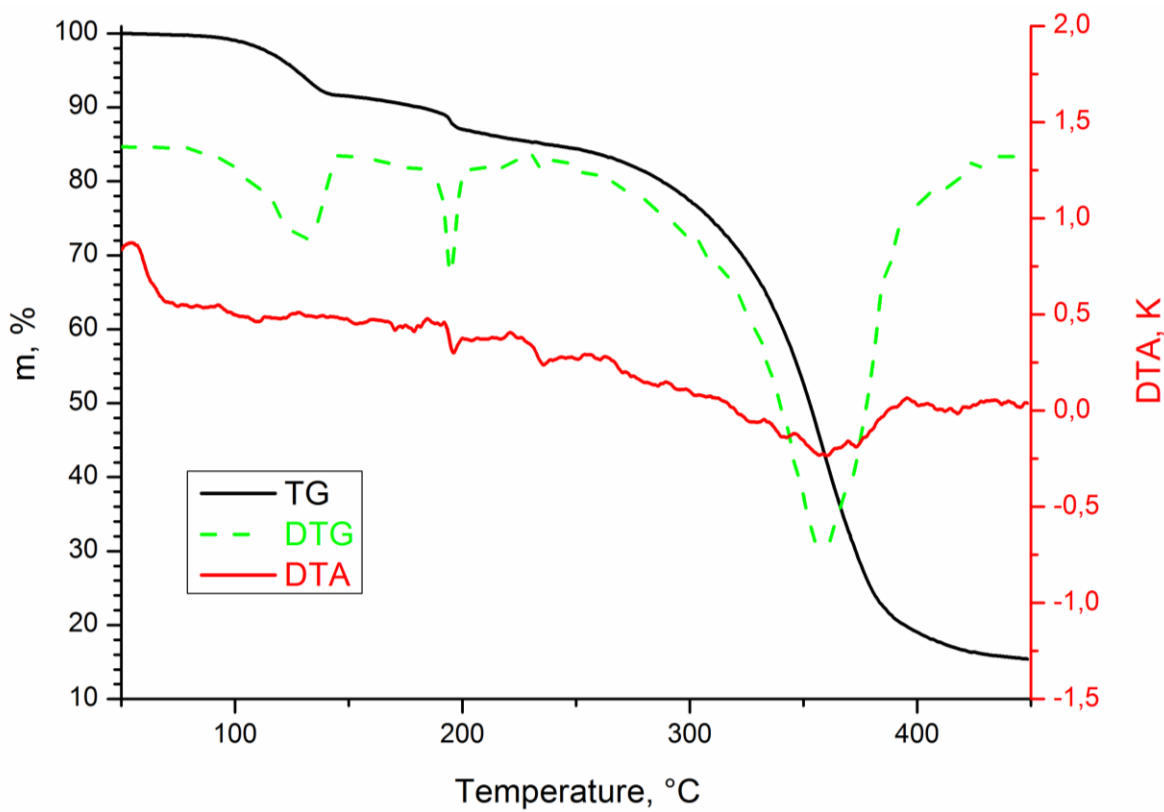


Рис. 57. Кривые ТГА для F7

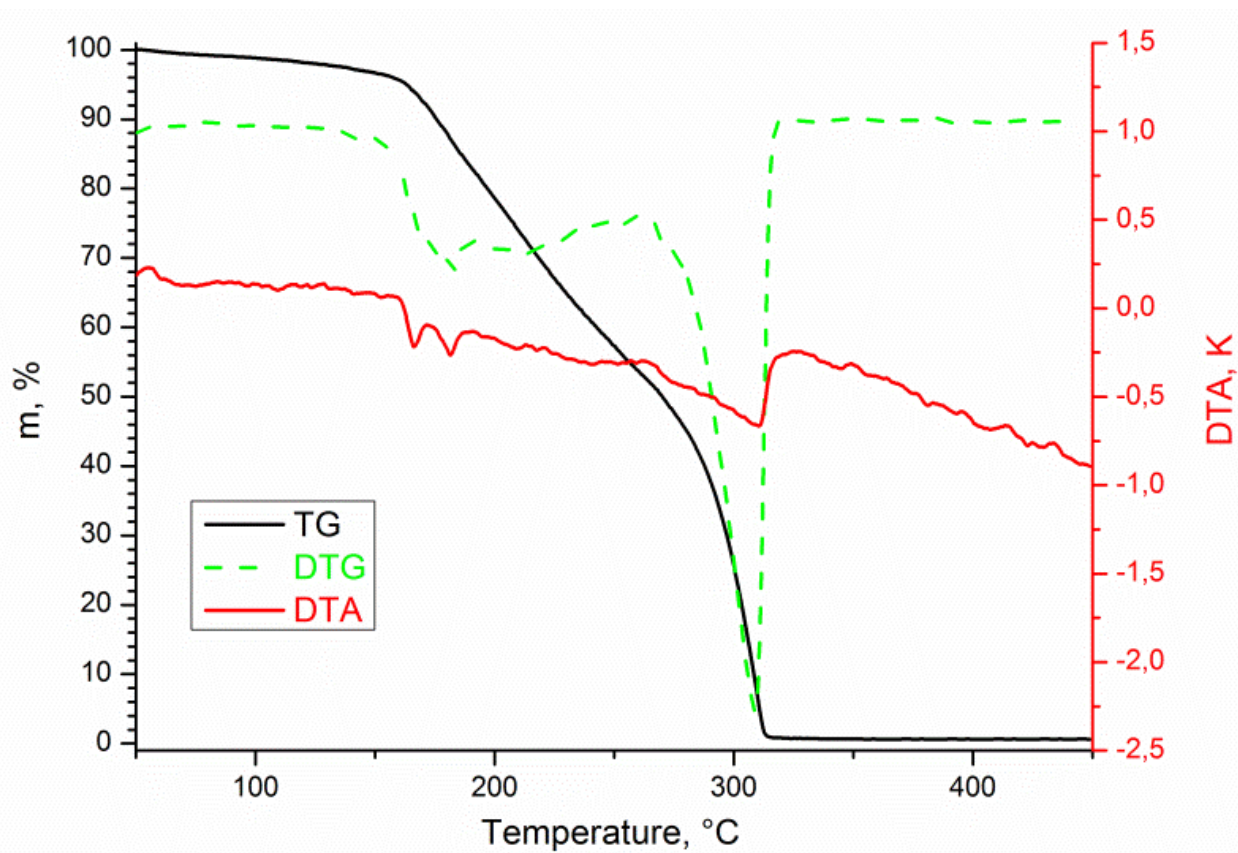


Рис. 58. Кривые ТГА для F10



Таблица 18. Перечень экспериментов серии F

	Катион	Результат	Соответствующий бромовисмутат
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>			
FA1	PyH <sup>+</sup>	<b>F2</b> (тип I)	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E) [54]
FA2	1-MePy <sup>+</sup>	<b>F1</b> (тип I)	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E) [29]
FA3	2-MePyH <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E)
FA4	3-MePyH <sup>+</sup>	—  —	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E) [110]
FA5	4-MePyH <sup>+</sup>	<b>F3</b> (тип I)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [54]
FA6	1-EtPy <sup>+</sup>	<b>F5</b> (тип II)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [54]
FA7	1-( <i>n</i> -Pr)Py <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [54]
FA8	1-( <i>i</i> -Pr)Py <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [54]
FA9	1-( <i>n</i> -Bu)Py <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [54]
FA10	1-BzPy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [49]
FA11	1,2-MePy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA12	1,3-MePy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA13	1,4-MePy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [54]
FA14	3,5-MePyH <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA15	2,6-MePyH <sup>+</sup>	<b>F10</b> (тип V)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
FA16	4-EtPyH <sup>+</sup>	Оранжевое бромсодержащее масло, не поддающееся кристаллизации	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [54]
FA17	2,4,6-MePyH <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)*	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA18	1,3,5-MePy <sup>+</sup>	—  —*	Не охарактеризован
FA19	1-Et-3-MePy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA20	1-( <i>n</i> -Pr)-3-MePy <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FA21	1,4-EtPy <sup>+</sup>	Оранжевое масло, не поддающееся кристаллизации	Не охарактеризован

Таблица 18 (продолжение)

	Катион	Результат	Соответствующий бромовисмутат
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>			
FA22	1-Et-4-MePy <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA23	2-ClPyH <sup>+</sup>	Кристаллы не образуются даже при высоких концентрациях реагентов	Не выделен
FA24	2-BrPyH <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	{[BiBr <sub>4</sub> ]} <sup>n-</sup> (тип E) либо {[BiBr <sub>5</sub> ]} <sup>2n-</sup> (тип C) [110]
FA25	2-IPyH <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FA26	3-ClPyH <sup>+</sup>	<b>F7</b> (тип III)	Не охарактеризован
FA27	3-BrPyH <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	{[BiBr <sub>5</sub> ]} <sup>2n-</sup> (тип A) либо [Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA28	3-IPyH <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FA29	4-BrPyH <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
FA30	2-Br-4MePyH <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FA31	2-Br-5-MePyH <sup>+</sup>	—  —*	Не охарактеризован
FA32	1,2,6-MePy <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FA33	1-Et-2,6-MePy <sup>+</sup>	—  —*	Не охарактеризован
FA34	1,2,4,6-MePy <sup>+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
<b>Производные пиридина (заряд 2+)</b>			
FB1	C <sub>2</sub> Py <sup>2+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [17]
FB2	C <sub>3</sub> Py <sup>2+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
FB3	C <sub>4</sub> Py <sup>2+</sup>	<b>F9</b> (тип IV)	[BiBr <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [18]
FB4	C <sub>5</sub> Py <sup>2+</sup>	<b>F11</b> (тип VI)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> [18]
FB5	C <sub>6</sub> Py <sup>2+</sup>	Возможно, образуется целевой продукт (монокристаллы не получены)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [70]

Таблица 18 (продолжение)

	Катион	Результат	Соответствующий бромовисмутат
<b>Производные пиридина (заряд 2+)</b>			
FB6	(4-MePy)C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [68]
FB7	(4-MePy)C <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FB8	(4-MePy)C <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Возможно, образуется целевой продукт (монокристаллы не получены)	[BiBr <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [68]
FB9	(4-MePy)C <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [68]
FB10	(4-MePy)C <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>11</sub> ] <sup>5-</sup> [68]
FB11	H <sub>2</sub> bpe <sup>2+</sup>	<b>F6</b> (тип III)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup> [15]
FB12	N-Me,Meбpe <sup>2+</sup>	Возможно, образуется целевой продукт (монокристаллы не получены)	Не охарактеризован
FB13	H <sub>2</sub> bpp <sup>2+</sup>	<b>F8</b> (тип III)	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
<b>Производные 2,2`- и 4,4`-бипиридина (заряд 2+)</b>			
FC1	H <sub>2</sub> (2,2-bipy) <sup>2+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	Не охарактеризован
FC2	H(N-Me(2,2`-bipy)) <sup>2+</sup>	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
FC3	H <sub>2</sub> (4,4`-bipy)	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
FC4	BuV	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
FC5	AmV	—  —	[Bi <sub>2</sub> Br <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>
<b>Производные хинолина и изохинолина</b>			
FD1	QuinH <sup>+</sup>	Бромовисмутат (желтый осадок)	Не охарактеризован
FD2	IsoquinH <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FD3	N-MeQuin <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован
FD4	N-Melsoquin <sup>+</sup>	—  —	Не охарактеризован

Таблица 18 (продолжение)

	Катион	Результат	Соответствующий бромовисмутат
<b>Алкиламмонийные соли</b>			
FE1	$\text{MeNH}_3^+$	Кристаллы не образуются даже при высоких концентрациях реагентов	Не охарактеризован
FE2	$\text{Me}_2\text{NH}_2^+$	—  —	Не охарактеризован
FE3	$\text{Me}_3\text{NH}^+$	<b>F12</b> (тип VII)	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ [56]
FE4	$\text{Me}_4\text{N}^+$	По-видимому, образуется желаемый продукт. Кристаллы низкого качества	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$
FE5	$\text{Et}_2\text{NH}_2^+$		Не охарактеризован
FE6	$\text{Et}_3\text{NH}^+$	По-видимому, образуется желаемый продукт. Кристаллы низкого качества	Не охарактеризован
FE7	$\text{Et}_4\text{N}^+$	<b>F4</b> (тип I)	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$
FE8	$\text{Et}_3\text{MeN}^+$	По-видимому, образуется желаемый продукт. Кристаллы низкого качества	Не охарактеризован
FE9	$\text{Et}_3(\text{n-Pr})\text{N}^+$	Бромовисмутат (желтый осадок)	Не охарактеризован
FE10	$(\text{n-Pr})_4\text{N}^+$	—  —	Не охарактеризован
FE11	$(\text{n-Pr})_3\text{NH}^+$	—  —	Не охарактеризован
FE12	$(\text{n-Bu})_3\text{NH}^+$	—  —	Не охарактеризован
FE13	$(\text{n-Bu})_4\text{N}^+$	—  —	$[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$

\*В ряде случаев сопровождается образованием полибромида соответствующего катиона

**Дибромирование алкенов F2.** При изучении химических свойств первого представителя полибромид-бромовисмутатов – **F1** – нами был проведен следующий эксперимент: образец (около 5 мг) **F1** был помещен в избыток (1 мл) *n*-октана и выдерживался при комнатной температуре при перемешивании. Уже через 10 минут наблюдалось заметное изменение окраски **F1** со светло-оранжевой на бледно-желтую, типичную для бромовисмутатов(III), из чего был сделан вывод о постепенной потере {Br<sub>2</sub>}, наиболее вероятно, вызванной присоединением к двойной связи алкена с образованием 1,2-дибромоктана.

Полибромидные (в частности, трибромидные) соли органических катионов широко используются в качестве мягких и селективных бромлирующих агентов в препаративной органической химии [238]. Исходя из этого, мы сочли интересным сравнение реакционной способности ПББВ по отношению к широкому спектру органических субстратов. Для этого нами был выбран комплекс **F2**. Общая схема эксперимента была следующей [214]: 0.01 моль **F2** помещали в смесь CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (0.4 + 0.2 мл), добавляли 0.01 ммоль трибромбензола (внутренний стандарт), по 0.01 ммоль двух различных алкенов (Табл. 19) и перемешивали в течение суток при комнатной температуре в темноте. После проведения реакции для отобранных проб измерялись спектры <sup>1</sup>H ЯМР.<sup>11</sup>

Результаты экспериментов приведены в Табл. 19. Было установлено, что скорость бромирования различных алкенов **F2** снижается в ряду бутилвиниловый эфир > аллиловый спирт ≈ 3-бутен-1-ол ≈ 3-метил-3-бутен-1-ол ≈ 3-аллилокси-1,2-пропандиол > циклооктен ≈ стирол ≈ *m*-бутилэтилен > 1-гептен ≈ аллилбромид. В целом, очень похожие результаты были получены [239] при дибромировании разбавленными растворами Br<sub>2</sub>. Исключением являются результаты для субстратов, содержащих гидроксо-группы, которые реагируют с **F2** значительно быстрее – это существенно отличается от результатов для Br<sub>2</sub> [239], где аллиловый спирт реагировал медленнее гексена-1. Согласно нашим предположениям, это может быть связано с сорбцией OH-содержащих алкенов на поверхности **F2**

---

<sup>11</sup> Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с Д.С. Перекалиным (ИНЭОС РАН)

благодаря образованию водородных связей, что значительно ускоряет процесс дибромирования. Сравнительно медленная реакция в случае аллилбромида подтверждает данную гипотезу. Дополнительный эксперимент (выдерживание **F2** в смеси  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ ) подтвердил, что образец не теряет  $\{\text{Br}_2\}$  при комнатной температуре в отсутствие субстратов и не растворяется, т.е. все вышеперечисленные реакции протекают гетерогенно. Интересно, что **F2** реагирует с алкенами значительно медленнее, чем  $\text{Br}_2$  (ср. с [239]) и достаточно селективно, в том числе при повышении их концентрации в 2 раза. Аналогичные реакции с  $\text{Br}_2$  в этих условиях протекают быстрее и, как правило, неселективно.

**Таблица 19.** Дибромирование различных алкенов **F2**

Пара алкенов (мольное соотношение 1:1)	Соотношение продуктов присоединения $\text{Br}_2$
Бутилвиниловый эфир / аллиловый спирт	>10:1
Аллиловый спирт/циклооктен	>10:1
Аллиловый спирт/3-бутен-1-ол	≈1:1
3-бутен-1-ол/циклооктен	>10:1
3-метил-3-бутен-1-ол/циклооктен	>10:1
3-аллилокси-1,2-пропандиол/циклооктен	>10:1
Циклооктен/стирол	≈1:1
Стирол/ <i>m</i> -бутилэтилен	≈1:1
<i>m</i> -бутилэтилен/1-гептен	3:1
1-гептен-аллилбромид	>10:1

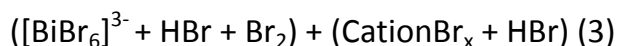
**Синтез полибромид-бромовисмутатов (III) в неводных средах.** При анализе литературных данных нами отмечалось [217], что в немногочисленных работах, посвященных синтезу полибромид-бромометаллатов, синтез, как правило, проводился в «традиционных» органических растворителях либо ионных жидкостях [219.240.241]. Использование водных растворов  $\text{HBr}$  в качестве реакционной среды и одновременно источника галогенид-аниона, на наш взгляд, имеет определенные преимущества. Вместе с тем, целесообразно было бы

выполнение как минимум одного эксперимента по синтезу полибромид-бромовисмутатов (III) в HBr и в органическом растворителе с использованием соли идентичного катиона и сравнение строения образующихся продуктов. Такой опыт был проведен для cation = TEA в CH<sub>3</sub>CN (см. Экспериментальную часть). Согласно данным РФА, в результате образуется чистая фаза **F4**; интересно, что качество монокристаллов при этом оказалось хуже, чем при выделении из HBr (это было обнаружено при скрининге PCA).

Таким образом, полибромид-бромовисмутаты(III) могут быть получены и с использованием органических растворителей; можно предположить, однако, что для некоторых катионов это может приводить к образованию комплексов со структурами иного типа.

### 3.2.2. Полибромид-хлоровисмутаты(III) и полийодид-бромовисмутаты(III)

Получение данных соединений являлось логичным развитием серии экспериментов серии **F**. В самом деле, рассмотрение общей схемы



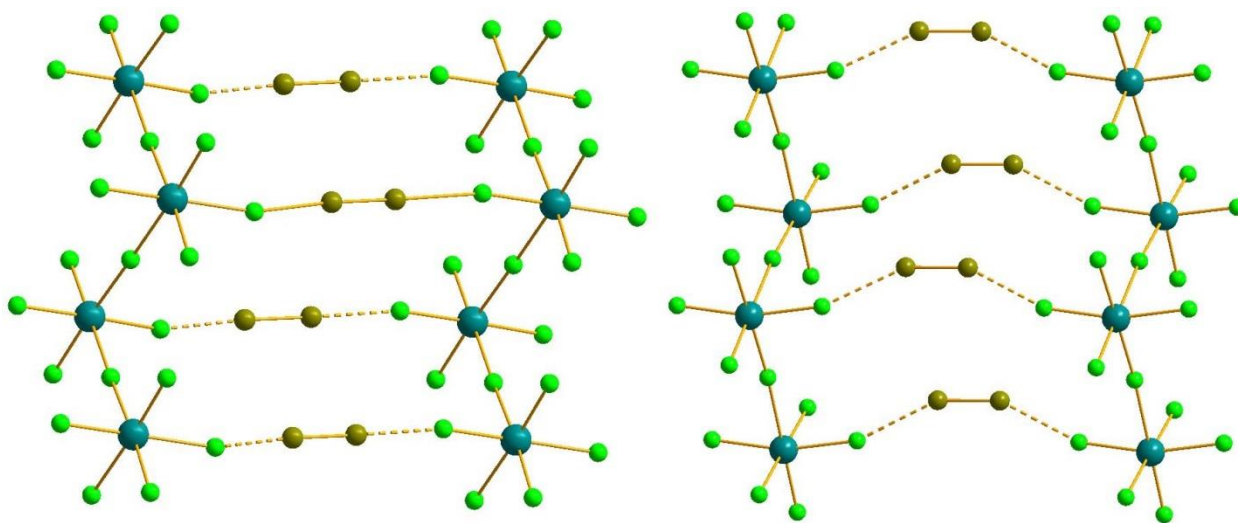
позволяет предположить, что:

- а) замена HBr на HCl при использовании в качестве источника висмута Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должна приводить к образованию в растворе мооядерных форм [BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, которые могут как претерпевать самосборку в хлоровисмутат-анионы различной ядерности и строения, так и образовывать аналоги полибромид-бромовисмутатов(III),
- б) соответственно, замена Br<sub>2</sub> на I<sub>2</sub> может приводить к образованию полийодид-бромовисмутатов.

**Полибромид-хлоровисмутаты(III)**. В случае cation = PyH<sup>+</sup> и H<sub>2</sub>brp<sup>2+</sup> были выделены комплексы **G1** и **G2** [242], принадлежащие к вышеописанному типу III; в **G2** наблюдается искажение структуры, аналогичное отмеченному ранее в **F7** (Рис.

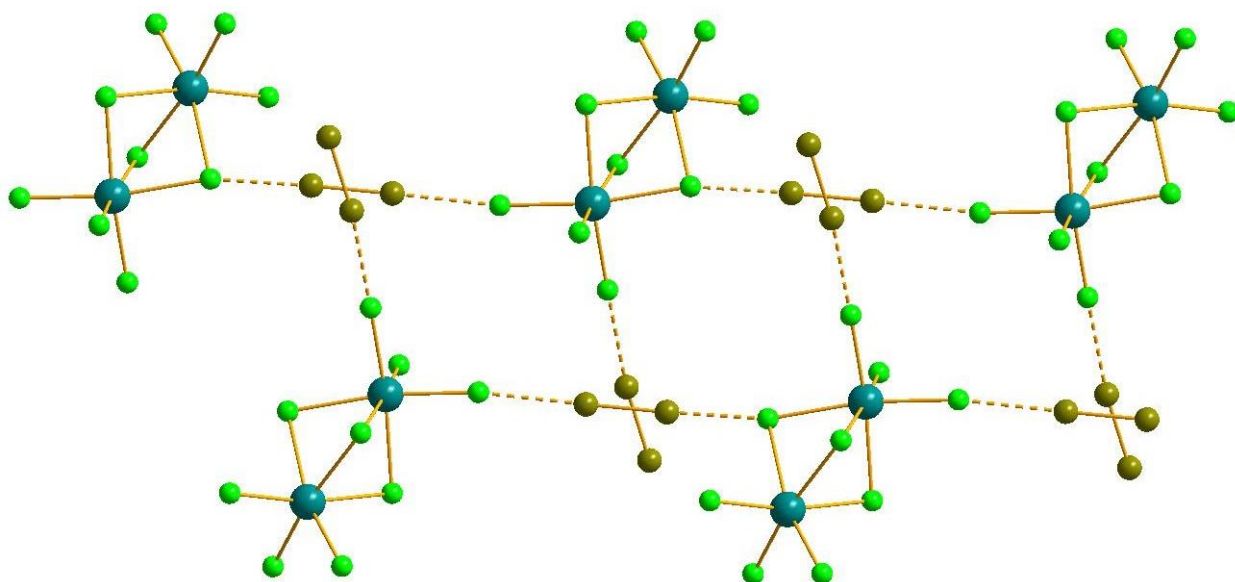
59). Расстояния Cl...Br в **G1** и **G2** составляют 2.917-3.155 и 3.285 Å, соответственно; как и в рассмотренных выше **F6-F8**, они значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для соответствующих атомов (3.58 Å) [95]. Удлинение связи Br-Br в **G1** и **G2** схоже с таковым в **F1-F8** (2.326 и 2.303 Å).

При использовании cation = Me<sub>3</sub>PhN<sup>+</sup> был получен комплекс **G3**, относящийся к новому структурному *типу VIII*. Анионная часть соединения представлена биядерными фрагментами [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>, на каждый из которых приходится один {Br<sub>2</sub>}, разупорядоченный по 2 позициям с заселенностью 0.5:0.5. В зависимости от ориентации {Br<sub>2</sub>} (Br-Br = 2.304-2.317 Å), он взаимодействует с одним из терминальных хлоридных лигандов {Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>} (Cl...Br = 3.103 Å) либо одновременно с одним из Cl<sub>term</sub> и μ<sub>2</sub>-Cl соседних хлоробисмутатных фрагментов (Cl...Br = 2.922 и 3.064 Å, соответственно); при этом образуется одномерная цепочечная структура (Рис. 60) [242].



**Рис. 59.** Строение фрагмента анион-полибромидной структуры в **G1** (слева) и **G2** (справа). Здесь и далее в данном разделе: Cl светло-зеленый

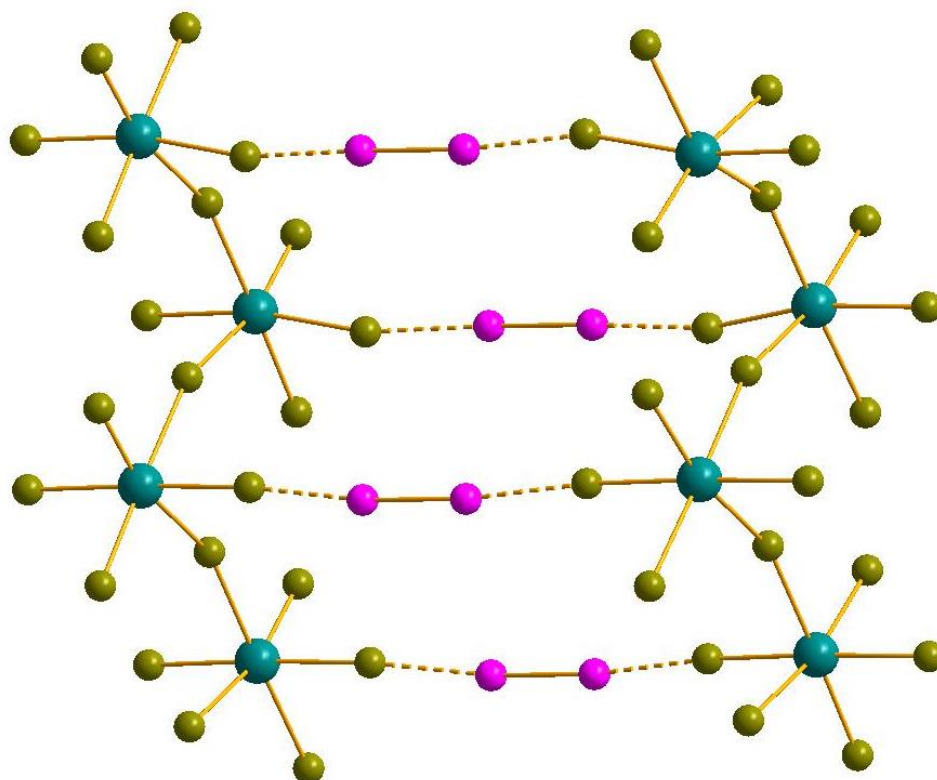




**Рис. 60.** Строение фрагмента анион-полибромидной структуры в **G3**

В отличие от ПББВ, **G1-G3** демонстрируют низкую стабильность при выдерживании вне  $\text{Br}_2$ -содержащего маточного раствора. В течение нескольких десятков минут наблюдается постепенное исчезновение оранжевой окраски кристаллов. Согласно данным РФА, присутствие фаз **G2** и **G3** наблюдается через 30 минут после выделения, однако их содержание неуклонно снижается с течением времени. Это обуславливает проблематичность дополнительной характеристики данных соединений с использованием иных физико-химических методов. Тем не менее, учитывая сравнительно большую стабильность **G3**, нам удалось выполнить ТГА для свежевыделенного образца; постепенная потеря массы, соответствующей  $\{\text{Br}_2\}$ , наблюдается уже при сравнительно низких температурах ( $<100^\circ\text{C}$ ) [242].

**Полиiodид-бромовисмутаты(III).** В случае  $\text{cation} = \text{H}_2\text{bpe}$  образуется комплекс **H1** структурного типа III. Фрагменты  $\{\text{BiBr}_6\}$  в цепочках  $\{[\text{BiBr}_5]_n\}^{2n-}$  разупорядочены по 2 позициям; расстояния  $\text{Br}\cdots\text{I}$  составляют 3.081-3.127 Å, I-I – 2.697 Å (Рис. 61).



**Рис. 61.** Строение фрагмента анион-полибромидной структуры в **H1**. / фиолетовый

В случае cation = TMA<sup>+</sup> нам удалось получить кристаллы **H2**, PCA которых позволил достоверно определить модель структуры –  $\{[Bi_2Br_9](I_2)\}^{3n-}$  типа I (элементный состав соответствует формуле TMA<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](I<sub>2</sub>)}). К сожалению, проблемы, связанные с посредственным качеством массива экспериментальных данных, обуславливают невозможность достоверно судить о расстояниях Br...I в данной структуре (по грубым оценкам, они составляют 3.1-3.2 Å).

Основываясь на полученных данных, можно сделать следующие выводы:

- 1) Предложенный подход позволяет получать смешанногалогенидные (полибромид-хлоровисмутатные) комплексы. В случае **G1-G3** координационная сфера Bi(III) состоит лишь из хлоридных лигандов; замещения на Br<sup>-</sup> не наблюдается, хотя подобный сценарий (“halogen scrambling”) реализуется в некоторых полигалогенидах [70];
- 2) использование в синтезе одного и того же катиона может вести к комплексам разного строения в случае полибромид-бromo- и хлоровисмутатов (ср. **F2** и **G1**);

3) по всей видимости, полибромид-хлоровисмутаты отличаются меньшей стабильностью в сравнении с бромидными аналогами.

**Энергии взаимодействия галоген...галоген.** Для оценки энергий данных контактов нами был применен подход, аналогичный описанному выше для ГВ(III) с катионами – галогенированными производными пиридина (DFT-расчеты и топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера).<sup>12</sup> Из серии комплексов **F1-F12** и **G1-G3** были выбраны структуры, в которых отсутствует разупорядочение полигалогенидных фрагментов. Результаты расчетов приведены в таблице 20, диаграммы распределения электронной плотности – на рис. 62-64 [217.242]

Сравнивая данные для различных комплексов, можно отметить следующее. Энергии контактов Cl...Br и Br...Br варьируются в диапазонах 1.9-6.0/2.2-5.7 и 2.2-4.4/2.2/4.0 ккал/моль, то есть сопоставимы. Эти параметры могут заметно (до 1 ккал/моль) отличаться для соединений одного структурного типа (ср. напр. **F7** и **F8**, **F2** и **F3**). При этом корреляция между данными характеристиками и эмпирически оцененной стабильностью соединений отсутствует: так, как отмечено выше, **F8** неустойчив вне маточного раствора даже при комнатной температуре и претерпевает распад в течение нескольких минут, а **F7** не разлагается до  $\approx 100^\circ\text{C}$ , в то же время энергии взаимодействий Br...Br для **F8** заметно выше. Очевидно, это связано с тем, что, помимо контактов галоген...галоген, в твердом теле во всех случаях присутствуют характерные для ГМ в целом ЕН...Х (Е = С, N), энергии которых могут быть выше или, по меньшей мере, сопоставимы.

---

<sup>12</sup> Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с А.С. Новиковым (СПбГУ)

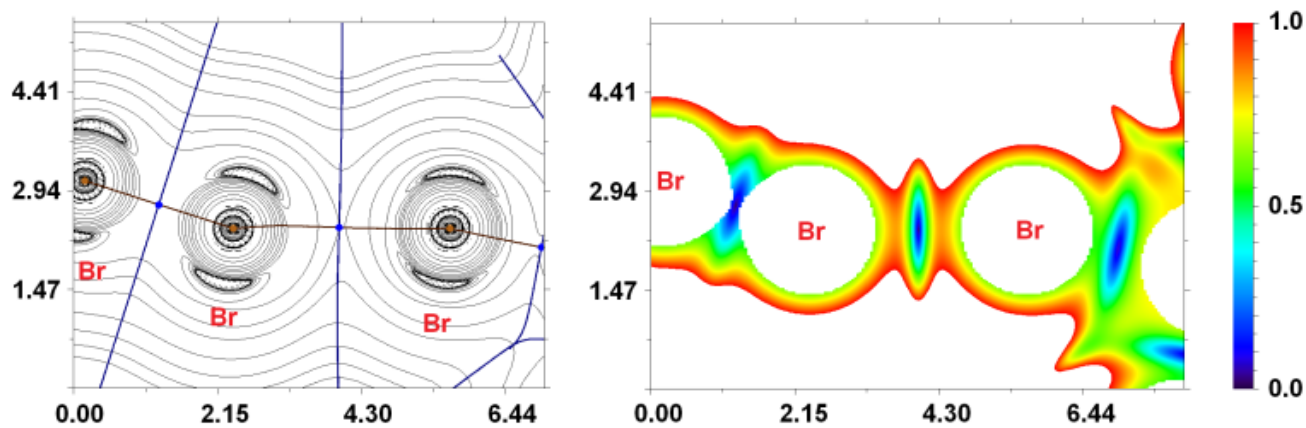


Рис. 62. См. рис. 18, для нековалентных взаимодействий Br...Br F8 [217]

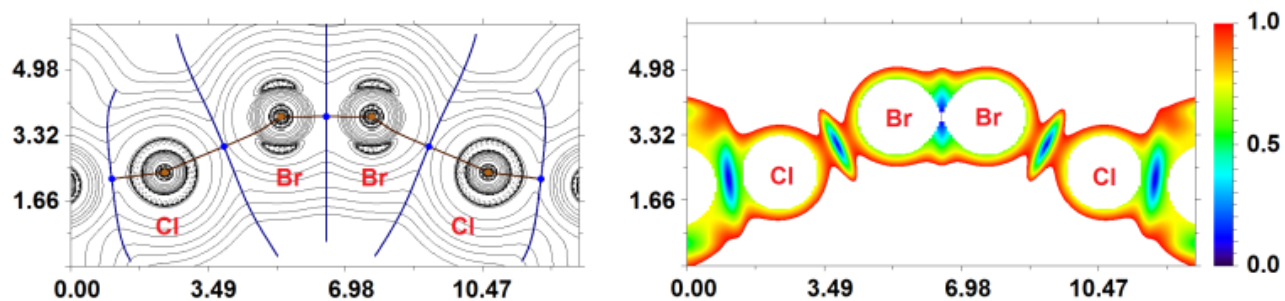


Рис. 63. См. Рис. 18, для нековалентных взаимодействий Cl...Br в G1 [242]

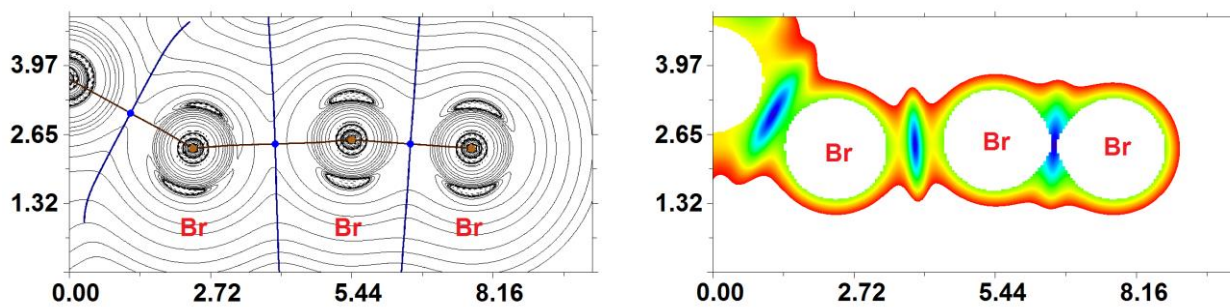


Рис. 64. См. Рис. 18, для нековалентных взаимодействий Cl...Br в F12

**Таблица 20.** Описание см. табл. 7, для наиболее коротких контактов Br...Br и Cl...Br [126.127]

$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$-V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$
<b>F2</b>							
0.019	0.042	0.001	0.009	0.010	2.8	2.7	3.139
<b>F3</b>							
0.018	0.047	0.001	0.010	0.011	3.1	3.0	3.147
0.019	0.051	0.001	0.011	0.012	3.5	3.2	3.111
<b>F5</b>							
0.019	0.051	0.001	0.011	0.012	3.5	3.2	3.113
0.023	0.063	0.001	0.014	0.015	4.4	4.0	3.014
<b>F7</b>							
0.015	0.032	0.000	0.008	0.008	2.5	2.2	3.330
<b>F8</b>							
0.017	0.040	0.000	0.009	0.010	2.8	2.7	3.232
0.022	0.052	0.000	0.012	0.013	3.8	3.5	3.087
<b>F9</b>							
0.013	0.032	0.000	0.007	0.008	2.2	2.2	3.362
0.016	0.035	0.000	0.008	0.009	2.5	2.4	3.284
0.021	0.060	0.001	0.013	0.014	4.1	3.8	3.078
<b>F12</b>							
0.023	0.050	0.001	0.012	0.012	3.8	4.4	3.054
0.023	0.052	0.001	0.012	0.012	3.8	4.4	3.037
<b>G1</b>							
0.014	0.045	0.002	0.008	0.010	2.5	2.7	3.16
0.022	0.072	0.002	0.014	0.016	4.4	4.3	2.92
<b>G2</b>							
0.012	0.035	0.001	0.006	0.008	1.9	2.2	3.29

**Таблица 20** (продолжение)

$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H_b$	$-V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$
<b>G3</b>							
0.019	0.063	0.001	0.014	0.015	4.4	4.0	3.10
0.017	0.065	0.002	0.012	0.014	3.8	3.8	3.06
0.023	0.091	0.002	0.019	0.021	6.0	5.7	2.92

### 3.2.3. Бромантимонаты(V) и полибромид-бромантимонаты(V)

Первые статьи, посвященные изучению реакций, соответствующих общей схеме



были опубликованы более 80 лет назад. Уже в одной из первых работ на данную тему *Petzold* отмечал [243], что продукты таких реакций зависят от природы используемого катиона. Состав полученных твердых фаз устанавливался методом ЭА; в общей сложности было описано более 10 соединений, многие из которых имели «аномальные» формулы, отличающиеся необычно высоким числом атомов Br: “ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH})_2\text{SbBr}_9$ ” (катион – бета-пиколиний), “ $(\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH})_3\text{Sb}_2\text{Br}_{15}$ ” (sic!) (катион = коллидиний) и др. Констатируя, что достоверно судить о валентности сурьмы (с современных позиций было бы, несомненно, вернее говорить о координационном окружении) как в твердой фазе, так и в растворе нельзя («*Über die Wertigkeit der Zentralatome in den festen Verbindungen, sowie in ihren stark bromwasserstoffsäuren Lösungen kann nur wenig Bestimmtes gesagt werden*»), автор, тем не менее, классифицирует полученные соединения как «пербромиды» (собственно, полибромиды). Работа содержит множество наблюдений о стабильности комплексов на воздухе, их растворимости, цвете и т.д. – можно утверждать, что для своего времени, с учетом существовавших и доступных на тот момент методов характеристики автор сделал максимум возможного.

Следующий этап развития данной тематики относится к 1960-1970м годам XX в. Появление в арсенале химиков-неоргаников серийных монокристаллических рентгеновских дифрактометров сделало возможным установление кристаллической структуры соединений, полученных по вышеупомянутой схеме. В этот период исследователями, работавшими в университете Айовы (*Lawton et al.*, *Jacobson et al.*), была опубликована серия работ, в каждой из которых, как правило, описывалось строение одного комплекса [244–251], в том числе и некоторых из описанных в [243]. Несмотря на то, что их общее число было сравнительно невелико (12), полученные рентгеноструктурные данные позволили сделать ряд

важных выводов. Природа катиона, участвующего в реакции, предопределяет не только строение анионной части образующихся соединений (что, как отмечалось выше, характерно для химии галогенометаллатов в целом), но и степень окисления Sb. В большинстве случаев продукты содержат моноядерные бромантимонат(V)-анионы  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$ , однако в комплексе, выделенном для cation =  $\text{PyH}^+$  [247], в структуре одновременно присутствуют  $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6]^{3-}$  и  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$ , а для cation =  $\text{TMA}^+$  образуются производные  $[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_9]^{3-}$  [246]. Во всех случаях реакции проводились в схожих условиях (избыток  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$ ), что позволяет однозначно исключить возможное влияние изначального соотношения  $\text{Br}_2/\text{Sb}$ .

4 из 12 описанных соединений [251] вызывают сомнения в правильности интерпретации данных PCA: анионная часть описана как  $[\text{SbBr}_8]^{2-}$  с КЧ (Sb) = 8, что не представляется правдоподобным – по всей видимости, на самом деле имеет место разупорядочение бромидных лигандов. К сожалению, исходные данные не были депонированы в КСБД, что делает их дополнительный анализ невозможным. Тем не менее, даже при исключении данных примеров из рассмотрения можно отметить разнообразие структурных типов образующихся комплексов. Наиболее тривиальный случай – cation $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$  – реализуется для cation =  $\text{TEA}^+$  [250]. При cation = 2-, [245] 3- [251], 4- $\text{MePyH}^+$  [244] и  $\text{QuinH}^+$  [249] анионная часть состоит из  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$  и  $\{\text{Br}_3\}^-$ , образующих схожие мотивы (подробное обсуждение см. ниже), при этом расстояния  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов. В случае  $\text{TMA}^+$ , помимо биядерных анионов  $[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_9]^{3-}$ , в структуре присутствуют фрагменты  $\{\text{Br}_2\}$ ; строение аналогично *типу I*, описанному выше для полибромид-бромовисмутатов(III). Несмотря на то, что полученные авторами [244–251] результаты представляли очевидный интерес с точки зрения химии как координационных соединений, так и полигалогенидов, мы обнаружили, что данная работа не получила дальнейшего развития – по меньшей мере, отслеживаемого с использованием открытых источников. С момента опубликования последней статьи данной серии (1973 г.) в КСБД не было депонировано ни одной структуры, которая содержала бы анион  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]^-$  (фрагмент, наиболее вероятно образующийся в ходе вышеупомянутых реакций).



Число ссылок на [244–251] не превышает нескольких (2-3) десятков; при этом почти во всех случаях цитирующие статьи посвящены сторонним темам (в некоторых – бромантимонатам(III), полученным, однако, в иных условиях). Исключениями являются единичные работы, посвященные изучению комплексов Sb(V) различными спектроскопическими методами [252–256], которые, хотя и являются небезынтесными, не описывали новых соединений.

Таким образом, анализ литературы позволил нам отметить следующее. Очевидно, что реакции, проводимые по схеме 4, ведут к образованию продуктов различного строения и состава, причем, в отличие от аналогичных реакций с участием бромовисмутатов(III), бромантимонаты(III) могут претерпевать (и, как правило, претерпевают) полное или частичное окисление до бромантимонатов(V). При этом в состав кристаллических фаз могут входить дополнительные полибромидные фрагменты (во всех описанных примерах – трибромидные). Логично предположить, что теоретически могут реализовываться шесть случаев – продукты содержат анионы на основе: а) только Sb(III), б) Sb(III) и Sb(V) одновременно, в) только Sb(V), которым сопутствуют либо не сопутствуют  $\{Br_x\}^{n-}$ . Очевидно также, что каждой из этих комбинаций может также соответствовать множество структурных типов, разнообразие которых отнюдь не исчерпывается представленным в [244–251] – это следует не только из общих соображений, но и из работы [243]. В [243] описан синтез 12 соединений, причем для всех из них, вновь полученных Lawton et al. и Jacobson et al. и охарактеризованных РСА, состав по ЭА был лишь подтвержден данным методом. Однако предполагаемые формулы некоторых из комплексов, представленных в [243], не соответствуют ни одному из определенных впоследствии структурных типов; так, например, для 2,4,6-коллидина было выделено три фазы состава  $CationSbBr_6$ ,  $CationSbBr_7$  и  $CationSb_2Br_{15}$  – если анионная часть первой может состоять только из  $[Sb^VBr_6]^-$ , то природа второй и третьей неочевидна. Все это позволяет с уверенностью утверждать, что по схеме 4 могут быть получены комплексы ранее неизвестного (и непредсказуемого) состава и строения. Кроме того, как отмечалось выше, полученные ранее соединения не были

охарактеризованы достаточно полно: полностью отсутствовали данные об их термической стабильности, спектральные данные были обрывочны и бессистемны.

Учитывая все это, по аналогии с нашей работой в области полибромидов висмута(III) нами были поставлены следующие задачи:

- расширенный скрининг  $[SbBr_6]^{3-} + Br_2 + HBr + cationBr_x$  (4) с использованием широкого спектра катионов, определение структуры продуктов,
- определение термической стабильности полученных соединений методом ТГА,
- определение природы взаимодействий типа  $Br \cdots Br$  в кристаллических структурах квантовохимическими методами.

Перечень экспериментов, проведенных по схеме 4, приведен в таблице 22 (серия I). Как и в других случаях, описанных выше, продукты реакций могут быть классифицированы, исходя из строения состава их анионной части.

**Комплексы типа  $Cation[Sb^V Br_6]$**  были получены в 13 экспериментах: **IA6-IA9, IA18, IA20, IA21, IA23, IA24, IA28, IB6, IC4, ID2** (для **IA24** нам не удалось получить кристалл, пригодный для РСА, однако, согласно данным РФА, соединение изоструктурно **IA23**; данные ЭА также подтверждают состав). Как отмечалось выше, это, очевидно, наиболее тривиальный со структурной точки зрения тип: анионная часть состоит только из дискретных анионов  $[Sb^V Br_6]^-$ . Длины связей Sb-Br лежат в диапазоне 2.523–2.583 Å (Таблица 21).

**Таблица 21.** Длины связей Sb-Br в комплексах типа  $cation[Sb^V Br_6]$

Комплекс	<b>IA6</b>	<b>IA7</b>	<b>IA8</b>	<b>IA9</b>	<b>IA18</b>
Sb-Br, Å	2.536-2.560	2.542-2.554	2.545-2.559	2.541-2.555	2.531-2.550
Комплекс	<b>IA20</b>	<b>IA21</b>	<b>IA23</b>	<b>IA24</b>	<b>IA28</b>
Sb-Br, Å	2.532-2.583	2.534-2.583	2.523-2.570	-	2.536-2.559
Комплекс	<b>IB6</b>	<b>IC4</b>	<b>ID2</b>		
Sb-Br, Å	2.538-2.575	2.540-2.557	2.536-2.570		

Таблица 22. Перечень экспериментов серии I (схема 4)

	Катион	Результат	Ссылка
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>			
IA1	PyH <sup>+</sup>	[Sb <sup>III</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + [Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[247]
IA2	1-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип I)}	[257]
IA3	2-MePyH <sup>+</sup>	—  —	[245]
IA4	3-MePyH <sup>+</sup>	—  —	[251]
IA5	4-MePyH <sup>+</sup>	—  —	[244]
IA6	1-EtPy <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[258.259]
IA7	1-(n-Pr)Py <sup>+</sup>	—  —	[260]
IA8	1-(n-Bu)Py <sup>+</sup>	—  —	[260]
IA9	1-BzPy <sup>+</sup>	—  —	[257]
IA10	1-Bz-4-MePy <sup>+</sup>	[SbBr <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + {(Br <sub>3</sub> )(Br <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sup>-</sup>	[257]
IA11	1,2-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип I)}	
IA12	1,3-MePy <sup>+</sup>	—  —	[260]
IA13	3,5-MePyH <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + (Br <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (Тип III)	[257]
IA14	2,6-MePyH <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ]{Br <sub>5</sub> } <sup>2-</sup>	[257]
IA15	2,4,6-MePyH <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sup>-</sup>	[257]
IA16	1,3,5-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (тип II)}	[257]
IA17	1-Et-3-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип I)}	[260]
IA18	1,2,4,6-MePy <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
IA19	1-Et-2-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип I)}	
IA20	2-ClPyH <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[258]
IA21	2-BrPyH <sup>+</sup>	—  —	[258]
IA22	2-IPyH <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип I)}	[260]
IA23	3-ClPyH <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
IA24	3-BrPyH <sup>+</sup>	—  —	
IA25	4-BrPyH <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (Тип V)}	[260]
IA26	2-Br-5-MePyH <sup>+</sup>	[SbBr <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + {(Br <sub>2</sub> )Br} <sup>n-</sup>	[260]

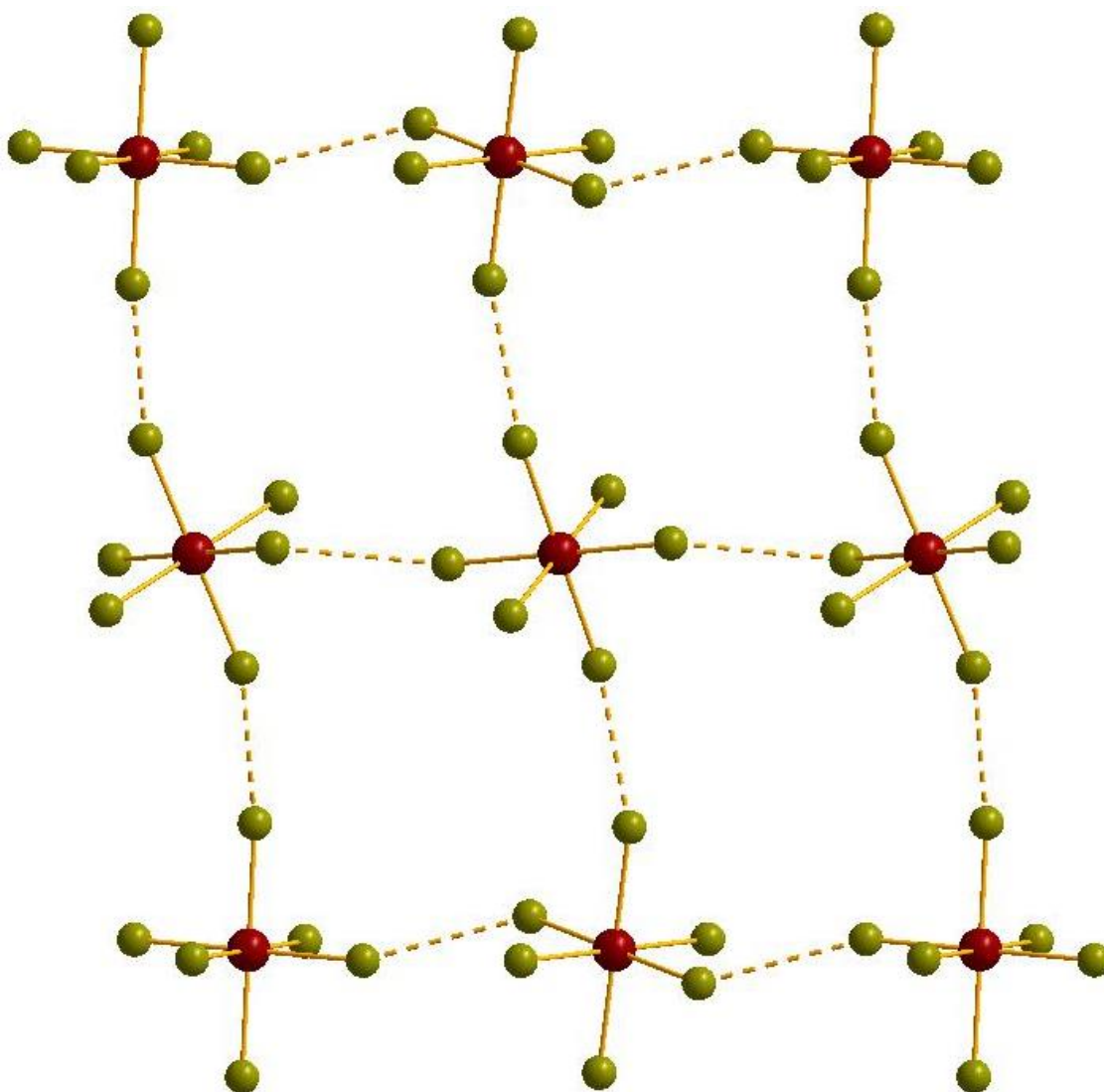
Таблица 22 (продолжение)

	Катион	Результат	Ссылка
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>			
IA27	1-Me-4-EtPy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип II)	[260]
IA28	1-Et-2,6-MePy <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[260]
IA29	1-Bz-2-MePy <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (Тип I)	[260]
IA30	1-(4-BrBz)Py <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + (Br <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> (Тип III)	[260]
IA31	2,6-BrPyH <sup>+</sup>	[SbBr <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + {(Br <sub>2</sub> )Br} <sup>n-</sup>	
<b>Производные пиридина (заряд 2+)</b>			
IB1	C <sub>2</sub> Py <sup>2+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (Тип I)	
IB2	C <sub>3</sub> Py <sup>2+</sup>	[Sb <sup>III</sup> <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup> + [Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
IB3	C <sub>4</sub> Py <sup>2+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (Тип I)	
IB4	(4-MePy)C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> + [Sb <sup>III</sup> <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>	
IB5	(4-MePy)C <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	{[SbBr <sub>6</sub> ](Br <sub>5</sub> )} <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	
IB6	(4-MePy)C <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
IB7	(3-MePy)C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (Тип I)	
IB8	(3-MePy)C <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	—  —	
IB9	(3-MePy)C <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	—  —	
IB10	(3-MePy)C <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип IV)	
<b>Производные хинолина и изохинолина</b>			
IC1	QuinH <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип I)	[249]
IC2	N-MeQuin <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип II)	
IC3	N-Melsoquin <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип II)	
IC4	N-EtQuinH <sup>+</sup>	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
<b>Алкиламмонийные соли</b>			
ID1	TMA	{[Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ](Br <sub>2</sub> )} <sup>3n-</sup>	[246]
ID2	TEA	[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[250]
ID3	N-Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	{[Sb <sup>V</sup> Br <sub>6</sub> ](Br <sub>3</sub> )} <sup>2-</sup> (тип I)	

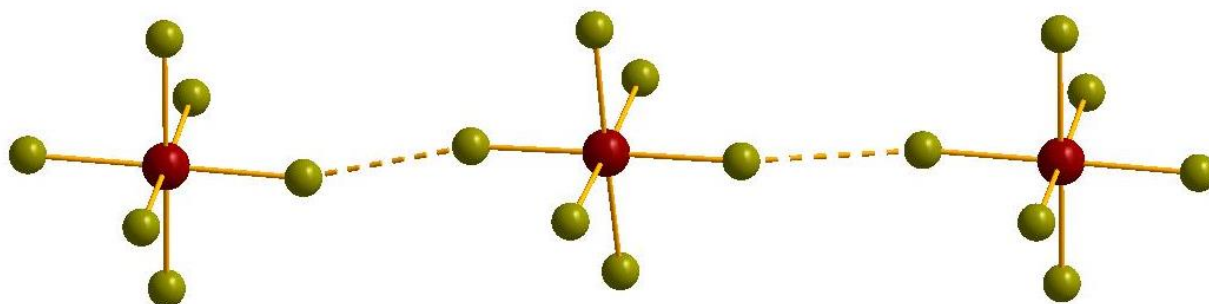
При детальном анализе структур соединений данного типа было установлено, что расстояния между бромидными лигандами соседних фрагментов  $[\text{SbBr}_6]^-$  в некоторых случаях являются меньшими, чем сумма соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.66 Å) [95]. Таким образом, в твердом теле присутствуют специфические невалентные взаимодействия  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ , приводящие к образованию супрамолекулярных структур различной размерности и топологии. Так, в **IA7** и **IC4** анионы  $[\text{SbBr}_6]^-$  образуют двухмерные слои (Рис. 65), в которых наблюдаются контакты одного (**IC4**) или двух (**IA7**) типов ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.502$  и  $3.317$ - и  $3.561$  Å), в **IA20** и изоструктурном **IA21** – линейные цепочки ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.330$  и  $3.304$  Å, соответственно, рис. 66). Интересной особенностью **IA21** является наличие контактов между атомами Br катиона  $2\text{-BrPyH}^+$  и бромидными лигандами (3.492 Å); несмотря на изоструктурность, расстояния  $\text{Cl}\cdots\text{Br}$  в **IA20** превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов для Cl и Br (3.655 vs 3.58 Å). При этом данные взаимодействия не оказывают влияния на длину связи Sb-Br вовлеченного бромидного лиганда. Аналогичный цепочечный мотив реализуется также в **IA23** ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.369$ - $3.378$  Å), **ID2** (3.486 Å), **IB6** (3.380-3.492 Å) и **IA9**; в последнем случае расстояния  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  больше (3.591 Å).

Наиболее сложные для визуализации системы контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  были найдены в **IA6**, **IA8** и **IA28**. Все они являются трехмерными. В **IA8** каждый из анионов  $[\text{SbBr}_6]^-$  взаимодействует с четырьмя соседними. Как и в **IA7**, в структуре присутствуют контакты двух типов. Первые из них обуславливают образование цепочек, подобных таковым **IA20** и **IA21**; расстояния  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  также являются схожими (3.362 Å). Вторые, значительно более длинные (3.592 Å), связывают цепочки в трехмерную структуру (Рис. 67).

В случае **IA6** все контакты являются неэквивалентными друг другу (3.309, 3.446, 3.451 и 3.564 Å); образующиеся слои (см. проекцию на рис. 68) связаны между собой, что также ведет к образованию протяженной «сети».



**Рис. 65.** Двухмерный слой, образованный анионами  $[\text{SbBr}_6]^-$  в кристаллической структуре **IA7**. Здесь и далее в этом разделе: *Sb* вишневая, *Br* оливковый, контакты  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  показаны пунктиром



**Рис. 66.** Цепочки, образованные анионами  $[\text{SbBr}_6]^-$  в кристаллических структурах **HA20** и **IA21**

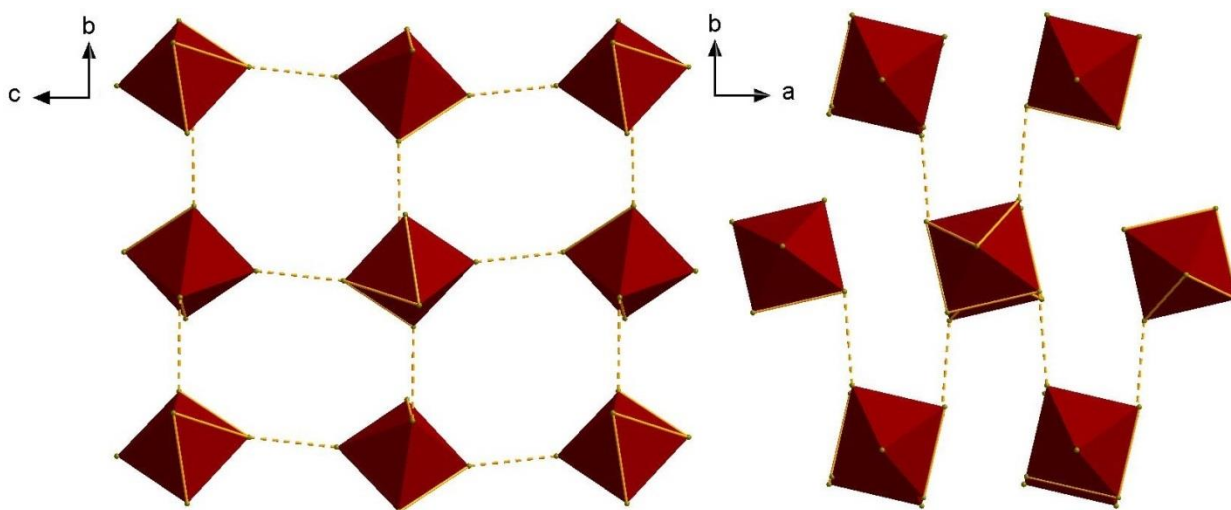


Рис. 67. Упаковка анионов  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров) в структуре **IA8**

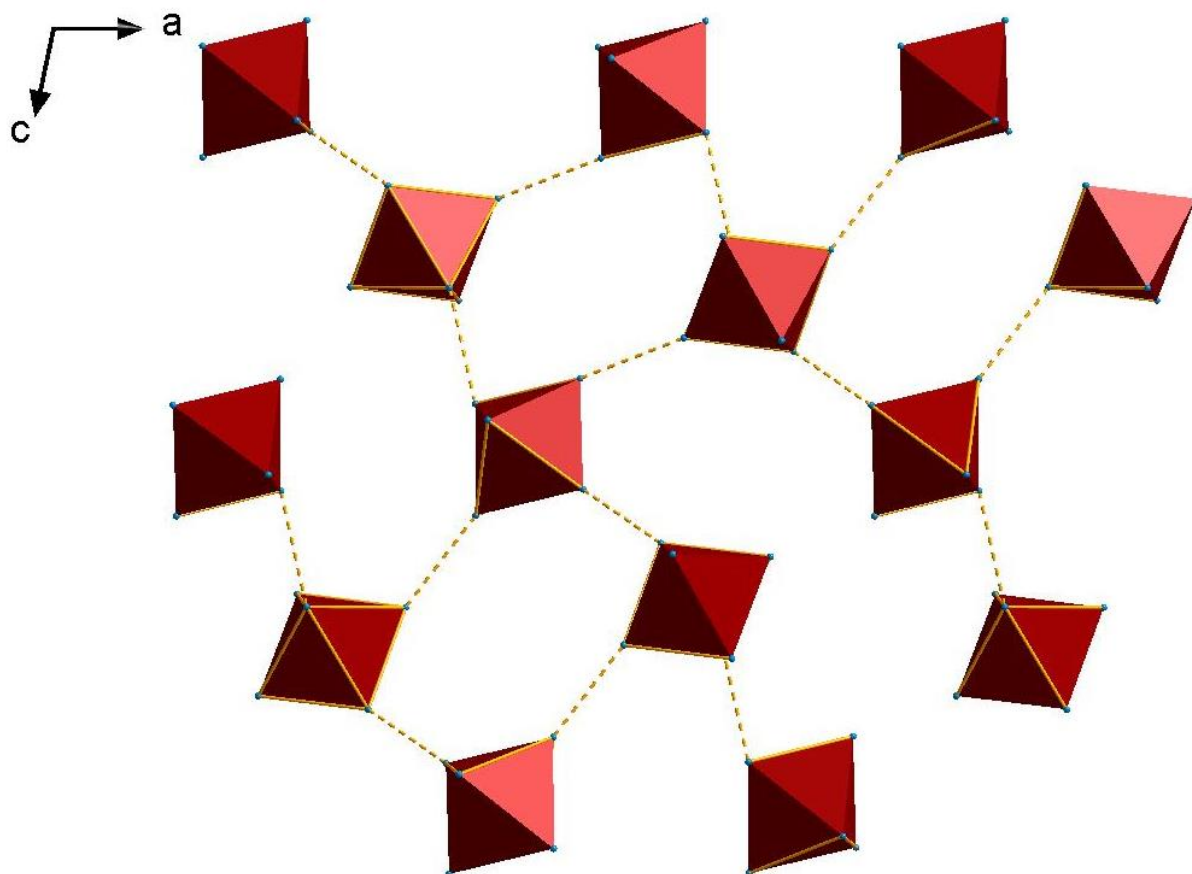
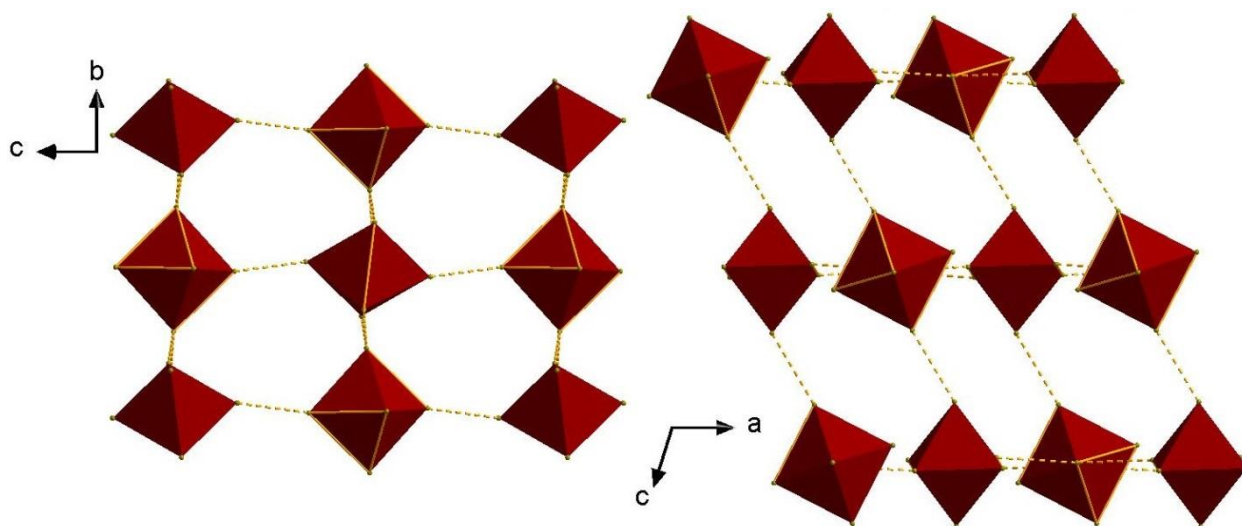


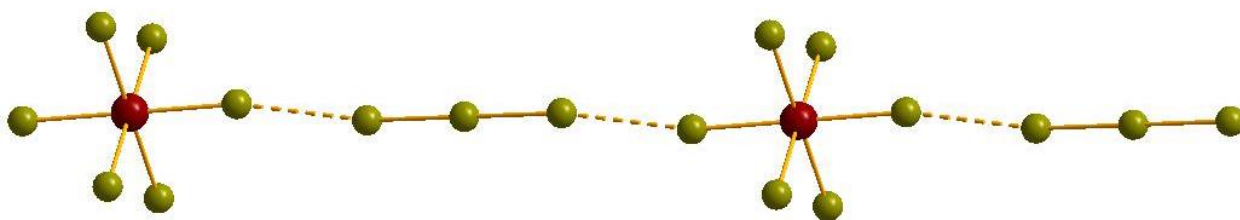
Рис. 68. Упаковка анионов  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров) в структуре **IA6**

В структуре **IA28** выделяется два чередующихся сорта анионов. Оба взаимодействуют с 6 соседними  $[\text{SbBr}_6]^-$ , однако в первом случае в этом участвуют все 6 бромидных лигандов, во втором – лишь 4, 2 из которых образуют контакты с двумя  $[\text{SbBr}_6]^-$  одновременно ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.397\text{--}3.536 \text{ \AA}$ , рис. 69).



**Рис. 69.** Упаковка анионов  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров) в структуре **IA28**

**Комплексы состава  $\text{Cation}_2[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$**  могут быть разделены на несколько типов. Во всех из них структурными единицами, составляющими анионную часть, являются анионы  $[\text{SbBr}_6]^-$  и  $\text{Br}_3^-$ , отличие заключается в их взаимной ориентации и системе контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ . Первый (*тип I*) является также наиболее распространенным среди продуктов реакций, проводимых по схеме XX вообще; к нему относятся полученные ранее [244.245.251] комплексы с катионами – протонированными производными 2-, 3- и 4-пиколиния (**IA3-IA5**), а также впервые синтезированные нами **IA2, IA17, IA22, IA29, IB1, IB3, IB7-IB9, IC1** и **ID3**. В структурах *типа I* каждый из фрагментов  $\{\text{SbBr}_6\}$  взаимодействует с двумя трибромид-анионами посредством пары противоположащих  $\text{Br}^-$ -лигандов таким образом, что они образуют одномерные цепочки с геометрией, относительно близкой к линейной (угол  $\text{Br}_{\text{term}}-\text{Br}_{\text{Br}_3}-\text{Br}_{\text{Br}_3}$  более  $135^\circ$ ) (Рис. 70).



**Рис. 70.** Одномерные цепочки  $\{[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{Br}_3)\}$  в комплексах типа I

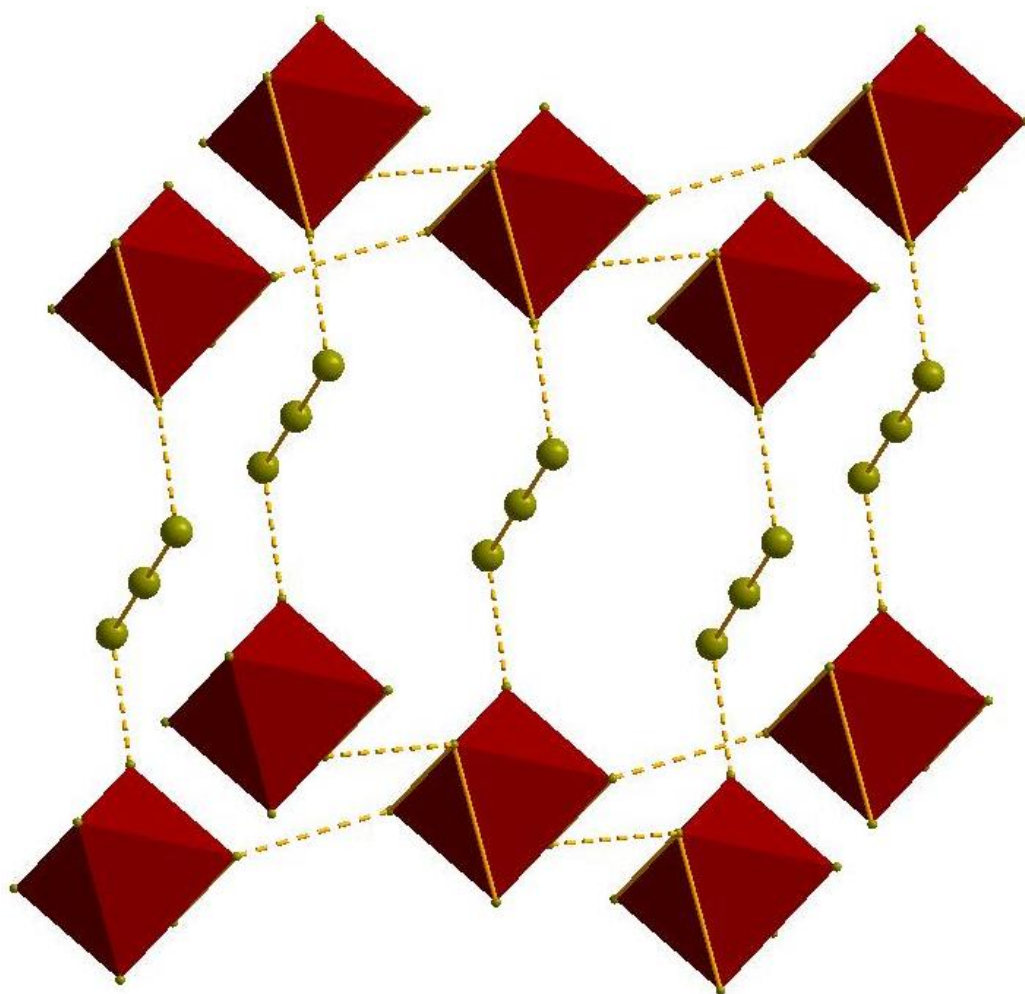


Интересно, что почти во структурах данного типа (единственное исключение – **ID3**) трибромидный фрагмент является симметричным (длины связей Br-Br равны (2.528-2.550 Å); расстояния Br...Br и углы Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br3</sub>-Br<sub>Br3</sub> варьируются в диапазонах 3.388-3.610 Å и 138.87-171.99°, соответственно (Табл. 23). При этом корреляции между длинами связей в {Br<sub>3</sub>} и контактов Br...Br не наблюдается (ср. напр. **IB8** и **IB9**). Наличие контактов Br...Br между бромидными лигандами {SbBr<sub>6</sub>} малохарактерно для типа I, а в тех случаях, где они есть, их длина превышает 3.6 Å.

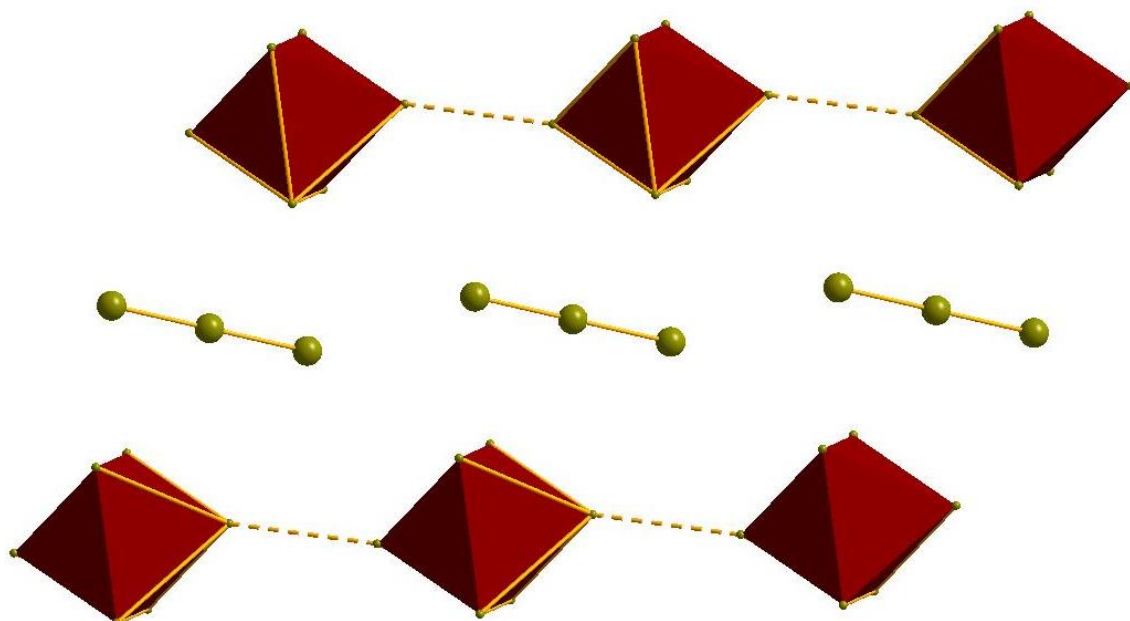
*Тип II* характеризуется значениями угла Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br3</sub>-Br<sub>Br3</sub>, в большей степени близкими к прямому (менее 135°, Табл. 24)); очевидно, что граница между типами весьма условна (см. напр. **IB8**). В **IA16** присутствуют контакты между фрагментами {SbBr<sub>6</sub>} (3.538 Å), связывающие их в двухмерные слои; таким образом, структура в целом является трехмерной (Рис. 71).

К *типу III* относится комплекс **IA13**, отличительной особенностью которого является отсутствие взаимодействия между {Br<sub>3</sub>} (Br-Br = 2.550 Å) и {SbBr<sub>6</sub>} (Br...Br = 3.704, что превышает сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух атомов Br). Схожее строение наблюдается в **IA30** (Br-Br = 2.530 Å); октаэдры {SbBr<sub>6</sub>} образуют цепочки (Рис. 72; Br...Br = 3.637 Å, Sb-Br = 2.550-2.562 Å). *Тип IV* представлен единственным соединением (**IB10**). В данной двухмерной структуре между бромидными лигандами соседних октаэдров {SbBr<sub>6</sub>} наблюдаются сильно удлиненные контакты (3.618 Å), связывающие их в линейные цепочки, которые, в свою очередь, связываются {Br<sub>3</sub>} (Br...Br = 3.574 и 3.624 Å) в слои (Рис. 73).

Наиболее сложное строение имеет **IA25** (*тип V*). Оно схоже с **IA26** (см. ниже): в структуре имеются цепочки {SbBr<sub>6</sub>} (Br...Br = 3.353 Å) и {(Br<sub>3</sub>)<sub>n</sub>}<sup>n-</sup> (Br-Br = 2.548 Å, Br...Br = 3.494 Å), однако, в отличие от **IA26**, они взаимодействуют между собой (3.574-3.657 Å), причем в образовании контактов участвуют только центральные атомы Br трибромидных фрагментов, и каждый из них связывается одновременно с двумя соседними цепочками {[SbBr<sub>6</sub>]}<sub>n</sub>, что приводит к трехмерной структуре (Рис. 74).



**Рис. 71.** Взаимодействия между слоями, образованными  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров), и трибромид-анионами в структуре **IA16**



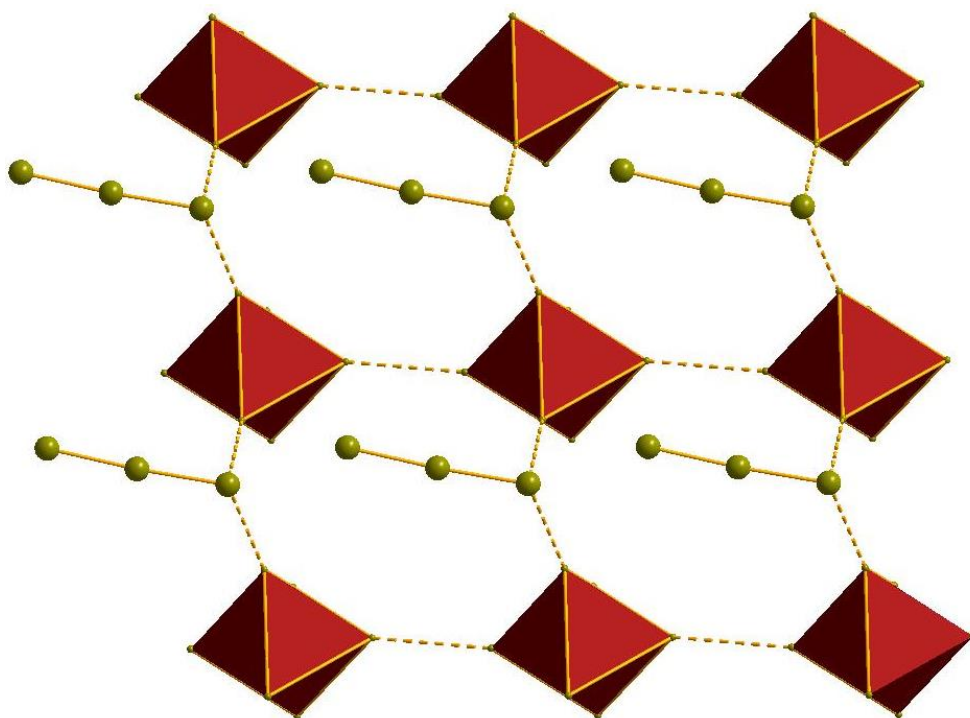
**Рис. 72.** Фрагмент упаковки в структуре **IA30**

**Таблица 23.** Избранные геометрические параметры в структурахCation<sub>2</sub>[Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (Тип I)

Комплекс	Br-Br (Br <sub>3</sub> ), Å	Br <sub>term</sub> -Br <sub>Br3</sub> , Å	Br <sub>term</sub> -Br <sub>Br3</sub> -Br <sub>Br3</sub> , °
IA2	2.550	3.465	167.00
IA11	2.538	3.435	162.21
IA12	2.543	3.388	157.81
IA17	2.548	3.541	149.53
IA19	2.542	3.595	149.47
IA22	2.546	3.511	155.54
IA29	2.539	3.610	155.64
IB1	2.539	3.466	164.09
IB3	2.547	3.393	149.95
IB7	2.540	3.568	171.99
IB8	2.528	3.424	138.87
IB9	2.540	3.404	171.95
ID3	2.502-2.581	3.503-3.652	140.61-150.07

**Таблица 24.** Избранные геометрические параметры в структурахCation<sub>2</sub>[Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (Тип II)

Комплекс	Br-Br (Br <sub>3</sub> ), Å	Br <sub>term</sub> -Br <sub>Br2</sub> , Å	Br <sub>term</sub> -Br <sub>Br2</sub> -Br <sub>Br2</sub> , °
IA16	2.557	3.567	76.59
IA27	2.557	3.548	94.34
IC2	2.550	3.569	97.23
IC3	2.539	3.513	116.08



**Рис. 73.** Взаимодействия между цепочками, образованными  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров), и трибромид-анионами в структуре **IB10**

Брутто-формулы анионной части **IA26** и **IA31** также имеют состав, соответствующий “ $\text{SbBr}_9$ ”, однако в данном случае в структурах присутствуют не классические трибромид-анионы, а бесконечные супрамолекулярные линейные цепочки  $\{\{\text{Br}_2\}\text{Br}\}^{n-}$ , построенные из молекул  $\{\text{Br}_2\}$ , связанных ионами  $\text{Br}^-$ . В комплексе **IA26**  $\text{Br}-\text{Br} = 2.370 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br} = 2.940\text{-}3.115 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}-\text{Br}-\text{Br} = 170.48\text{-}178.58^\circ$ ; цепочки  $\{\{\text{Br}_2\}\text{Br}\}^{n-}$  располагаются параллельно цепочкам, образованным  $[\text{SbBr}_6]^-$  ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.589 \text{ \AA}$ , Рис. 75). Каждый из бромантимонат-анионов взаимодействует с также с атомами  $\text{Br}$  двух катионов  $2\text{-Br-5-MePyH}^+$  ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.530 \text{ \AA}$ ). В **IA31** цепочки  $\{\{\text{Br}_2\}\text{Br}\}^{n-}$  имеют зигзагообразное строение ( $\text{Br}-\text{Br} = 2.377 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}\cdots\text{Br} = 2.956 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}-\text{Br}-\text{Br} = 129.63^\circ$ ), а анионы  $[\text{SbBr}_6]^-$  образуют трехмерный каркас ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.453\text{-}3.581 \text{ \AA}$ ). Катионы  $2,6\text{-BrPyH}^+$  также вовлечены в образование **ГС** ( $\text{Br}\cdots\text{Br} = 3.370\text{-}3.504 \text{ \AA}$ ).

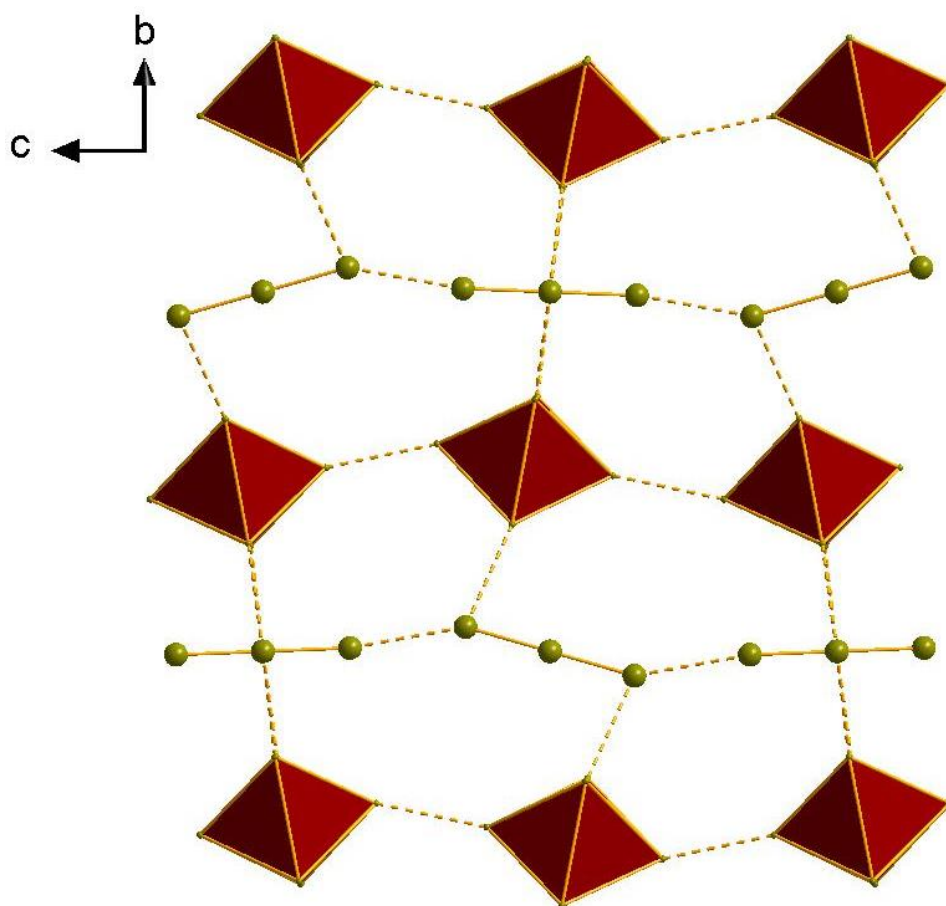


Рис. 74. Фрагмент упаковки в структуре IA25

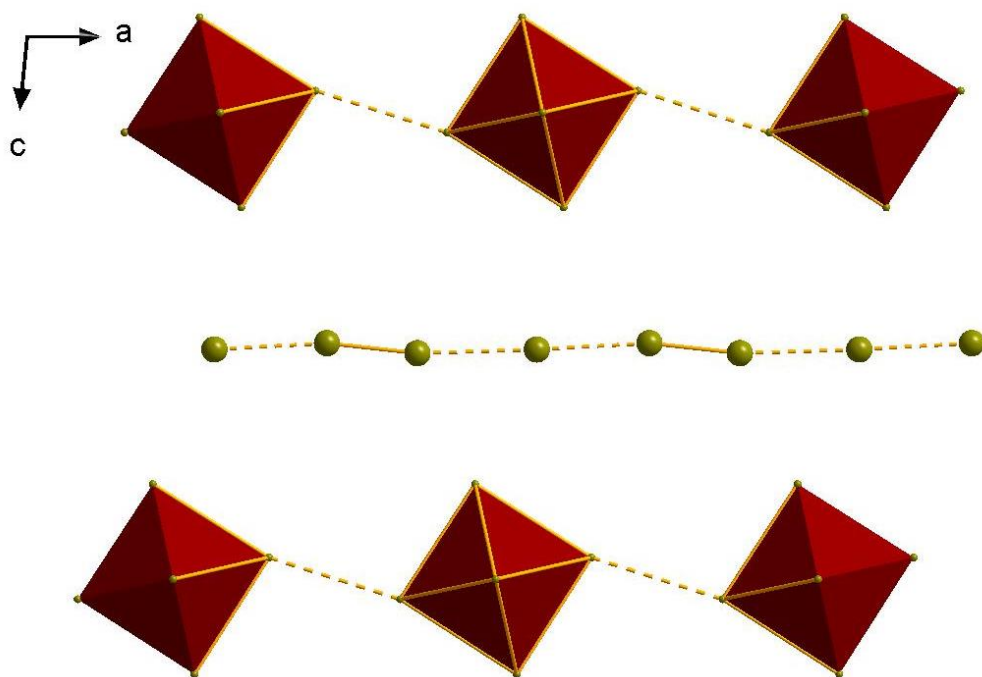
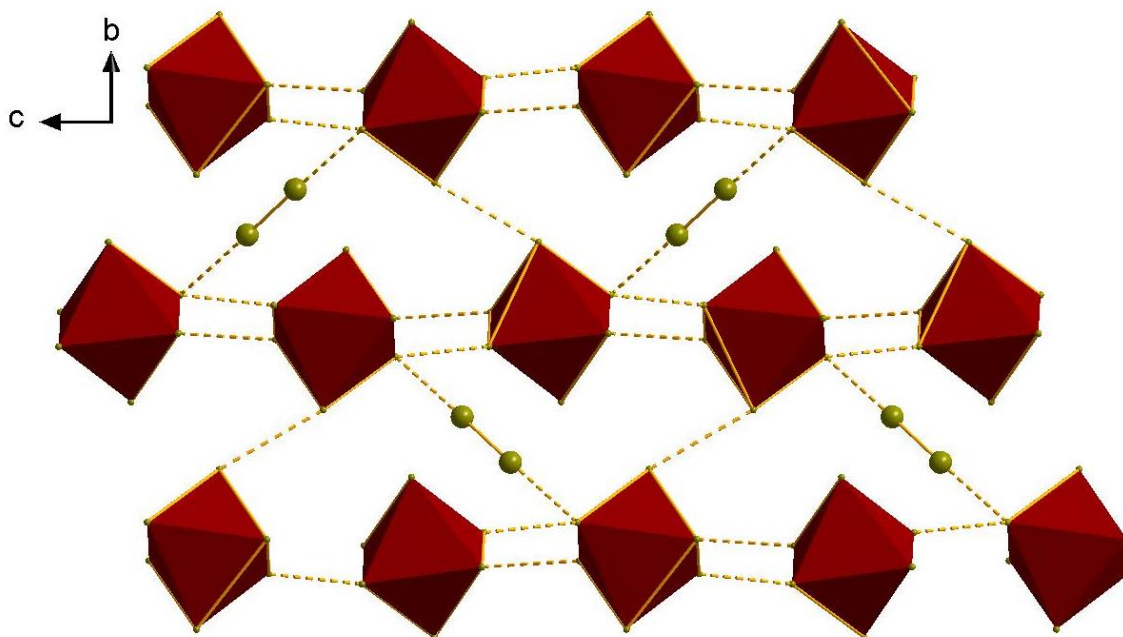


Рис. 75. Цепочки  $\{\{\text{Br}_2\}\text{Br}\}^n$  и  $[\text{SbBr}_6]^-$  (отображены в виде октаэдров) в структуре IA26

Полибромид-бромантимонаты, имеющие состав анион-полибромидной части, отличный от “SbBr<sub>6</sub>” и “SbBr<sub>9</sub>”, сравнительно редки, а их строение, как правило, является уникальным – определенные мотивы встречаются в единичных соединениях. Попытки их дальнейшей классификации, исходя из особенностей строения, не привели к успеху в силу их разнородности – нам не удалось найти достаточно простую и наглядную систему, применение которой имело бы практический смысл. Исходя из этого, все остальные комплексы, рассмотренные ниже, разбиты на несколько групп в зависимости от состава, то есть содержания Br (за исключением атомов брома, входящих в состав органических катионов) на формульную единицу.

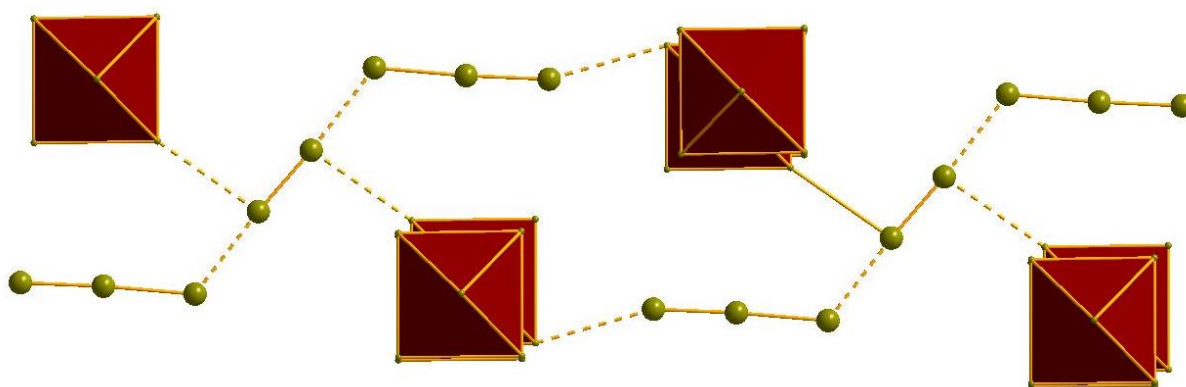
**Комплексы “SbBr<sub>7</sub>”** представлены **IA15**. Данное соединение впервые было получено *Petzold* [243]. Данные элементного анализа [243] точно соответствуют формуле (2,4,6-MePy)SbBr<sub>7</sub>; авторами также верно было определено наличие полибромидных фрагментов и оценено их количество.

Строение **IA15** показано на рис. 76. Октаэдры {SbBr<sub>6</sub>} образуют трехмерную структуру (Br...Br = 3.351-3.589 Å); помимо этого, в структуре присутствуют дибром-фрагменты (формально 0.5 на один [SbBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, Br...Br = 3.267 Å).



**Рис. 76.** Фрагмент структуры **IA15**

**Комплексы "SbBr<sub>10</sub>".** В структуре **IA10** [SbBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup> образуют цепочки (Br...Br = 3.264 Å), связанные между собой (3.592 Å) специфическими N-образными (Br-Br-Br = 122.66°) октабромидными ассоциатами (Рис. 77). Последние состоят из двух асимметричных трибромид-анионов (Br-Br = 2.434-2.694 Å), соединенных между собой дибром-«линкером» (Br-Br = 2.365 Å, Br...Br = 3.039 Å). Подобные структурные мотивы были ранее описаны для полибромидных солей различных катионов (см. напр. [224–226]).



**Рис. 77.** Фрагмент структуры **IA10**

**Комплексы "SbBr<sub>11</sub>".** На данный момент получено два соединения, соответствующих данному составу, и они являются наиболее богатым бромом среди полибромид-бромантимонатов(V) вообще. В первом из них - **IA14** – одномерная структура (рис. 78) состоит из [SbBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, соединяемых (Br...Br = 3.434-3.559 Å) асимметричными пентабромидными фрагментами, имеющими V-образную форму (Br-Br = 2.396-2.775 Å, Br-Br-Br = 100.73°). Как и в случае **IA10**, данный структурный фрагмент встречается в полибромидных солях (см. напр. [223.261]). В отличие от большинства рассмотренных выше комплексов, **IB5** представляет собой симметричный димер (Рис. 79), образованный двумя [SbBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и двумя пентабромид-анионами (Br-Br = 2.388-2.772 Å). Расстояния Br...Br между бромидными лигандами и {Br<sub>5</sub>}<sup>-</sup> составляют 3.412 Å, между двумя фрагментами {Br<sub>5</sub>}<sup>-</sup> – 3.241 Å.

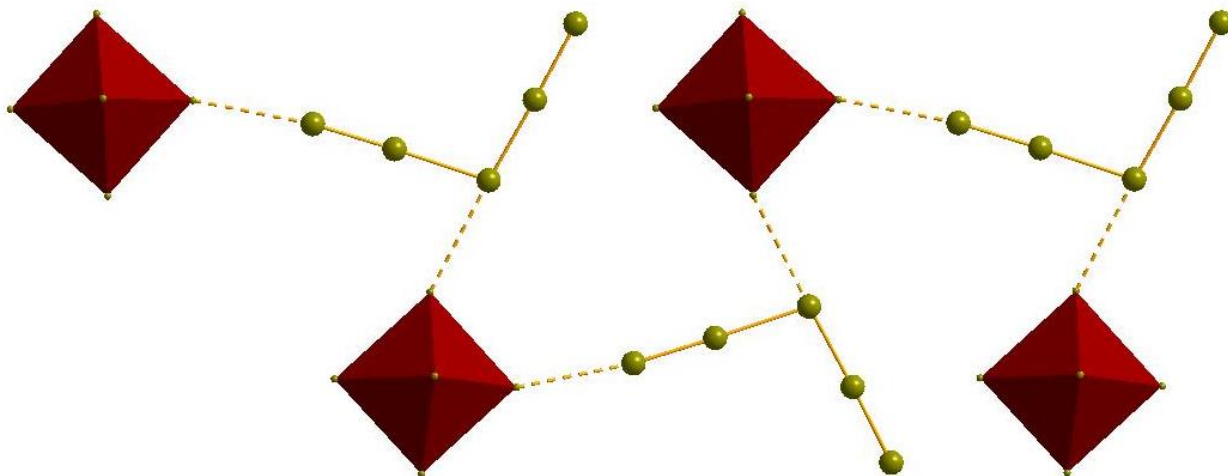


Рис. 78. Одномерные цепочки, образованные  $[SbBr_6]^-$  и  $\{Br_5\}^-$ , в структуре IA14

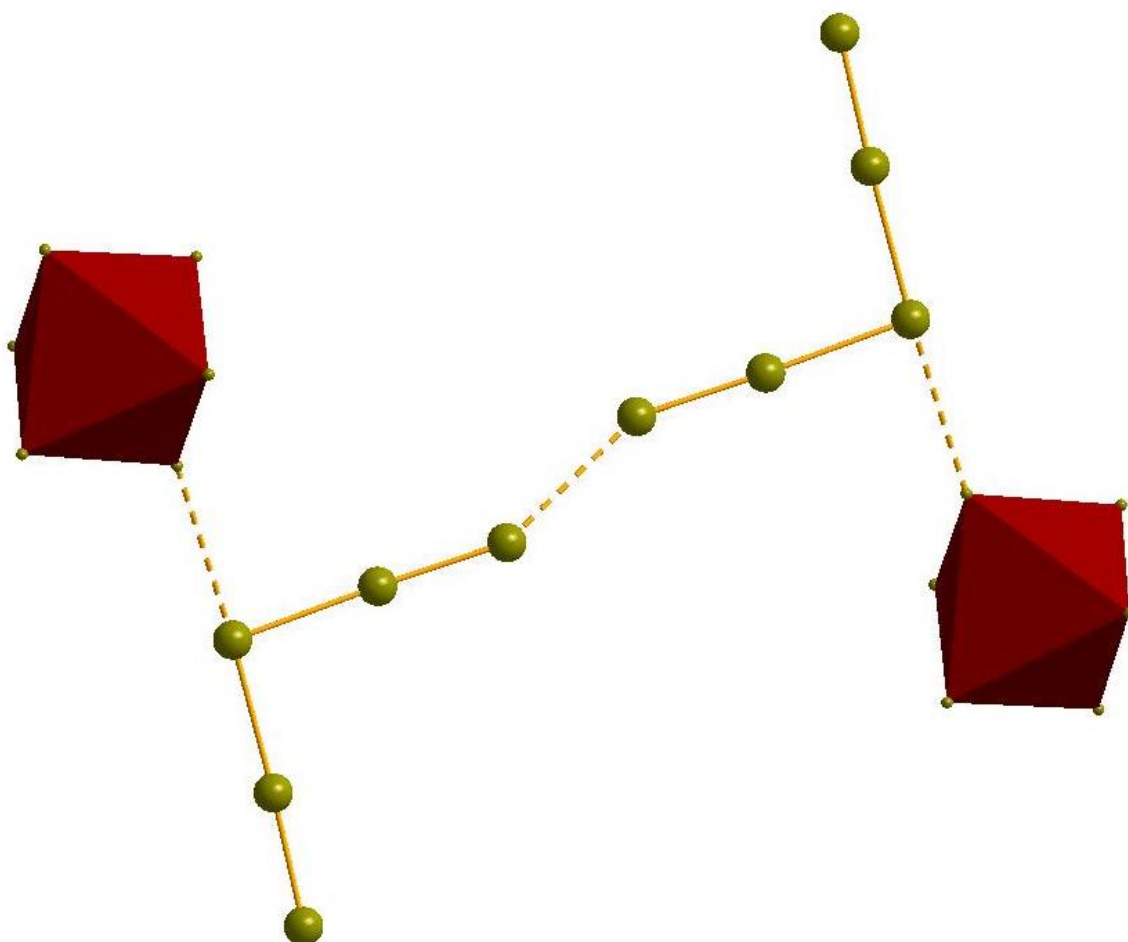


Рис. 79. Димер  $\{[SbBr_6](Br_5)\}_n^{4-}$  в структуре IB5



**Смешанновалентные бромантимонаты.** Как отмечалось выше, избыток  $\text{Br}_2$  в растворе при проведении реакций по схеме 4 не всегда приводит к полному окислению  $\text{Sb(III)}$  до  $\text{Sb(V)}$ , хотя такой путь реализуется наиболее часто. Ранее было описано лишь одно соединение, содержащее одновременно бромантимонат(III) и (V) - анионы [247], причем оба «строительных блока» являлись моноядерными.

В ходе нашей работы нам удалось расширить круг комплексов данного типа. Так, анионная часть **IB4** состоит из моноядерных фрагментов  $\{\text{SbBr}_6\}$  и биядерных  $\{\text{Sb}_2\text{Br}_9\}$ . Исходя из состава элементарной ячейки и длин связей  $\text{Sb-Br}$ , первые могут быть однозначно определены как бромантимонаты(V) (2.525-2.563 Å). Геометрия  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$  необычна и не имеет аналогов в химии ГМ(III) 15 группы. Данный анион может быть представлен как производное  $[\text{M}_2\text{X}_{10}]^{4-}$  (весьма распространенный структурный тип, см. напр. [262–266] для  $\text{Sb(III)}$ , [267–273] для  $\text{Bi(III)}$ ), в котором из координационной сферы одного из атомов  $\text{Sb}$  удален один из терминальных бромидных лигандов. Интересно, что при этом не происходит значимого искажения структуры: длины связей  $\text{Sb-Br}_{\text{term}}$  (2.529-2.912 Å) и  $\text{Sb-}\mu_2\text{-Br}$  (2.971-3.208 Å) соответствуют таковым в  $[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ , а координационный полиэдр второго атома  $\text{Sb}$  представляет собой тетрагональную пирамиду (Рис. 80). Очевидно, что это связано с эффектом неподеленной пары при  $\text{Sb(III)}$ : КЧ 5 нередко встречается в комплексах сурьмы, хотя и нетипично для ГА [38].

Система контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  (Рис. 80) также весьма необычна. Помимо ожидаемых взаимодействий между анионами  $[\text{SbBr}_6]^-$  (3.389 Å), в результате чего они образуют цепочки, нами было обнаружено, что расстояния между терминальными бромидными лигандами соседних  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$  также являются весьма короткими (3.425 Å). Такие взаимодействия нехарактерны для бромантимонатов(III), однако, как отмечено выше, длины связей  $\text{Sb-Br}$  в  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ , а также состав элементарной ячейки, однозначно говорят в пользу  $\text{Sb(III)}$ .

Комплекс **IB2** имеет схожий состав, но иное строение (Рис. 81). В отличие от **IB2**, анионы  $[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_9]^{3-}$  в структуре **IB2** принадлежат к общему для **ГВ** и **ГА** типу  $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$ , в котором два октаэдра  $\{\text{MX}_6\}$  объединены общей гранью ( $\text{Sb-Br}_{\text{term}} = 2.645-$

2.686 Å, Sb- $\mu_2$ -Br = 2.935-3.050 Å). [18.43.48.54.272.274–277] Между  $[\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и  $[\text{SbBr}_6]^-$  (разупорядочены по 2 позициям) наблюдаются контакты Br...Br (3.359), причем в их образовании участвуют  $\mu_2$ -мостиковые бромидные лиганды (Рис. 81).

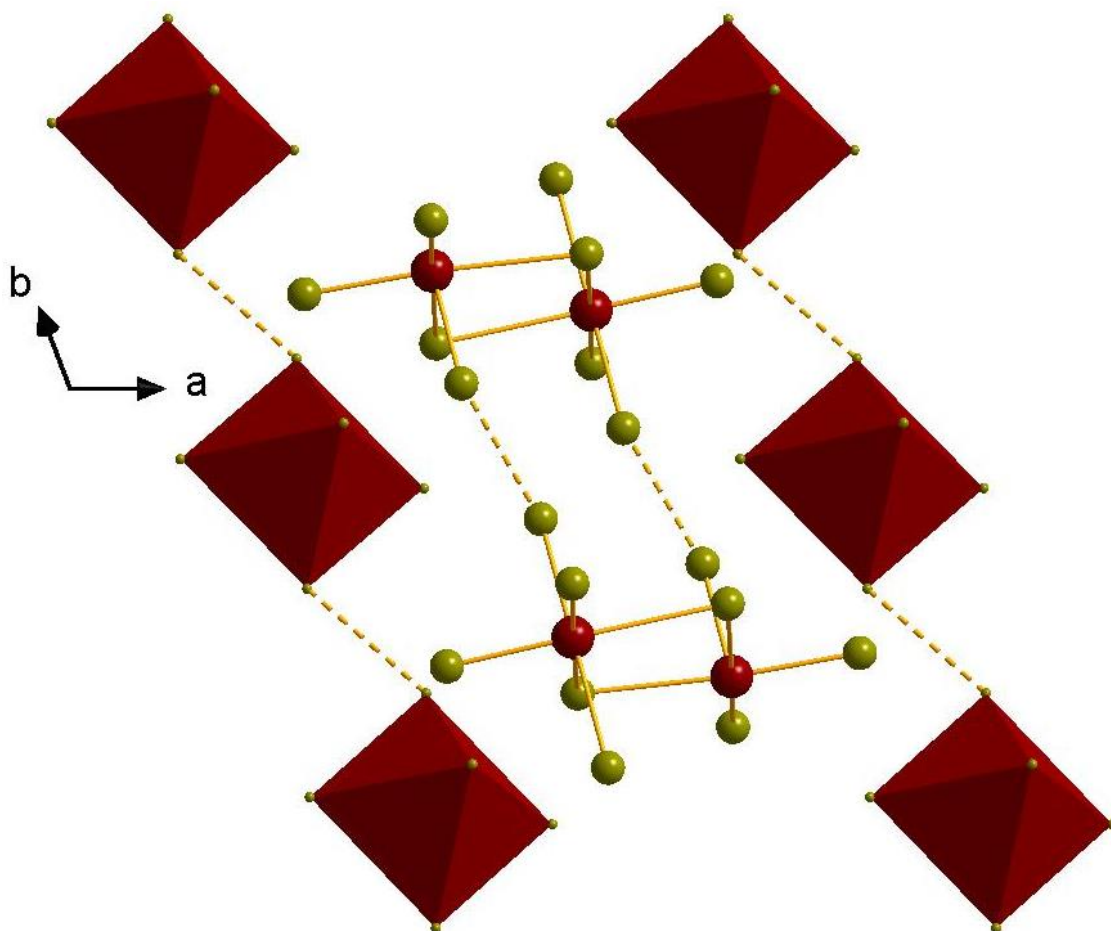


Рис. 80. Фрагмент структуры IB4

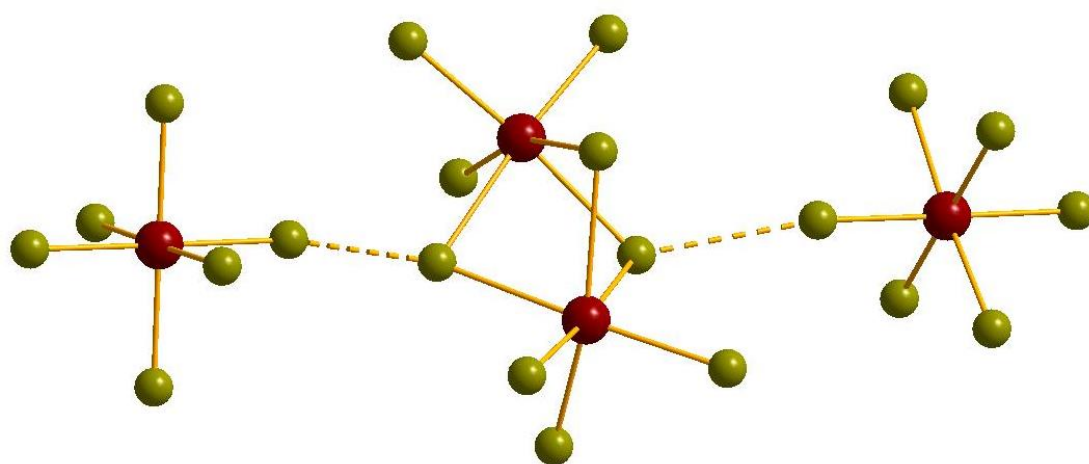


Рис. 81. Фрагмент структуры IB2

**Термическая стабильность некоторых соединений серии I.** Наиболее простыми для интерпретации являются термограммы комплексов типа Cation[Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>]. Согласно полученным данным [257], в зависимости от природы катиона, могут реализовываться два различных сценария. Первый из них наблюдается в случае катионов – протонированных сравнительно слабых азотистых оснований. Начальная ступень разложения соответствует потере HBr при сравнительно низкой температуре, после чего следует непрерывный распад с полной потерей массы до ≈ 200°C, что связано с образованием летучих продуктов – исходное основание + Br<sub>2</sub> + SbBr<sub>3</sub>. Этой схемой описывается поведение **IA20** и **IA21** (Рис. 82); элиминирование HBr до 50°C, полная потеря массы достигается при 190 и 180°C, соответственно. [258]

Второй сценарий реализуется чаще. Он отличается тем, что первый этап разложения, соответствует элиминированию фрагмента {Br<sub>2</sub>}, что, очевидно, связано с восстановлением Sb(V) до Sb(III). Интересно, что по данной схеме разлагаются комплексы **IA23** и **IA24**, родственные **IA20** и **IA21**: в обоих случаях первая стадия наблюдается при T > 120°C, полная потеря массы – при T > 200°C (Рис. 83 и 84). Можно предположить, что различия в поведении пар **IA20/IA21** и **IA23/IA24** связаны с основностью соответствующих хлор- и бромпиридинов (для 3-замещенных производных она выше [208]). На термограммах **IA23/IA24** не удастся идентифицировать стадию, соответствующую депротонированию катиона, декоординации Br<sup>-</sup> и удалению HBr – как и для **IA20/IA21**, после четко различимого первого этапа масса теряется непрерывно.

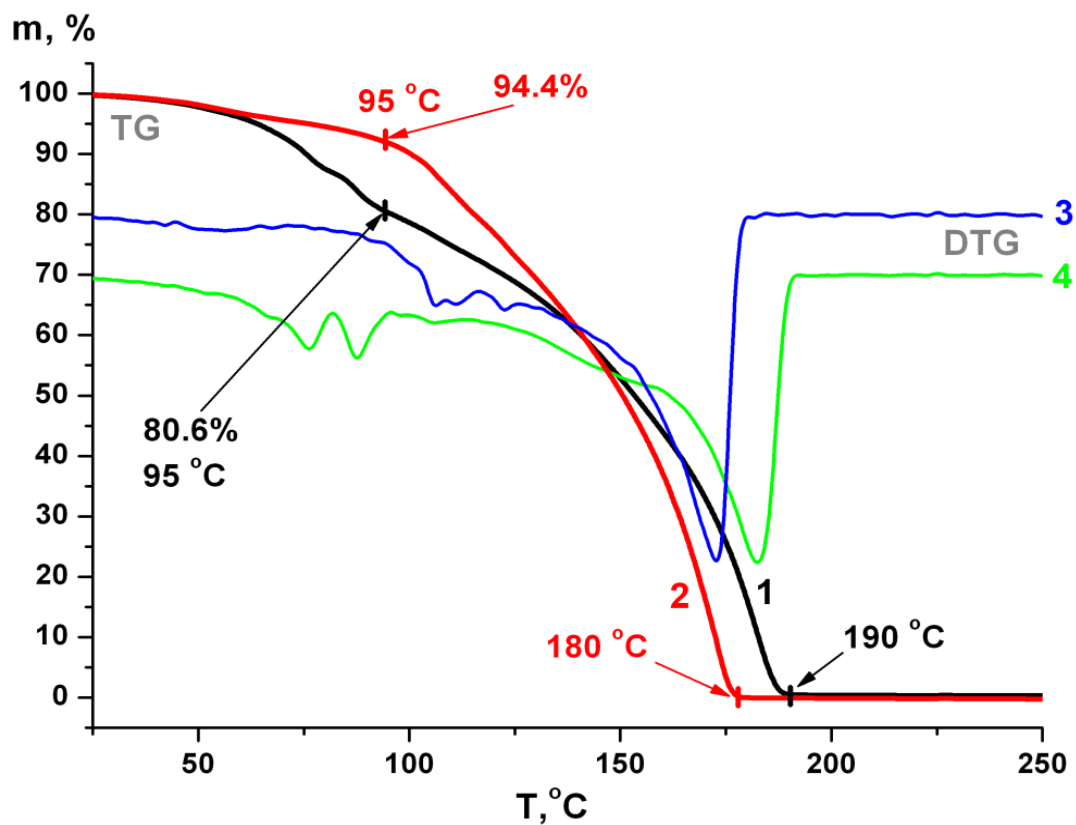


Рис. 82. Кривые ТГ (1,2) и ДТГ (3,4) для IA20 и IA21

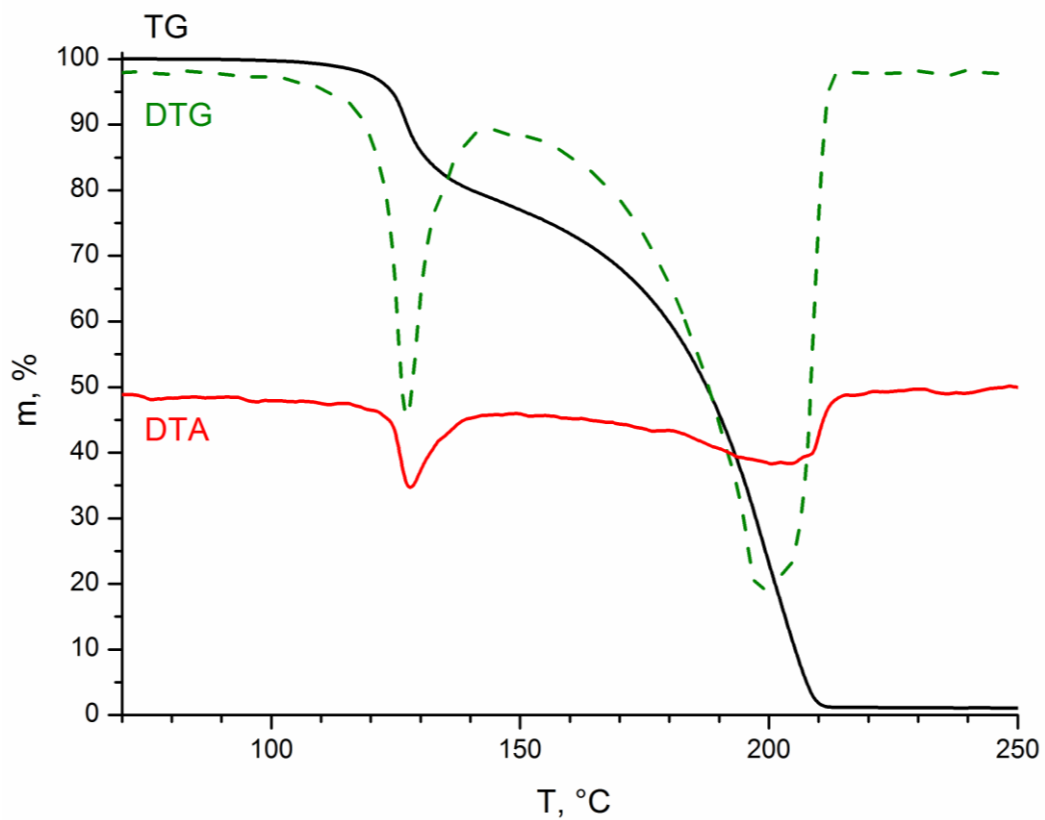
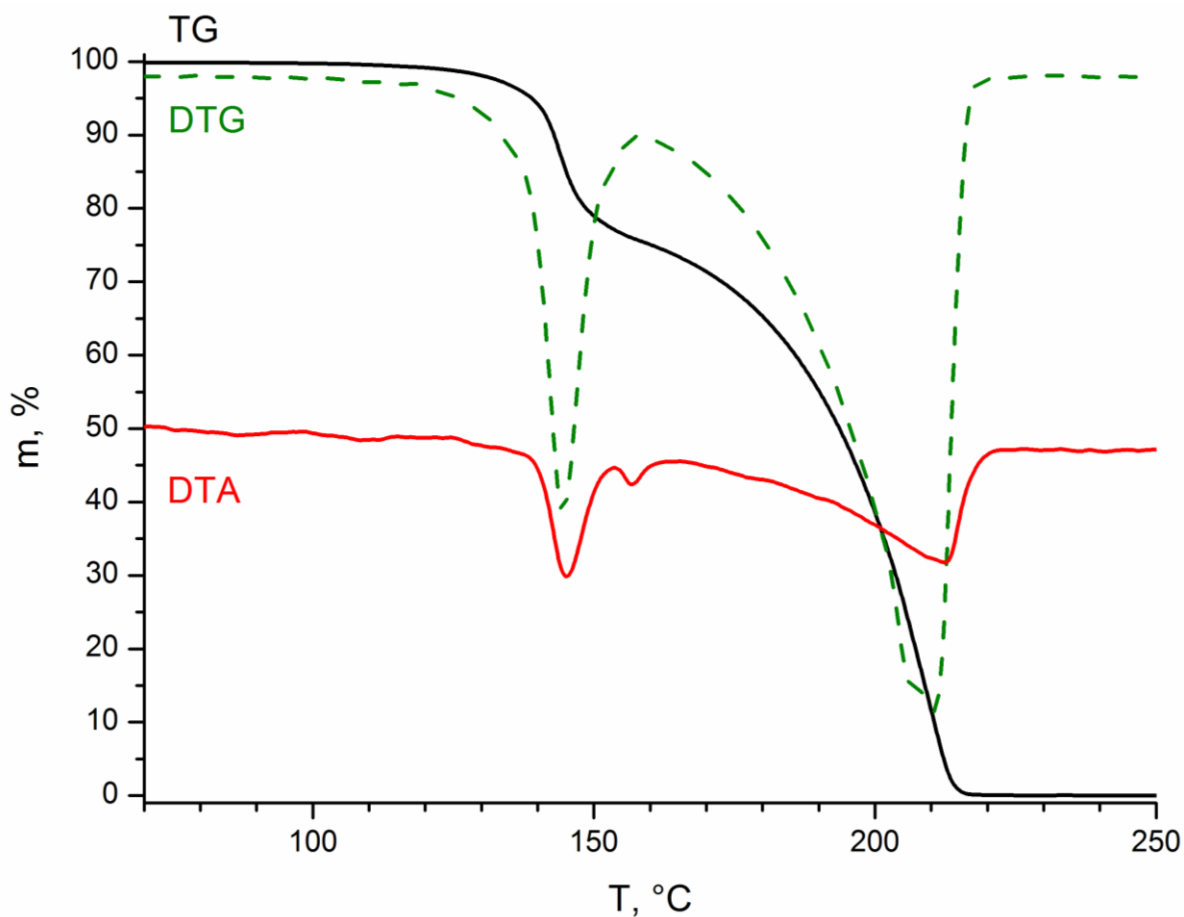


Рис. 83. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для IA23

Несмотря на то, что разложение комплексов с катионами – кватернизованными аминами также описывается вторым сценарием, их стабильность может варьироваться в весьма широком диапазоне. Так, **IA6** теряет {Br<sub>2</sub>} уже при T ≈ 65°C, в то время как **ID2** – при T ≈ 105°C (Рис. 85), **IA9** – при ≈ 115°C (Рис. 86).



**Рис. 84.** Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для **IA24**

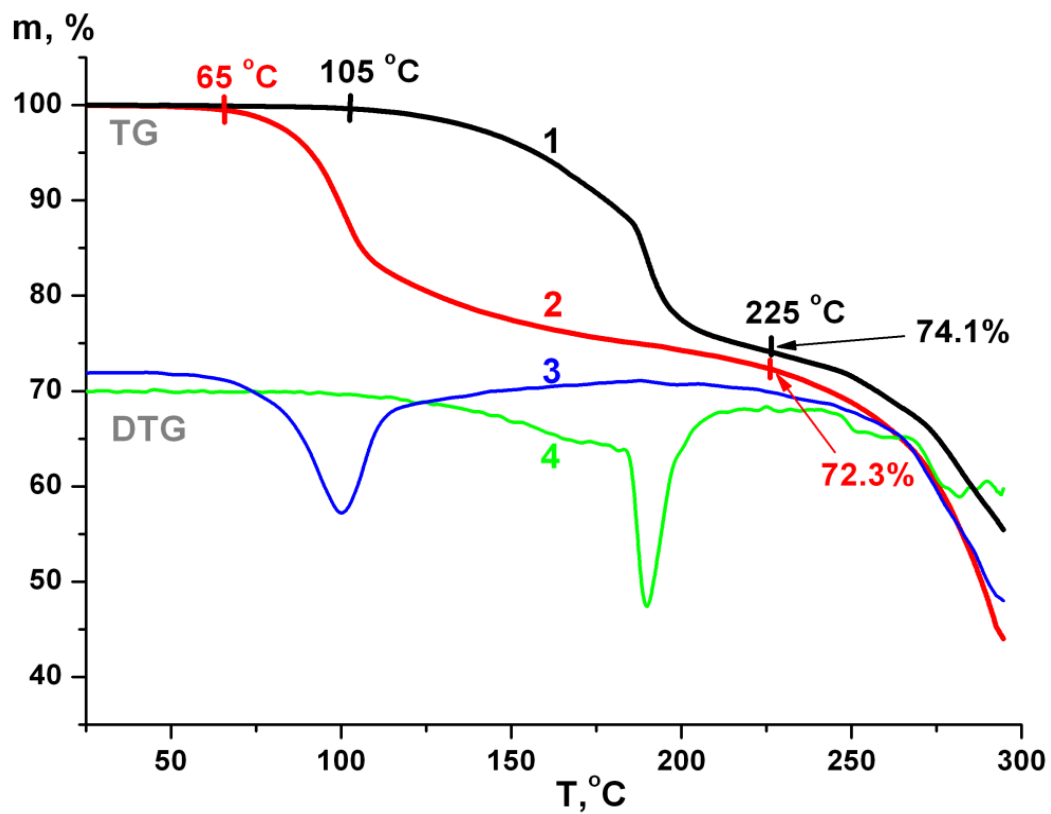


Рис. 85. Кривые ТГ (1,2) и ДТГ (3,4) для IA6 и ID2

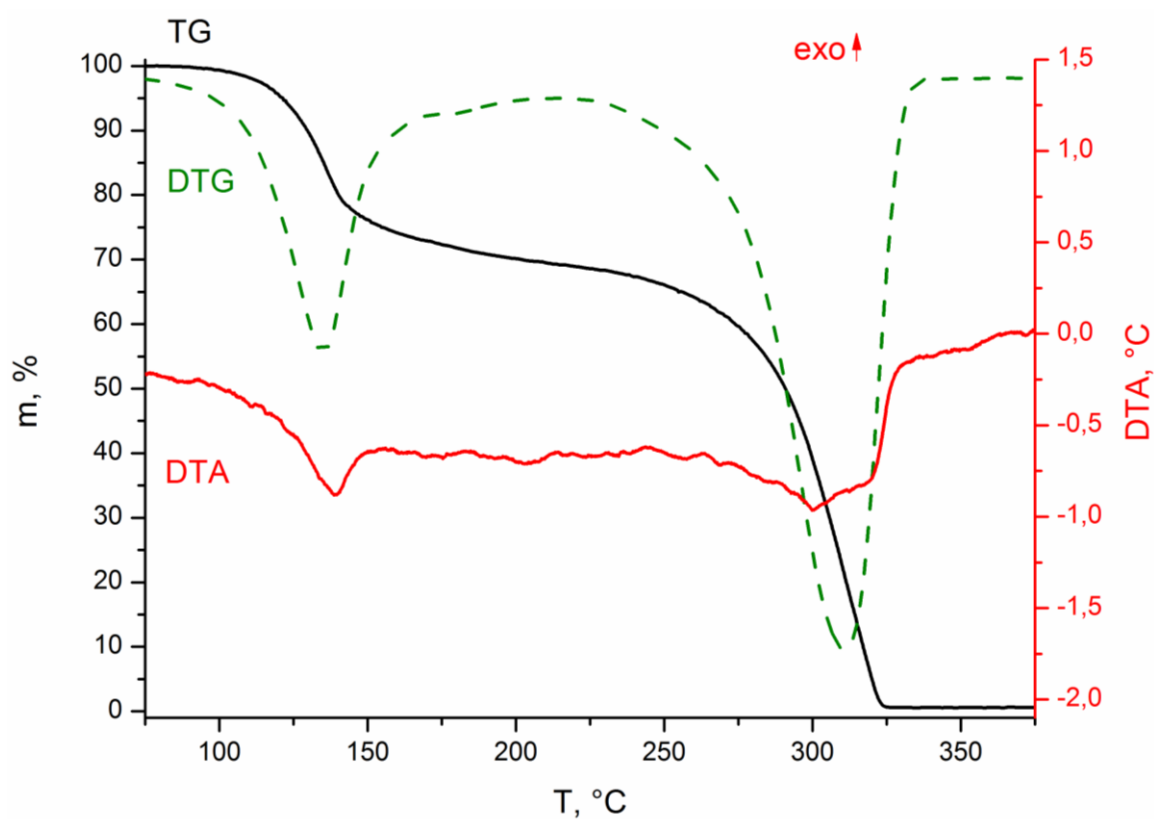


Рис. 86. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для IA9

**Энергии взаимодействия галоген...галоген.** Для оценки энергий данных контактов нами был применен подход, аналогичный описанному выше (см. 3.1.4). Результаты приведены в Таблицах 25-29 (с разбиением по структурным типам).

Квантовохимические расчеты показывают, что контакты  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  в соединениях типа  $\text{cation}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$  имеют энергии 1.3-2.8, 1.1-2.4, 1.5-3.3 и 1.4-3.2 ккал/моль, в зависимости от применяемого метода оценки, то есть варьируются в весьма широком диапазоне. Сравнение энергий взаимодействий  $\text{Br}_{\text{term}}\cdots\text{Br}_{\text{term}}$  (между октаэдрами  $\{\text{SbBr}_6\}$  и различных  $\text{Br}_{\text{term}}\text{-Br}_{\text{Br}_3}$  (вне зависимости от структурного типа) показывает, что они сопоставимы, а в некоторых случаях  $\text{Br}_{\text{term}}\cdots\text{Br}_{\text{term}}$  являются более сильными (см. напр. **IA7**). Для отдельных структурных типов наблюдается некоторое сходство величин энергий аналогичных контактов (Табл. 25-29), однако в основном все они принадлежат одному и тому же диапазону (в основном  $<3$  ккал/моль). Исключениями являются **IA7** и **IA10** (до 3.3 и 4.6 ккал/моль, соответственно). В некоторых случаях в образовании контактов галоген...галоген участвуют катионы – галогензамещенные производные пиридиния, при этом их энергии также могут иметь сопоставимые значения (см. напр. **IA22**,  $\text{I}\cdots\text{Br} =$  до 2.5 ккал/моль).

Можно предположить, что именно наличие контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  в  $\text{cation}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$ , в некоторых случаях приводящее, как отмечено выше, к образованию трехмерных супрамолекулярных каркасов, оказывает влияние на фотовольтаические свойства данных соединений (на данный момент они экспериментально изучены для одного из представителей данного класса – **IA6**).<sup>13</sup> [259] Детальный теоретический анализ электронной структуры материалов на основе **IA6** был выполнен Egger [278].

---

<sup>13</sup> В рамках совместного проекта с группой, возглавляемой П.А. Трошиным (ИПХФ РАН/Сколтех), нами была впервые продемонстрирована возможность использования бромантимонатов (V) при создании солнечных батарей. В данной работе приводятся лишь химические аспекты этого исследования; часть, связанная с изучением фотовольтаических свойств, подробно описана в [259].

**Таблица 25.** Легенда см. Табл. 7, для соединений cation[Sb<sup>V</sup>Br<sub>6</sub>]

Контакты	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$E_{int}^c$	$E_{int}^d$	$I$	WI
<b>IA7</b>											
Br9...Br3	0.015	0.039	0.000	-0.009	0.009	2.8	2.4	3.3	3.2	3.318	0.01
Br10...Br19	0.010	0.025	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.561	0.00
<b>IA8</b>											
Br5...Br9	0.014	0.035	0.000	-0.008	0.008	2.5	2.2	2.9	2.9	3.363	0.01
Br4...Br27	0.010	0.024	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.593	0.00
Br15...Br3	0.009	0.023	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.631	0.00
<b>IA9</b>											
Br20...Br4	0.008	0.020	0.000	-0.004	0.005	1.3	1.3	1.5	1.8	3.633	0.01
Br5...Br9	0.008	0.019	0.000	-0.004	0.004	1.3	1.1	1.5	1.4	3.591	0.01
<b>IA28</b>											
Br7...Br26	0.013	0.033	0.000	-0.008	0.008	2.5	2.2	2.9	2.9	3.397	0.01
Br1...Br10	0.012	0.030	0.000	-0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.456	0.01
Br20...Br1	0.011	0.027	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.535	0.01



**Таблица 26.** Легенда см. Табл. 7, для соединений  $\text{cation}_2\{[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{Br}_3)\}$ , тип I

Контакты	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{\text{int}}^a$	$E_{\text{int}}^b$	$E_{\text{int}}^c$	$E_{\text{int}}^d$	/	WI
<b>IA2</b>											
Br6...Br8	0.008	0.021	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.652	0.01
Br5...Br14	0.009	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.604	0.01
Br7...Br13	0.010	0.025	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.466	0.02
<b>IA3</b>											
Br5...Br9	0.010	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.491	0.03
<b>IA5</b>											
Br1...Br9	0.011	0.024	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.461	0.04
<b>IA12</b>											
Br6...Br23	0.015	0.027	0.000	-0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.386	0.11
Br3...Br15	0.009	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.655	0.00
Br8...Br3	0.008	0.020	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.693	0.01
Br5...Br20	0.008	0.021	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.699	0.00
<b>IA17</b>											
Br1...Br8	0.011	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.541	0.06

**Таблица 27.** Легенда см. Табл. 7, для соединений  $\text{cation}_2\{[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{Br}_3)\}$ , тип I и II

Контакты	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{\text{int}}^a$	$E_{\text{int}}^b$	$E_{\text{int}}^c$	$E_{\text{int}}^d$	/	WI
<b>IA22</b>											
Br22...Br5	0.011	0.024	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.512	0.03
I19...Br2	0.012	0.030	0.000	-0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.554	0.06
<b>IA29</b>											
Br3...Br8	0.010	0.019	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.609	0.06
<b>IA16</b>											
Br7...Br9	0.010	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.567	0.02
Br5...Br11	0.010	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.539	0.02
Br19...Br6	0.010	0.024	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.531	0.02
<b>IA27</b>											
Br2...Br8	0.011	0.027	0.000	-0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.548	0.02
<b>IC1</b>											
Br5...Br10	0.009	0.019	0.000	-0.004	0.005	1.3	1.3	1.5	1.8	3.619	0.02

**Таблица 28.** Легенда см. Табл. 7, для прочих полибромид/бромантимонатов

Контакты	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$E_{int}^c$	$E_{int}^d$	$I$	WI
<b>IA10</b>											
Br7...Br15	0.014	0.037	0.001	-0.008	0.008	2.5	2.2	2.9	2.9	3.265	0.03
Br8...Br4	0.009	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.596	0.01
Br2...Br12	0.009	0.023	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.594	0.01
Br11...Br22	0.023	0.056	0.001	-0.012	0.013	3.8	3.5	4.4	4.6	3.040	0.17
<b>IA14</b>											
Br2...Br15	0.009	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.559	0.01
Br6...Br8	0.010	0.026	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.434	0.02
<b>IA15</b>											
Br5...Br14	0.010	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.593	0.01
Br1...Br29	0.011	0.027	0.000	-0.006	0.006	1.9	1.6	2.2	2.1	3.427	0.02
Br4...Br19	0.012	0.031	0.001	-0.007	0.007	2.2	1.9	2.5	2.5	3.354	0.03
Br8...Br6	0.015	0.038	0.001	-0.008	0.009	2.5	2.4	2.9	3.2	3.272	0.08

**Таблица 29.** Легенда см. Табл. 7, для прочих полибромид/бромантимонатов

Контакты	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H_b$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$E_{int}^c$	$E_{int}^d$	$I$	WI
<b>IA25</b>											
Br2...Br18	0.013	0.030	0.000	-0.006	0.007	1.9	1.9	2.2	2.5	3.353	0.06
Br3...Br11	0.009	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.574	0.01
Br6...Br23	0.009	0.021	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.635	0.01
Br4...Br8	0.008	0.020	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.657	0.01
<b>IA26</b>											
Br8...Br5	0.010	0.025	0.001	-0.005	0.006	1.6	1.6	1.8	2.1	3.528	0.03
Br1...Br21	0.010	0.022	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.588	0.02
<b>IA30</b>											
Br6...Br9	0.009	0.021	0.000	-0.005	0.005	1.6	1.3	1.8	1.8	3.637	0.00

### 3.2.4. Полиидид-бромантимонаты(III)

По аналогии с бромовисмутатами(III) и бромотеллуратами(IV), мы решили изучить реакции типа

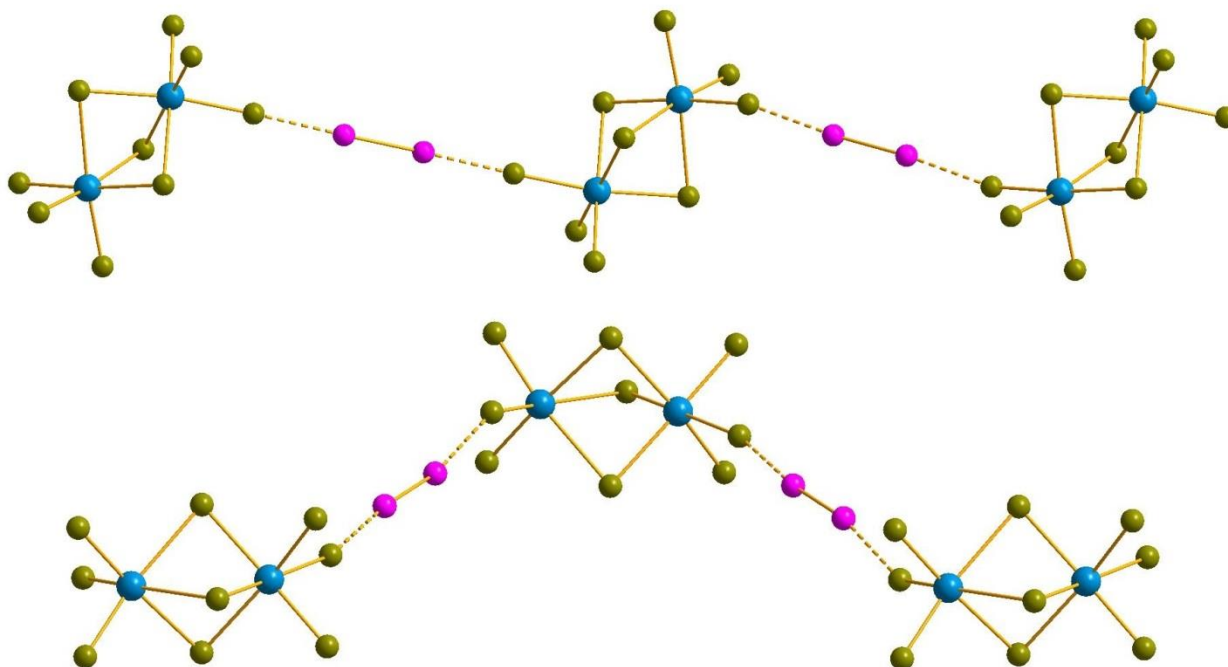


предполагая, что: а) в отличие от  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  не способен окислить  $\text{Sb(III)}$  до  $\text{Sb(V)}$ , 2) гипотетические полиидид-бромантимонаты(III) должны демонстрировать оптические свойства, привлекательные с точки зрения фотовольтаики (малые значения ШЗЗ).

В общей сложности нами было проведено несколько десятков экспериментов с использованием около 20 солей различных органических катионов (Таблица 30), однако в большинстве случаев они не привели к желаемым результатам. Как и для серии F, в ряде опытов нами были выделены полигалогенидные соли соответствующих катионов – полиидидобромиды либо полиидиды; образование последних свидетельствует о частичном диспропорционировании  $\text{I}_2$ . В некоторых случаях при варьировании концентраций реагентов и их соотношения наблюдалось образование бесцветных (либо слабо окрашенных) кристаллических продуктов, которые, по всей видимости, представляют собой соли бромантимонат(III)-анионов. В опыте с катионом – протонированным 2,2'-бипу для образующихся кристаллов был проведен PCA; было установлено, что они представляют собой соль тетраядерного аниона  $[\text{Sb}_4\text{Br}_{20}]^{8-}$ , изоструктурную хлорантимонату(III), описанному ранее [279].

В трех случаях эксперименты привели к желаемым продуктам. Соединения  $\text{TMA}_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$  (**J1**) и  $(4\text{-MePyH})_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$  (**J2**) имеют идентичный состав полиидид-бромантимонатной части, однако различное строение. В обоих случаях структурообразующими фрагментами являются анионы  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ , относящиеся к рассмотренному выше распространенному типу [280–282], которые соединяются фрагментами  $\{\text{I}_2\}$  в одномерные цепочки, мотивы которых аналогичны типам I и VII для полибромид-бромовисмутатов(III) (см. выше), т.е.

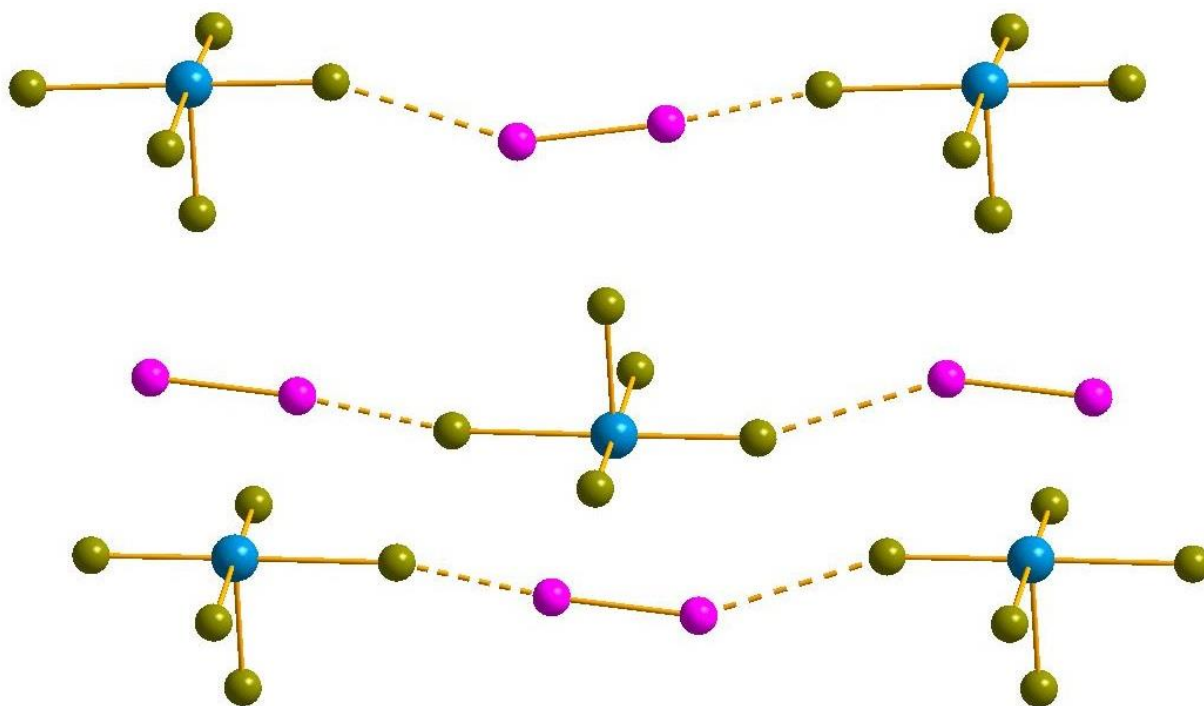
отличие обуславливается взаимной ориентацией  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$  и  $\{\text{I}_2\}$  (Рис. 87). Расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{I}_2$  в **J1** и **J2** составляют 3.145 и 3.461 Å, соответственно, длины связей Sb-Br в  $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$  схожи с типичными для комплексов данного типа ( $\text{Sb}-\text{Br}_{\text{term}} = 2.663$  и  $2.666$ ,  $\text{Sb}-\mu_2-\text{Br} = 3.041$  и  $3.060$  Å, соответственно).



**Рис. 87.** Строение цепочек  $\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$  в **J1** (сверху) и **J2** (снизу). Здесь и ниже в данном разделе: Sb синий, Br оливковый, I фиолетовый

В случае  $\text{cation} = \text{C}_2\text{Py}^{2+}$  был выделен комплекс  $(\text{C}_2\text{Py})\{[\text{SbBr}_5](\text{I}_2)\}$  (**J3**), строение которого отличается рядом необычных особенностей. К ним относится, в частности, КЧ Sb – в отличие от большинства ГА, в данном случае координационным полиэдром является не октаэдр, а искаженная тетрагональная пирамида (КЧ = 5). Все связи Sb-Br неэквивалентны друг другу: необычно короткое расстояние (2.535 Å) соответствует бромидному лиганду, расположенному в *транс*-позиции по отношению к неподеленной паре Sb. Три из пяти связей имеют длины, принадлежащие типичному для ГА диапазону (2.638–2.833 Å). Наиболее удаленный от атома Sb бромидный лиганд ( $\text{Sb}-\text{Br} = 2.978$  Å) взаимодействует с фрагментом  $\{\text{I}_2\}$  ( $\text{I}-\text{I} = 2.751$  Å), причем расстояния  $\text{Br} \cdots \text{I}$  являются достаточно короткими (2.978 Å,  $\text{Br}-\text{I}-\text{I} = 174.6^\circ$ ), что, исходя из литературных данных [283.284], может рассматриваться двояко – как супрамолекулярное взаимодействие либо как

слабое ковалентное связывание. В немногочисленных описанных ранее соединениях, содержащих подобный координированный фрагмент, он имеет весьма схожую геометрию ( $\text{Br}\cdots\text{I} = 2.855\text{--}2.948$  [283] и  $2.913$  Å [284],  $\text{Br}\text{--}\text{I}\text{--}\text{I} = 174.88\text{--}177.50$  и  $175.84^\circ$ , соответственно). Каждый из фрагментов  $\{\text{BrI}_2\}^-$  взаимодействует также с одним из бромидных лигандов соседнего фрагмента  $\{\text{SbBr}_5\}$  ( $\text{I}\cdots\text{Br} = 3.621$  Å), формируя, таким образом, бесконечные линейные цепочки (Рис. 88). Расстояния между  $\{\text{I}_2\}$  и атомами Sb соседних цепочек составляют  $4.186\text{--}4.235$  Å.



**Рис. 88.** Строение цепочек  $\{[\text{SbBr}_5](\text{I}_2)\}$  в **J3**

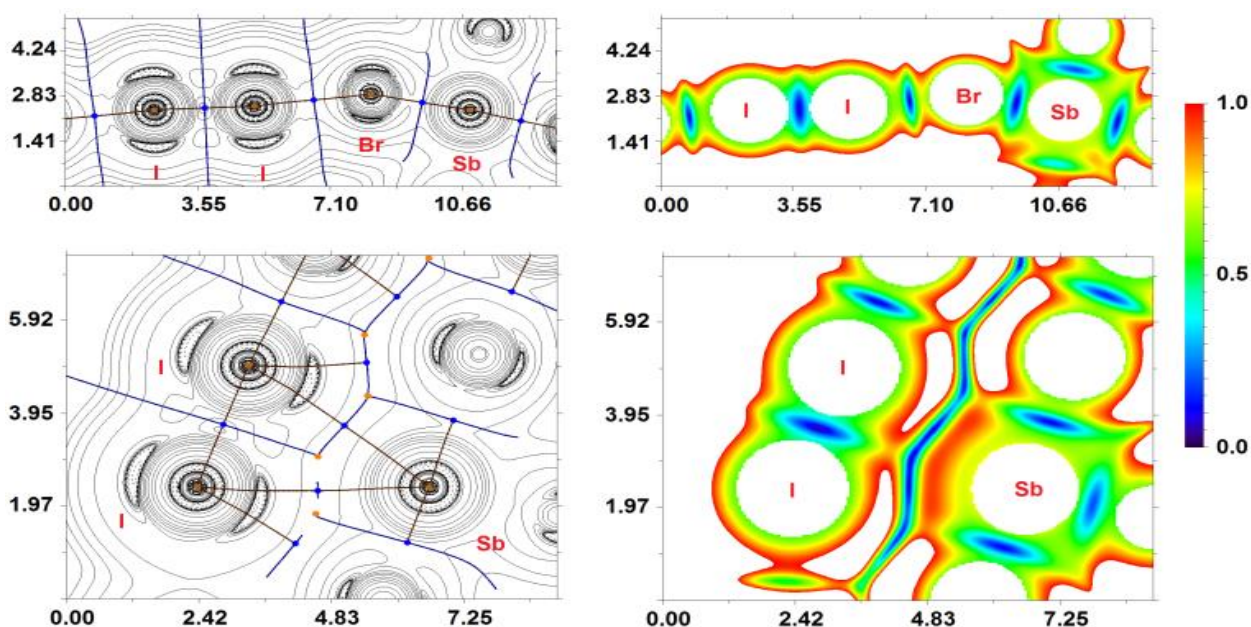
**Таблица 30.** Перечень неудачных экспериментов по получению полииодид-бромантимонатов(III) (серия J)

№ п/п	Катион	Результат
1	PyH <sup>+</sup>	Образуются темные кристаллы, непригодные для РСА
2	H <sub>2</sub> (2,2'-bipy) <sup>2+</sup>	Выделена соль [Sb <sub>4</sub> Br <sub>20</sub> ] <sup>8-</sup> , изоструктурная описанному ранее хлорантимонату [279]. Полииодобромид не выделен
3	4-EtPyH <sup>+</sup>	Образуется темное масло и, в некоторых случаях, б/цв (предположительно бромантимонат(III))
4	1,4-MePyH <sup>+</sup>	Темные кристаллы, идентифицированные как полииодидная соль соответствующего катиона
5	2-ClPyH <sup>+</sup>	Осаждение не наблюдается даже при высоких концентрациях
6	2-BrPyH <sup>+</sup>	Мелкие кристаллы низкого качества
7	3-MePyH <sup>+</sup>	См. 6
8	2-MePyH <sup>+</sup>	См. 5
9	1-MePyH <sup>+</sup>	См. 4
10	2,6-MePyH <sup>+</sup>	Осаждение не наблюдается либо образуется темное масло и б/цв кристаллы
11	ImH <sup>+</sup>	См. 5
12	QuinH <sup>+</sup>	В зависимости от концентраций и соотношений реагентов, осаждается либо чистая фаза полииодобромида катиона, либо его смесь с б/цв кристаллами (предположительно бромантимонат(III))
13	IsoquinH <sup>+</sup>	См. 12
14	N-MeIsoquin <sup>+</sup>	См. 12
15	TPA <sup>+</sup>	Темные кристаллы – полииодобромид TPA
16	Диаминогуанидиний	См. 5
17	MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	См. 5



Для оценки энергий взаимодействий  $\text{Br}\cdots\text{I}$  в **J1–J3** был использован подход, описанный выше.<sup>14</sup> Результаты представлены в Таблице 31 (см. также рис. 89 и 90). Примечательными являются: 1) сравнительно большие значения энергий контактов  $\text{I}\cdots\text{Br}$  для **J3** (5.1 либо 6.9 ккал/моль, в зависимости от используемого алгоритма), 2) Наличие слабых (0.6=0.8 ккал/моль) взаимодействий между атомами Sb и фрагментом  $\text{I}_2$ , несмотря на то, что соответствующие расстояния меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов по Бонди (4.04 Å [95]). Это наблюдение позволяет предположить, что для оценки наличия/отсутствия подобных контактов при анализе кристаллографических данных целесообразно применять также иные значения ван-дер-Ваальсовых радиусов, в частности, предложенные Бацановым [285]).

Комплексы **J1** и **J3** были выделены в виде индивидуальных фаз (чистота подтверждена РФА и ЭА). Несмотря на многочисленные эксперименты, выделение **J2** во всех случаях сопровождалось сосаждением примеси либо примесей (по данным РФА); наиболее вероятно, они представляют собой полииодобромид соответствующего катиона либо их смесь (по данным ЭА).

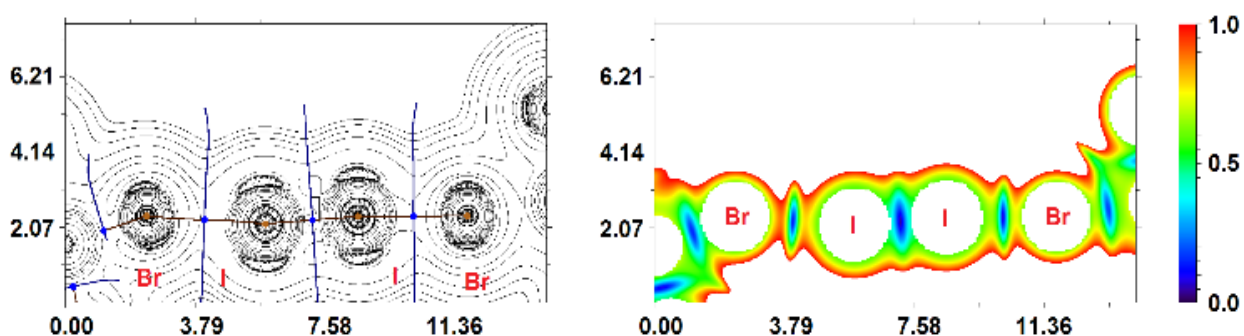


**Рис. 89.** Нековалентные взаимодействия в **J1** (вверху) и **J3** (внизу), легенда см. рис.

<sup>14</sup> Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с А.С. Новиковым (СПбГУ)

**Таблица 31.** Результаты квантовохимических расчетов для **J1–J3** (см. Табл. 7)

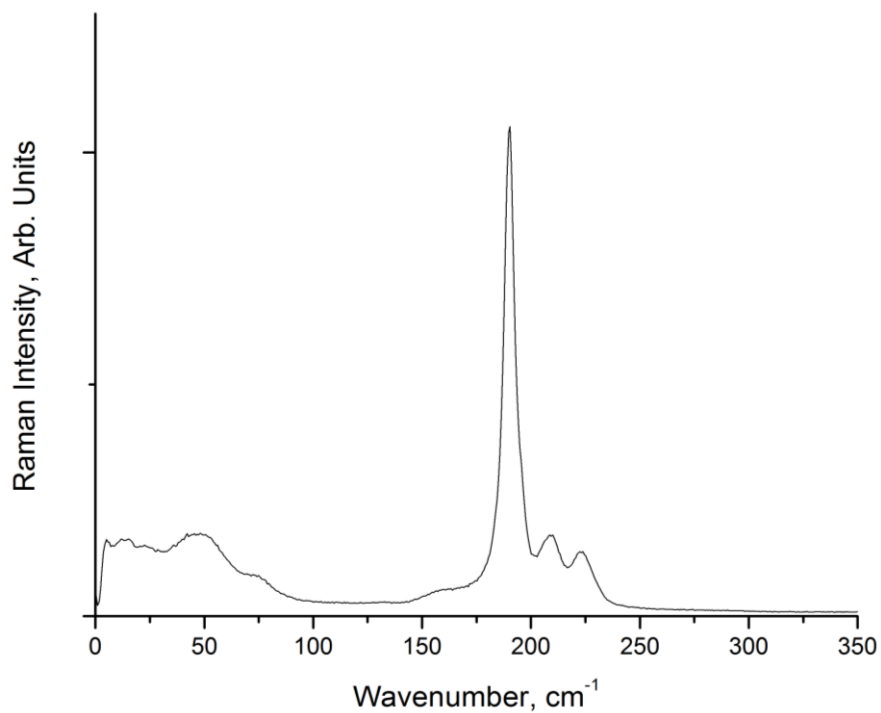
Контакт	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$	WI
<b>J1</b>									
I...Br	0.024	0.052	-0.001	-0.015	0.014	4.7	3.8	3.14	0.12
I...Br	0.024	0.051	-0.001	-0.015	0.014	4.7	3.8	3.15	0.11
<b>J2</b>									
I...Br	0.023	0.045	-0.001	-0.014	0.012	4.4	3.2	3.19	0.17
I...Br	0.013	0.035	0.000	-0.008	0.008	2.5	2.2	3.46	0.03
<b>J3</b>									
I...Br	0.033	0.061	-0.003	-0.022	0.019	6.9	5.1	2.95	0.22
I...Br	0.010	0.028	0.001	-0.006	0.006	1.9	1.6	3.62	0.02
Sb...I	0.004	0.015	0.001	-0.002	0.003	0.6	0.8	4.19	0.02
Sb...I	0.004	0.014	0.001	-0.002	0.003	0.6	0.8	4.23	0.02



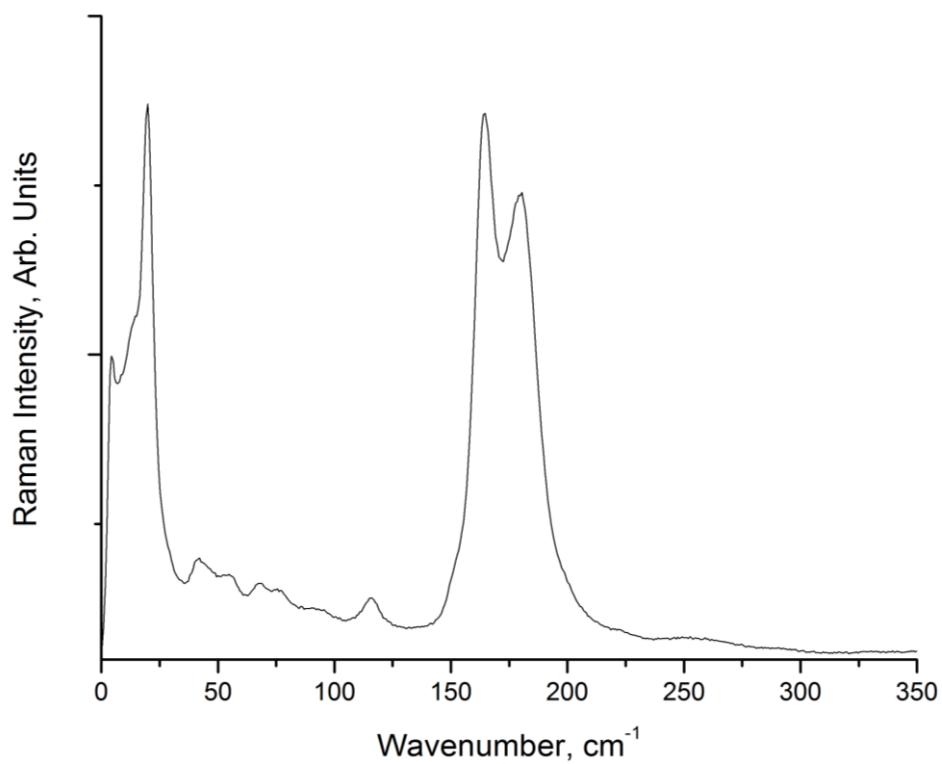
**Рис. 90.** Нековалентные взаимодействия в **J2**, легенда см. рис. 18

**КР-спектры J1 и J3** представлены на рис. 91 и 92. Первый из них имеет вид, соответствующий ожидаемому для соединений, в которых связывание линкером  $\{I_2\}$  реализуется симметрично (наиболее интенсивный пик, соответствующий  $\{I_2\}$  – ср. напр. 180 [286] и 174 [287]  $\text{cm}^{-1}$  в  $\{I_2\}$ -связанных цепочках и 174  $\text{cm}^{-1}$  [288] в

димере). Спектр **J3** имеет более сложный вид, что, по-видимому, обусловлено асимметрией контактов  $\text{Br}\cdots\text{I}$  в кристаллической структуре.



**Рис. 91.** Спектр КР J1



**Рис. 92.** Спектр КР J3

### 3.2.5. Полибромид-бромотеллураты(IV)

Отличительной особенностью Te(IV) является меньшая склонность к образованию полиядерных анионных галогенидных комплексов в сравнении с Bi(III), Sb(III) и Pb(II). Общее число подобных соединений невелико, а ядерность таких соединений не превышает 4. При этом, в отличие от Sb(III) и Bi(III), реакции, проводимые по схеме « $\text{TeO}_2 + \text{HX} + \text{CationX}_n$ » ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), практически во всех известных случаях ведут к образованию солей моноядерных анионов  $[\text{TeX}_6]^{2-}$  (см. напр. [289–295]). Двух- [296–302] и трехъядерные комплексы [303–305], а также координационные полимеры [306.307] распространены значительно меньше и были получены с использованием органических растворителей с контролируемой стехиометрией.

Изучая литературные данные по соединениям данного класса, мы обнаружили, что в 1998 г. группой исследователей из университета Берген (Норвегия) были получены два изоструктурных галогентеллурата(IV), в кристаллической структуре которых присутствуют фрагменты  $\{\text{Br}_2\}$ . В обоих случаях «строительными блоками» выступают анионы  $[\text{Te}_2\text{X}_{10}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  [308], Br [309]), соединяемые  $\{\text{Br}_2\}$  посредством контактов  $\text{X}\cdots\text{Br}$  (3.034 и 3.122 Å, соответственно) в бесконечные цепочки (Рис. 93).

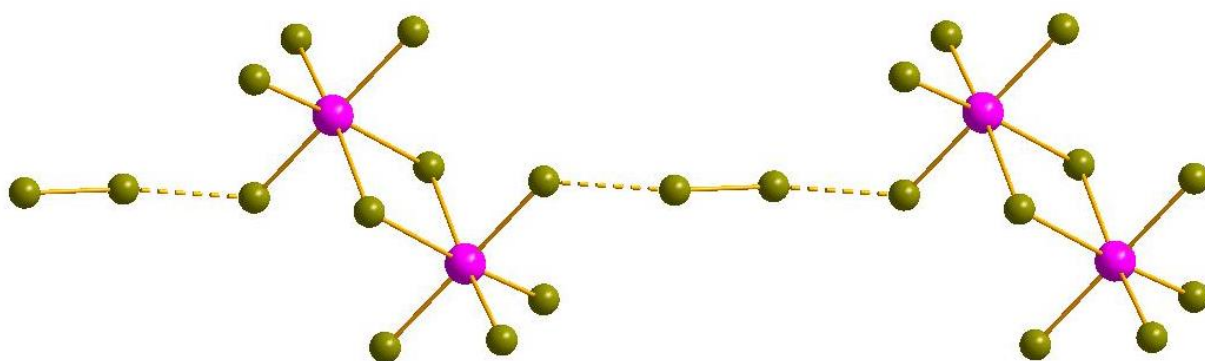


Рис. 93. Строение  $(\text{Me}_3\text{PhN})_2\{[\text{Te}_2\text{Br}_{10}](\text{Br}_2)\}$  [309]

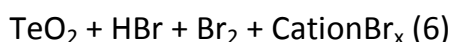
Методология синтеза обоих соединений была схожей (охлаждение раствора в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , содержащего  $\text{TeCl}_4$  или полученный *in situ*  $\text{TeBr}_4$ , соответствующий галогенид триметилфениламмония и  $\text{Br}_2$ ), дополнительной характеристики не

проводилось. Интересно, что работы [308.309] оказались не только единственными, описывающими комплексы данного типа, но и одними из последних за авторством *Hauge* и *Marøy* вообще. По данным Scopus, их самая последняя статья была посвящена роданидным производным селена [310], и хотелось бы верить, что столь стремительное прекращение карьеры было связано с выходом на заслуженный отдых и последующему гедонистическому времяпровождению, к которому располагает размер норвежских пенсий, а не с более трагичным исходом, от которого, к сожалению, не застрахован ни один химик-синтетик...

Несмотря на наши опасения (см. выше), в рамках данной части работы нами были поставлены следующие задачи:

- 1) Используя большое число катионов-прекурсоров, проверить, возможно ли получение полиядерных галогентеллуридов(IV) в условиях избытка галогенид-аниона,
- 2) Изучить возможность получения полигалогенид-галогентеллуридов (IV) – как гомо-, так и гетерогалогенидных – по аналогии с соответствующими соединениями Bi(III), т.е. в водных растворах HX.

Эксперименты проводились по общей схеме (детали см. разд. «Экспериментальная часть»):



В случаях  $\text{cation} = \text{PyH}^+$ ,  $4\text{-MePyH}^+$ ,  $\text{TMA}^+$ ,  $\text{TEA}^+$  и  $2\text{-ClPyH}^+$  (**K1-K5**) образуются темно-оранжевые соединения с общей формулой  $\text{cation}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$  (*тип I*). В кристаллических структурах **K1-K3** и **K5** присутствуют октаэдрические моноядерные фрагменты  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ , а также  $\{\text{Br}_2\}$ , которые образуют зигзагообразные цепочки (Рис. 94). Во всех случаях октаэдры  $\{\text{TeBr}_6\}$  являются искаженными; наблюдается удлинение связей Te-Br для бромидных лигандов, взаимодействующих с  $\{\text{Br}_2\}$  (2.821 vs 2.605-2.694, 2.717-2.943 vs 2.563-2.688, 2.751-2.752 vs 2.643-2.688 и 2.899 vs 2.568-2.688 Å в **K1**, **K2**, **K3** и **K5**, соответственно). Расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$

составляют 3.089, 3.094-3.231, 3.037-3.052 и 3.183 Å; длины связей Br-Br в {Br<sub>2</sub>} схожи (2.338, 2.330-2.340, 2.325 и 2.329 Å). Во всех случаях фрагмент Br<sub>term</sub>⋯Br<sub>2</sub> имеет искаженное линейное строение (Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br2</sub>-Br<sub>Br2</sub> = 172.9, 173.7-177.6, 172.3-174.0 и 171.0°). В соединении **K4** {Br<sub>2</sub>} разупорядочен по 4 позициям, что значительно затрудняет оценку геометрических параметров в данной структуре [311].

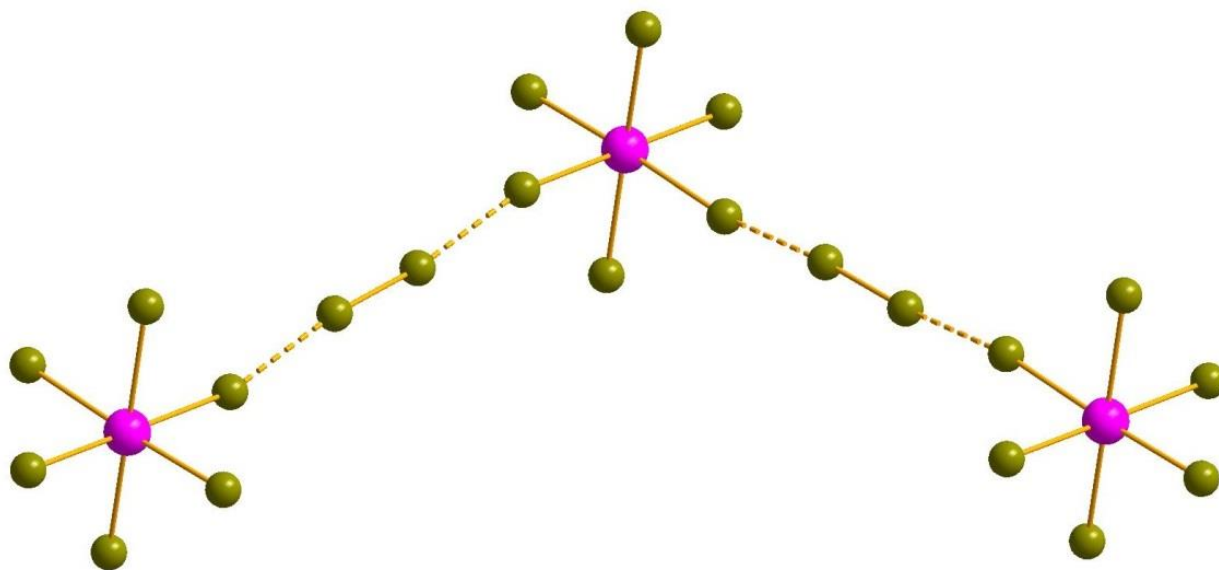


Рис. 94. Строение  $\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$  типа I.

В структуре **K5** присутствуют контакты Cl⋯Br между атомами Cl 2-ClPyH<sup>+</sup> и бромидными лигандами [TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (3.430 Å).

Соединения, принадлежащие к структурному *типу II*, имеют аналогичный состав, но иное строение, обусловленное отличной взаимной ориентацией фрагментов {TeBr<sub>6</sub>} и {Br<sub>2</sub>} – в данном случае они образуют линейные цепочки (Рис. 95)

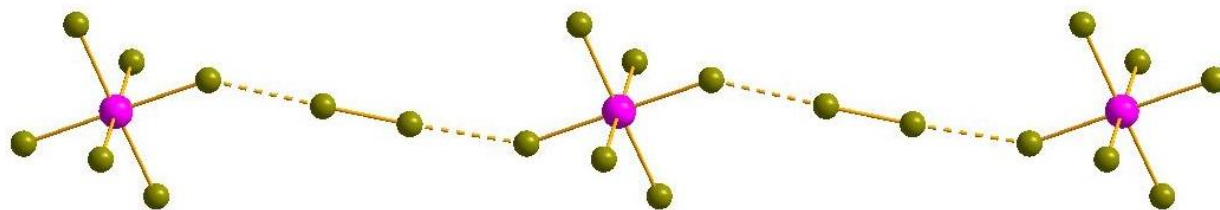


Рис. 95. Строение  $\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$  типа II

Нами было выделено 2 комплекса данного типа (cation = 1-MePy<sup>+</sup> (**K6**), 2-MePyH<sup>+</sup> (**K7**)). Их отличительной особенностью являются менее выраженные различия длин связей Te-Br в {TeBr<sub>6</sub>} (2.643-2.728 Å). Расстояния Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br2</sub>, а также углы Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br2</sub>-Br<sub>Br2</sub> в **K7** сопоставимы с таковыми в **K1-K3** и **K5** (3.105 Å, 176.4°). В структуре **K7** наблюдается разупорядочение фрагментов {Br<sub>2</sub>} по трем позициям (занятость 0.8:0.1:0.1); таким образом, упаковка может быть представлена как суперпозиция цепочек, ориентированных по трем направлениям. Для {Br<sub>2</sub>} с занятостью 0.8 Br<sub>term</sub>⋯Br<sub>Br2</sub> = 3.131 Å, Br<sub>term</sub>-Br<sub>Br2</sub>-Br<sub>Br2</sub> = 173.9°.

В случае cation = Me<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> (**K8**) состав анион-полигалогенидной части аналогичен типам I и II [312]. Ее строение обнаруживает сходство с типом I, однако помимо контактов Br<sub>term</sub>-Br<sub>2</sub> (3.004-3.046 Å), формирующих зигзагообразную цепочку, в структуре присутствуют дополнительные, значительно более длинные (3.584 Å) контакты Br⋯Br, связывающие цепочки в двухмерные слои (Рис. 96). Это позволяет выделить новый структурный *тип III*.

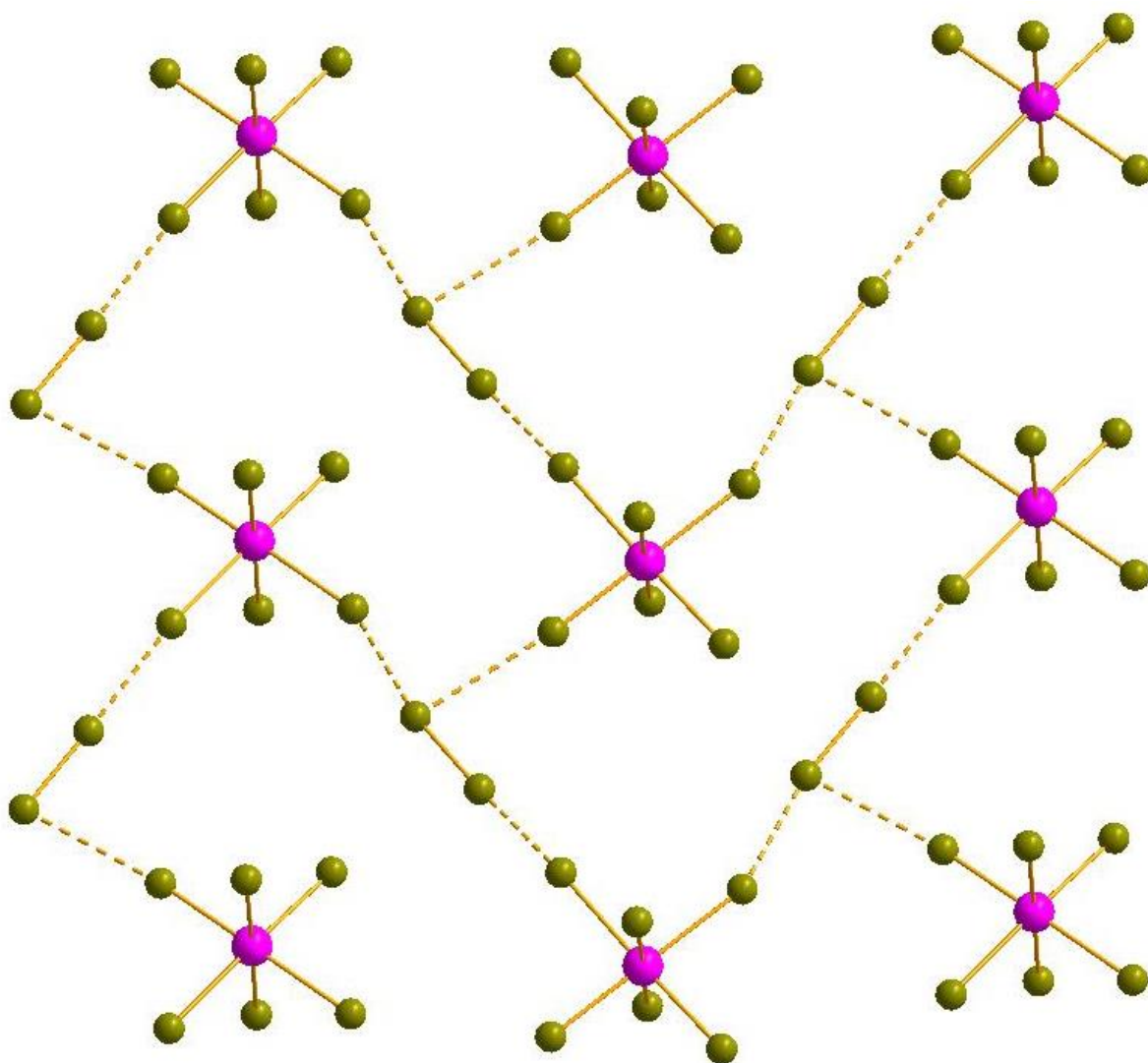


Рис. 96. Строение  $\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$  типа III

**Устойчивость полибромид-бромотеллуратов(IV).** Нами были обнаружены существенные различия в устойчивости соединений данного типа, содержащих замещенные пиридиновые и алкиламмонийные катионы. Первые (K1-K2, K5-K7) претерпевают разложение с потерей  $\{\text{Br}_2\}$  и образованием соответствующих бромотеллуратов(IV) при удалении дибромсодержащего маточного раствора, причем данный процесс начинается практически мгновенно и легко детектируется визуально (характерное изменение окраски с темно-оранжевой на светло-оранжевую). Во всех случаях природа продукта разложения подтверждается данными ЭА и/или РФА. Комплексы второй группы (K3-K4, K8) стабильны вне маточного раствора при комнатной температуре, по меньшей мере,



в течение нескольких дней, что позволило провести более полную их характеристику. Причина столь сильных отличий в поведении, которых не наблюдается для родственных комплексов Bi(III), неочевидна.

Согласно данным ТГА, **K3** 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 эндоэффектом (Рис. 97) и завершается при  $\approx 370^\circ\text{C}$ . Разложение **K8** происходит по более сложному пути (Рис. 98). Первый этап, соответствующий элиминированию  $\{\text{Br}_2\}$ , начинается при  $\approx 70^\circ\text{C}$  и завершается при  $\approx 210^\circ\text{C}$ . Дальнейший распад протекает в три этапа, каждый из которых сопровождается эндо-эффектами.

Для **K4** потеря  $\{\text{Br}_2\}$  наблюдается в диапазоне  $115\text{-}285^\circ\text{C}$  (sic!); масс-спектры (рис. 99) показывают наличие пиков при  $m/z = 79$  и  $81$ , соответствующим  $\{\text{Br}\}$ . При  $T = 130^\circ\text{C}$  на кривой ДСК наблюдается эндо-эффект, по всей вероятности, связанный со фазовым переходом. Дальнейший распад ( $285\text{-}310^\circ\text{C}$ ) соответствует фрагментации  $\text{TEA}^+$ -катионов и анионов  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ ; 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  $445^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}(\text{Te}) = 449.6^\circ\text{C}$ ).

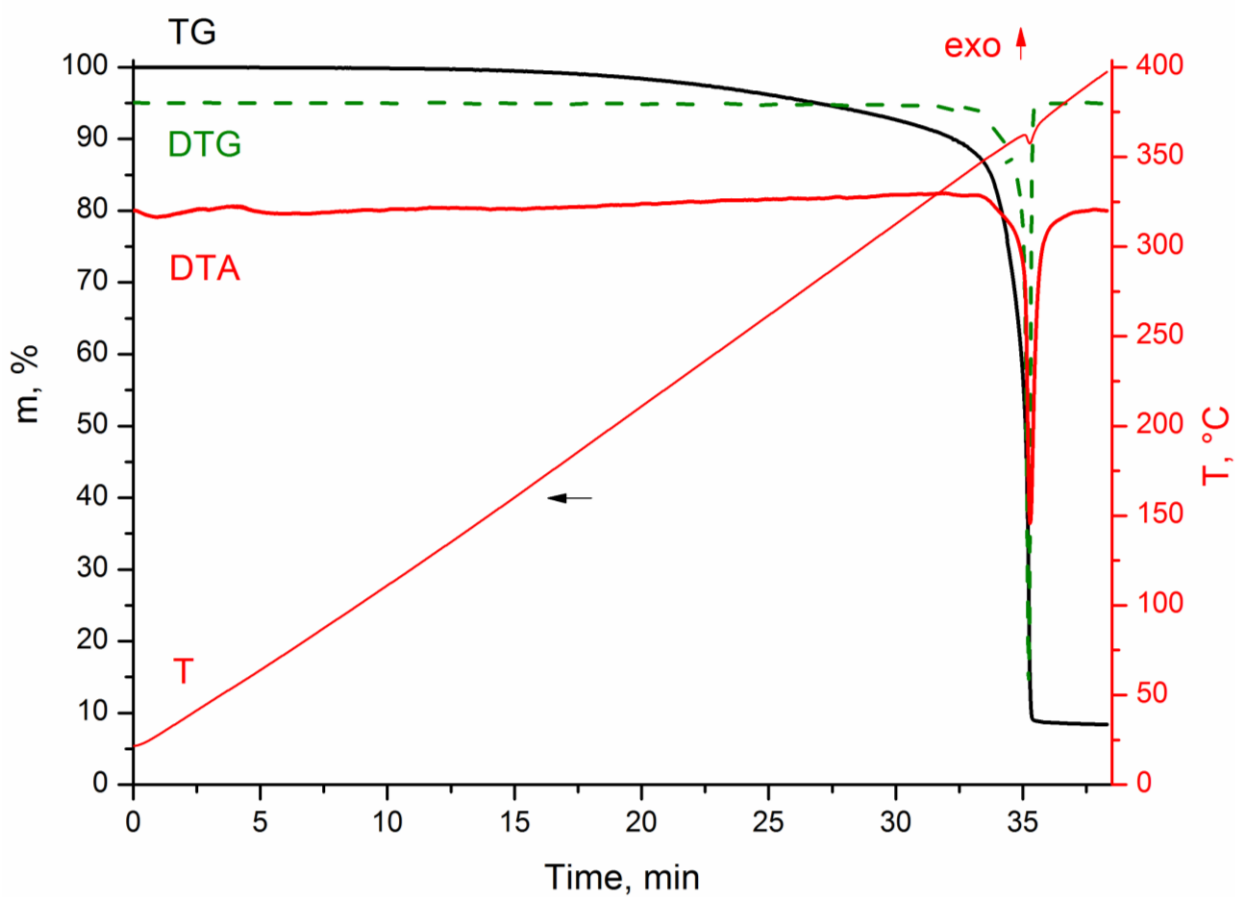


Рис. 97. Кривые ТГА для К3

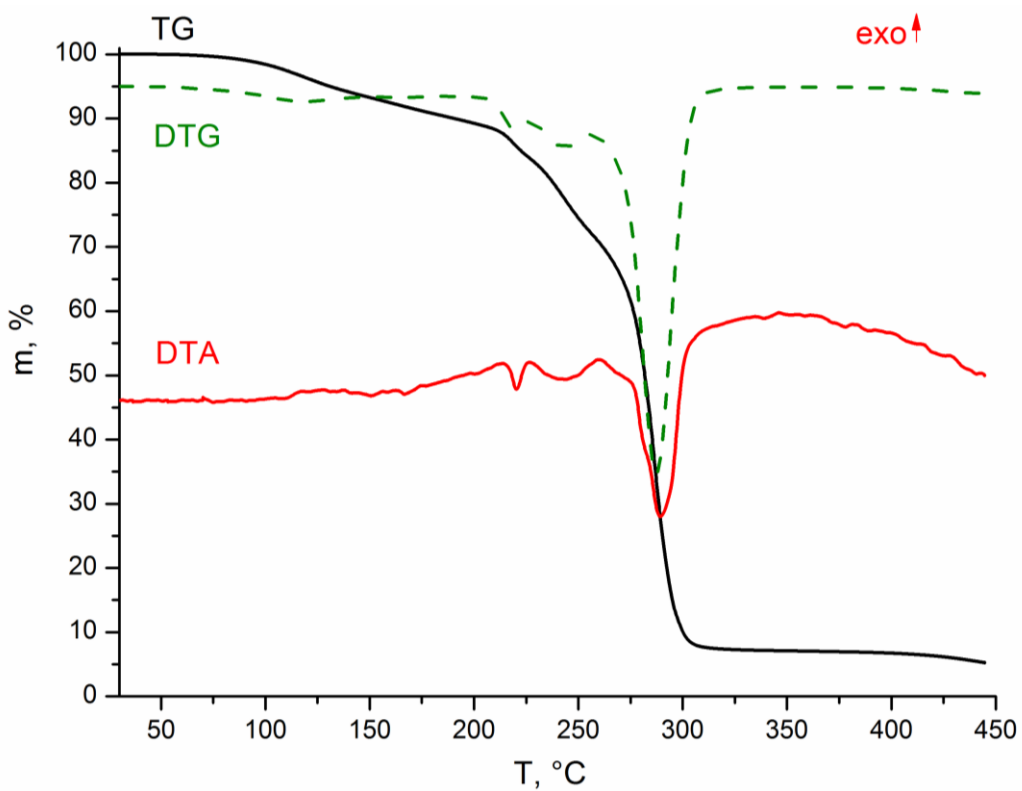


Рис. 98. Кривые ТГА для К8

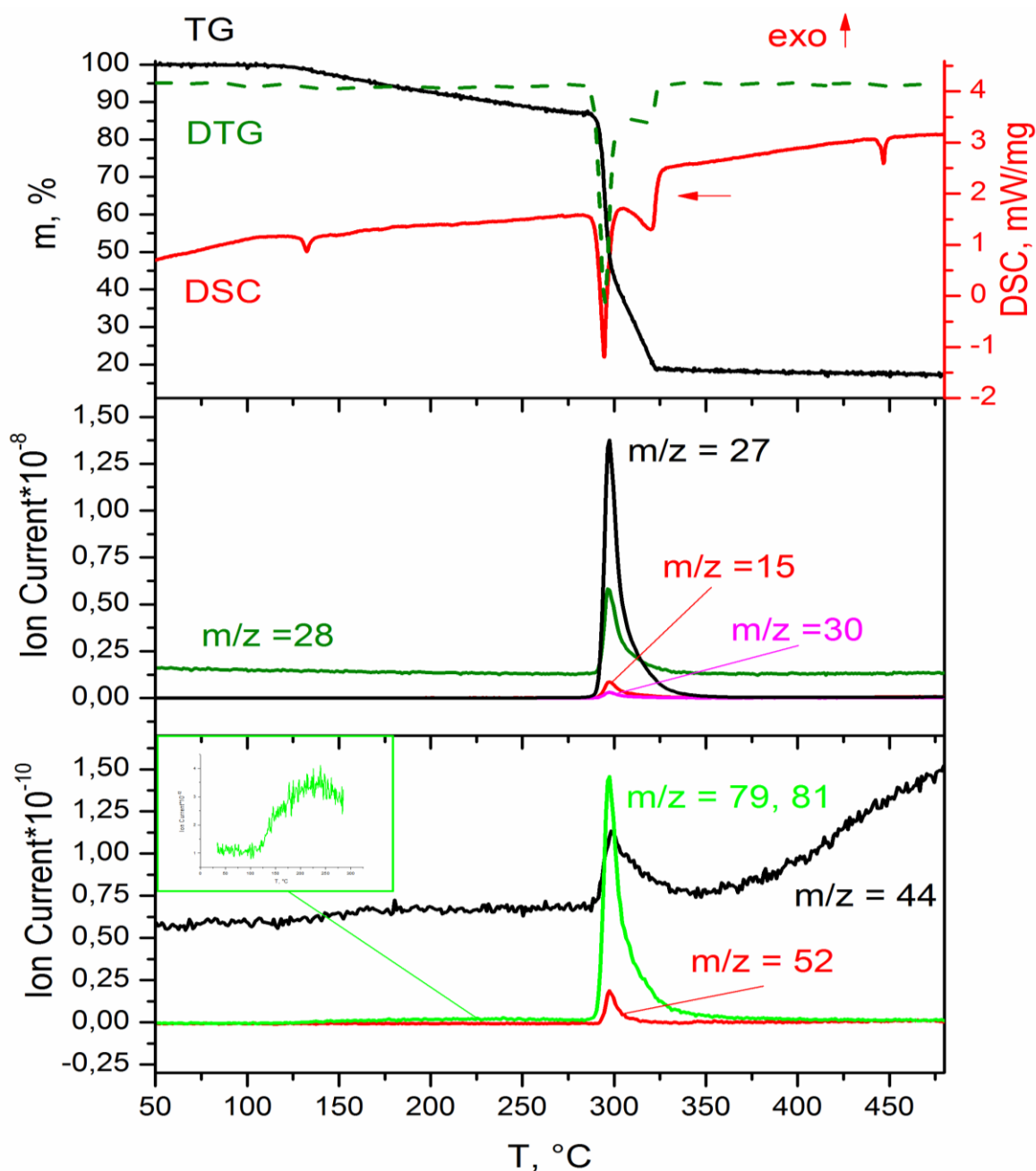
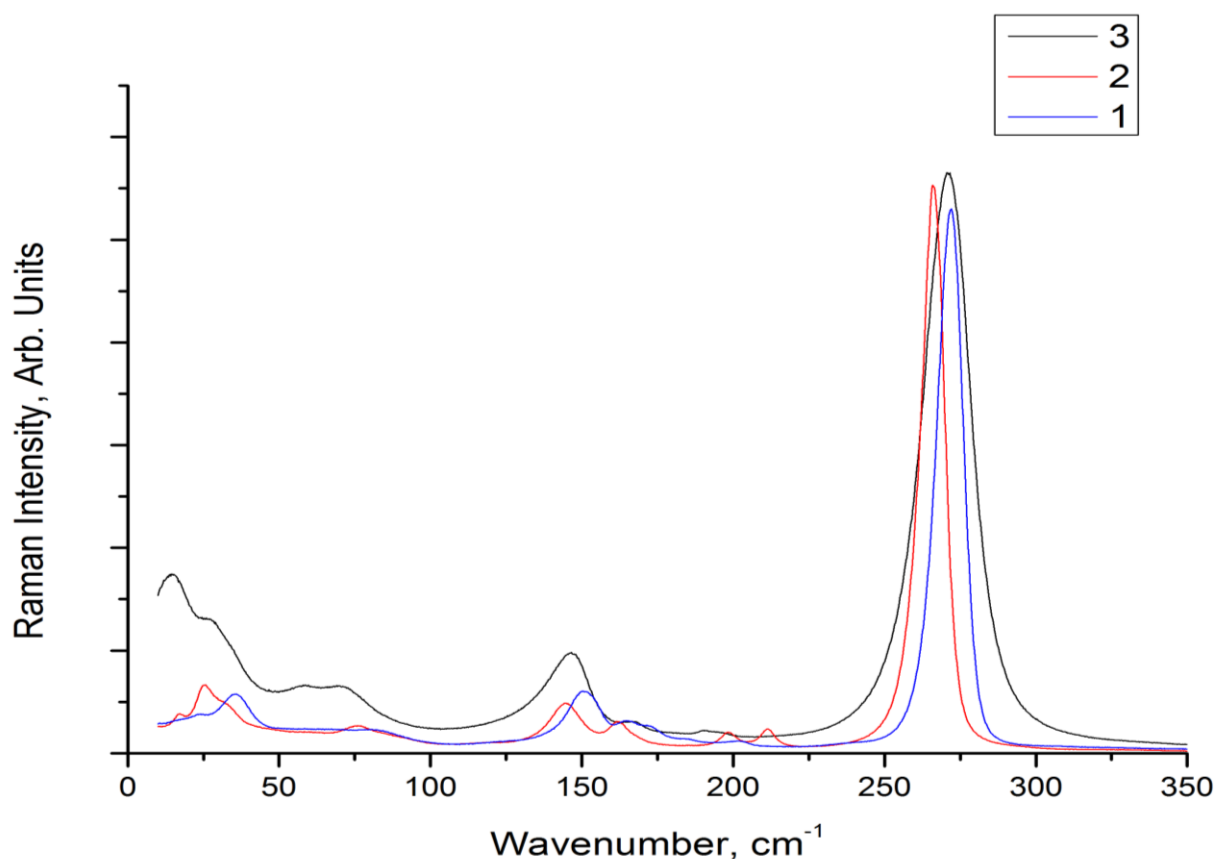


Рис. 99. Кривые ТГА и фрагменты масс-спектров продуктов распада **K4**

**КР-спектры полибромид-бромотеллуратов(IV)** приведены на рис. 100. Для **K3**, **K4** и **K8** наблюдается сильное сходство; интенсивные пики при 272, 271 и 265  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, относятся к фрагменту  $\{\text{Br}_2\}$ . Как и для родственных соединений  $\text{Vi(III)}$ , данные величины согласуются с литературными данными для комплексов  $\text{Cu}$  [212] и  $\text{Pt}$  [241] (257-260 и 262-277  $\text{см}^{-1}$ , соответственно).



**Рис. 100.** Спектры КР для **К3** (1), **К8** (2) и **К4** (3)

Полный список экспериментов, направленных на получение полибромид-бромотеллуридов(IV), представлен в Таблице 32. Из представленных в ней данных можно сделать следующие выводы:

- 1) Как и в случае  $\text{Bi(III)}$ , образование полибромидных производных не является редкостью для  $\text{Te(IV)}$ . При этом обнаруживается некоторое, хотя и не полное, сходство между катионами, использование которых ведет к желаемым продуктам для  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Te(IV)}$  (см. напр. **К1**, **К4**, **К6**);
- 2) во всех случаях комплексы серии **К**, синтезированные по вышеприведенной схеме, имеют аналогичный состав полибромид-анонной части. Также во всех структурах теллурсодержащим «строительным блоком» являются октаэдры  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ , которые, в зависимости от взаимной ориентации структурных фрагментов, могут образовывать разные системы контактов  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ;
- 3) в полном соответствии с литературными данными, при проведении синтезов в среде  $\text{HBr}$ , то есть в присутствии большого избытка бромид-анионов,

образуются комплексы, содержащие моноядерный анион  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  (в некоторых случаях они выделяются в виде сольватов);

- 4) соединения, содержащие полиалкиламмонийные катионы, демонстрируют значительно большую стабильность, сопоставимую с таковой для полибромид-бромовисмутатов(III).

**Таблица 32.** Перечень экспериментов серии К

	Катион	Результат
<b>Производные пиридина (заряд 1+)</b>		
КА1	$\text{PyH}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип I) [311]
КА2	$2\text{-MePyH}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип II) [311]
КА3	$3\text{-MePyH}^+$	$[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (без полибромидных фрагментов)*
КА4	$4\text{-MePyH}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип I) [311]
КА5	$1\text{-MePy}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип II) [311]
КА6	$1\text{-EtPy}^+$	$[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (без полибромидных фрагментов) [204]
КА7	$2\text{-ClPyH}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип I)
КА8	$2\text{-BrPyH}^+$	$[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (без полибромидных фрагментов) [204.294]
КА9	$2\text{-IPyH}^+$	—  — [204]
КА10	$3\text{-ClPyH}^+$	—  —* [204]
КА11	$3\text{-BrPyH}^+$	—  —* [204]
КА12	$3\text{-IPyH}^+$	—  — *
КА13	$2\text{-Br-5-MePyH}^+$	—  — *
КА14	$3,5\text{-ClPyH}^+$	—  — *
КА15	$1,2\text{-MePy}^+$	—  —
КА16	$1,3\text{-MePy}^+$	$[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (без полибромидных фрагментов) [204]
КА17	$1,4\text{-MePy}^+$	—  — [204]
КА18	$2,6\text{-MePyH}^+$	—  — [204]
КА19	$2,4,6\text{-MePyH}^+$	—  — [204]
КА20	$1\text{-Me-4-(NMe}_2\text{)Py}^+$	—  — (происходит бромирование катиона – 3 и 5 позиции) [204]

Таблица 32 (продолжение)

	Катион	Результат
<b>Алкиламмонийные соли</b>		
KB1	$\text{MeNH}_3^+$	$[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (без полибромидных фрагментов) [313]
KB2	$\text{Me}_2\text{NH}_2^+$	—  —
KB3	$\text{Me}_3\text{NH}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип III) [312]
KB4	$\text{Me}_4\text{N}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип I) [312]
KB7	$\text{Et}_4\text{N}^+$	$\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ (тип I) [312]

\*Выделен сольват  $\text{cation}_x[\text{TeBr}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

**Энергии контактов галоген…галоген.** Для оценки энергии взаимодействий  $\text{X} \cdots \text{X}$  в вышперечисленных соединениях, а также комплексах, описанных Nauge [308.309], был применен подход, аналогичный указанному выше для полигалогенид-ГВ.<sup>15</sup> Результаты представлены на рис. 101-102 и в Таблице 33. В основном энергии сопоставимы с таковыми для других полигалогенид-ГМ; как и для производных  $\text{Vi(III)}$ , корреляции между данными величинами и наблюдаемой устойчивостью образцов отсутствуют. Для изоструктурной пары  $(\text{Me}_3\text{PhN})_4\{[\text{Te}_2\text{X}_{10}](\text{Br}_2)\}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) было обнаружено незначительное (0.3-0.6 ккал/моль) превосходство энергий контактов  $\text{Cl} \cdots \text{Br}$  в сравнении с  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ .

<sup>15</sup> Данная часть работы выполнялась в сотрудничестве с А.С. Новиковым (СПбГУ)

Таблица 33. Легенда см. Табл. 7

$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H_b$	$-V(r)$	$G(r)$	$E_{int}^a$	$E_{int}^b$	$I$
<b>K1</b>							
0.020	0.052	0.001	0.011	0.012	3.5	3.2	3.089
<b>K2</b>							
0.017	0.044	0.001	0.010	0.010	3.1	2.7	3.187
0.015	0.039	0.001	0.008	0.009	2.5	2.4	3.230
<b>K3</b>							
0.021	0.057	0.001	-0.012	0.013	3.8	3.5	3.052
0.021	0.059	0.001	-0.013	0.014	4.1	3.8	3.037
<b>K5</b>							
0.010	0.028	0.001	0.005	0.006	1.6	1.6	3.430
0.018	0.040	0.001	0.009	0.009	2.8	2.4	3.183
0.008	0.021	0.000	0.005	0.005	1.6	1.3	3.642
<b>K6</b>							
0.019	0.052	0.001	0.011	0.012	3.5	3.2	3.105
<b>K8</b>							
0.008	0.019	0.000	-0.004	0.005	1.3	1.3	3.704
0.009	0.023	0.000	-0.005	0.006	1.6	1.6	3.584
0.020	0.059	0.001	-0.012	0.013	3.8	3.5	3.046
0.021	0.063	0.001	-0.013	0.015	4.1	4.0	3.004
<b>(Me<sub>3</sub>PhN)<sub>4</sub>{[Te<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>](Br<sub>2</sub>)}</b>							
0.018	0.063	0.002	0.012	0.014	3.8	3.8	3.034
<b>(Me<sub>3</sub>PhN)<sub>4</sub>{[Te<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>](Br<sub>2</sub>)}</b>							
0.019	0.054	0.001	0.011	0.012	3.5	3.2	3.122

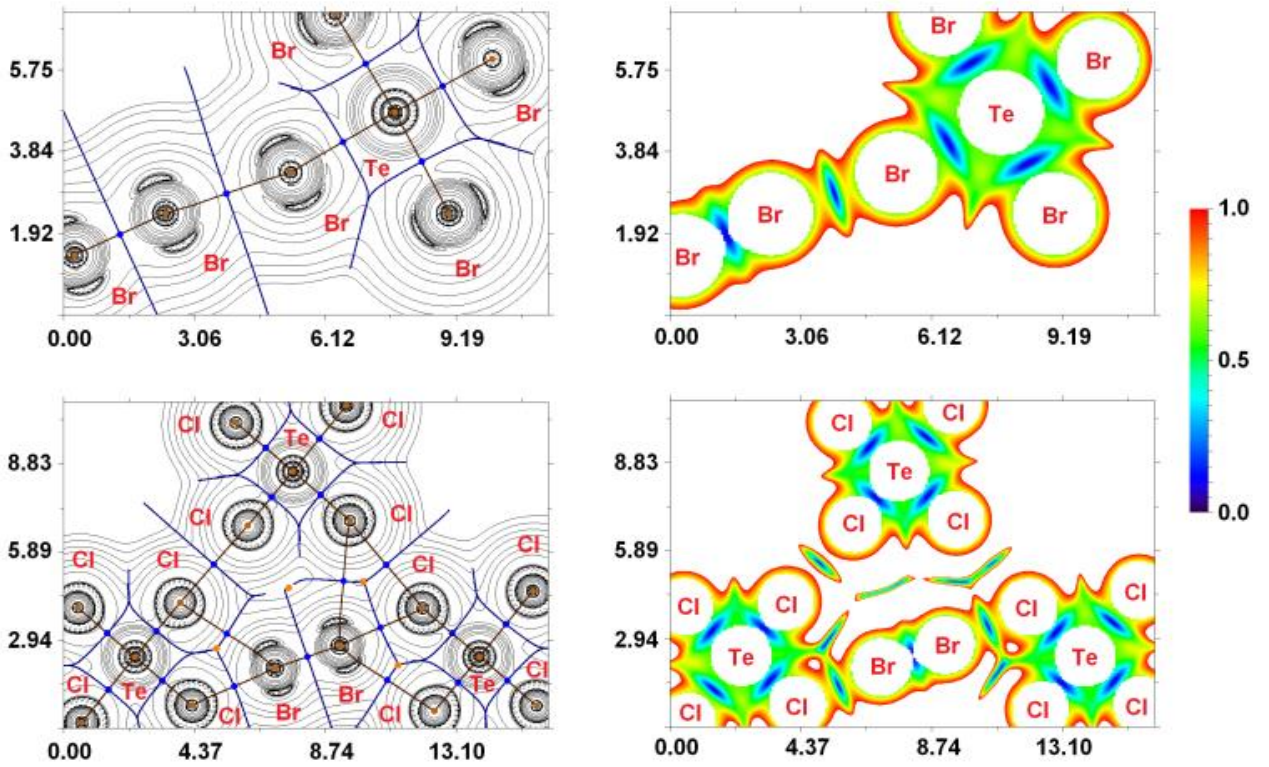


Рис. 101. Легенда см. 18, К1 (сверху) и  $(\text{Me}_3\text{PhN})_4\{[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}](\text{Br}_2)\}$  [308]

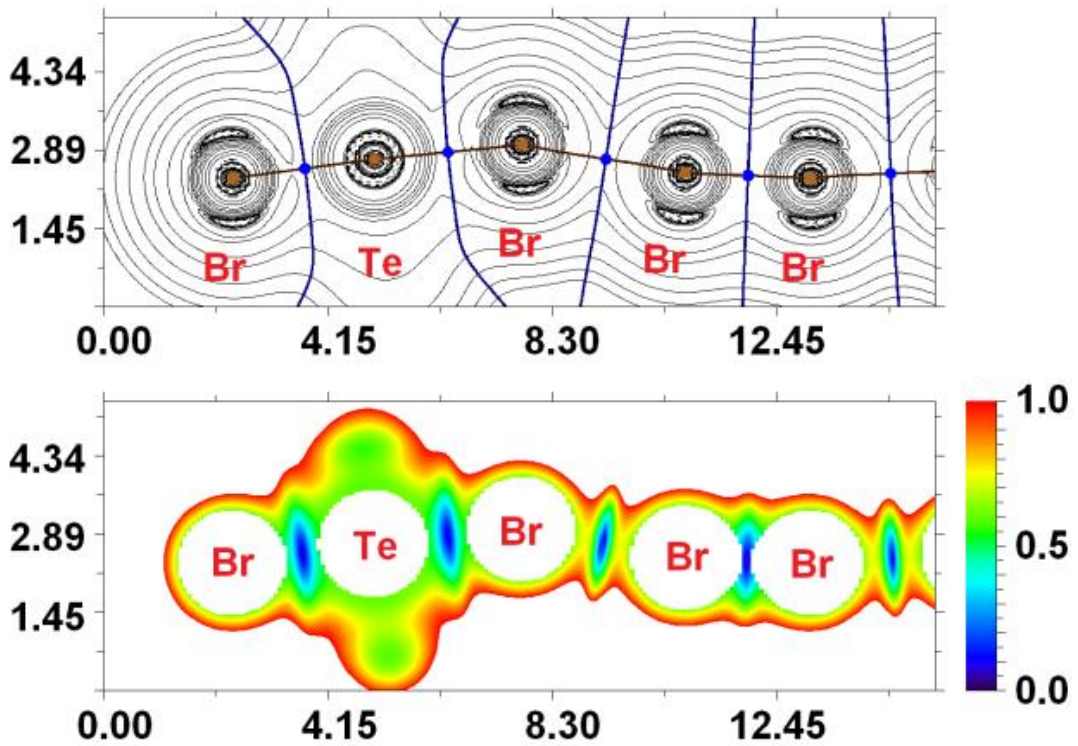


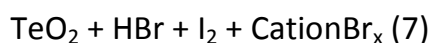
Рис. 102. Легенда см. 18, К3



### 3.2.6. Полииодид-бромотеллулаты(IV)

Как и для родственных комплексов Bi(III), гипотеза о возможности синтеза смешанных полигалогенид-галогентеллулатов(IV) требовала экспериментальной проверки. Дополнительным аргументом в пользу проведения данных экспериментов были их ожидаемые оптические свойства: наличие в структуре полииодидных фрагментов должно было привести к уменьшению величины ШЗЗ, что могло бы сделать полученные соединения перспективными кандидатами на роль компонентов фотовольтаических устройств.

По схеме



нами было получено 7 комплексов состава  $\text{cation}_2\{[\text{TeBr}_6]\{\text{I}_2\}\}$ . 4 из них (cation =  $\text{PyH}^+$ , 4-Me $\text{PyH}^+$ , 1-Me $\text{Py}^+$ , TMA $^+$ , **L1-L4**) относятся к вышеописанному структурному типу I, 1 (cation = 3-Me $\text{PyH}$ , **L5**) – к типу II. Основные геометрические параметры приведены в Табл. 34; обращают на себя следующие факты: 1) Расстояния  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{I}_2$  во всех случаях сопоставимы с  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$  в изотипных полибромид-бромотеллулатах, 2) Связи Te-Br в большинстве случаев удлинены для лигандов, участвующих в контактах  $\text{Br} \cdots \text{I}$ . Исключением является лишь **L5**; в остальных случаях различие составляет  $> 0.1 \text{ \AA}$ .

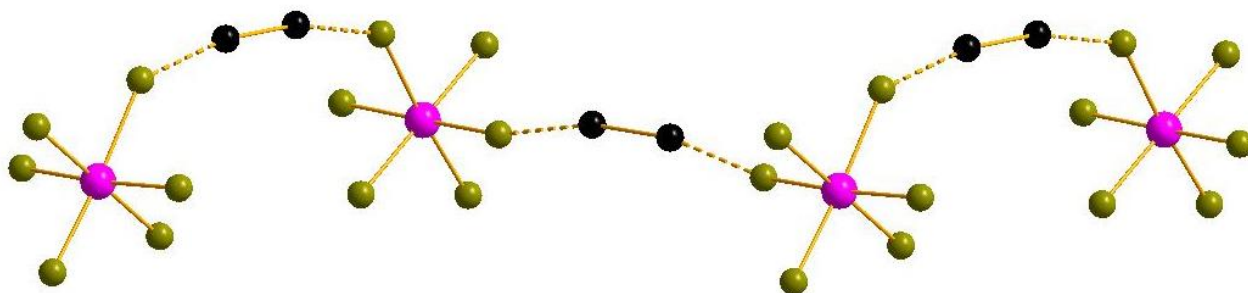
В случае cation = 1-Me-4-(NMe $_2$ ) $\text{Py}^+$  (**L6**) фрагмент  $\{\text{I}_2\}$  разупорядочен по 2 позициям таким образом, что 2 цепочки типа II находятся под углом 90°; наиболее логично считать данный комплекс относящимся к типу II.

Хотя комплекс **L7** (cation = 2-Me $\text{PyH}^+$ ) можно считать относящимся к типу I, строение полииодид-анионной части сильно искажено в сравнении с **L1-L4** (Рис. 103), что связано с уменьшением угла Te-Br-I (134.8°, ср. напр. с 166.2° в **L1**). Интересно, что данный эффект практически не влияет на другие геометрические параметры, которые в целом соответствуют диапазонам, приведенным в Табл. 34 ( $|\text{I}-\text{I}| = 2.710\text{-}2.711 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{I}_2 = 3.252\text{-}3.270 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br}-\text{I}-\text{I} = 168.9^\circ$ ,  $\text{Te}-\text{Br} (1) = 2.644\text{-}2.705 \text{ \AA}$ ,  $\text{Te}-\text{Br} (2) = 2.775\text{-}2.811 \text{ \AA}$ ).

**Таблица 34.** Избранные геометрические параметры в структурах **L1-L5**

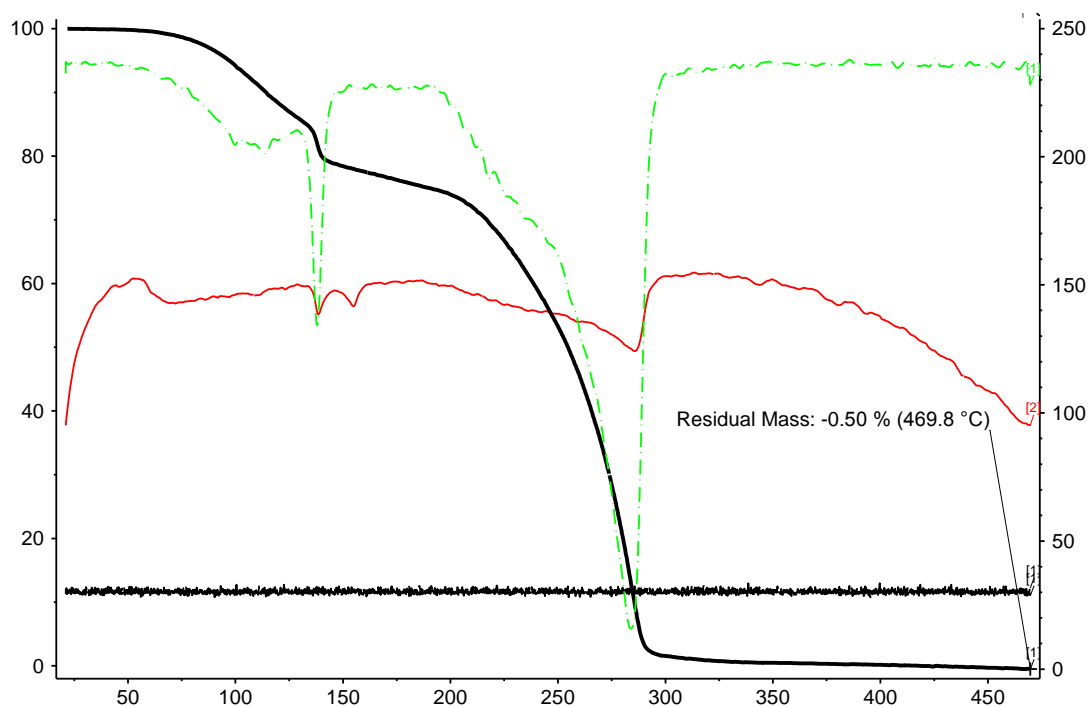
	Te-Br <sub>term, (1)</sub> * Å	Te-Br <sub>term, (2)</sub> * Å	I-I (I <sub>2</sub> ), Å	Br <sub>term</sub> ...I <sub>2</sub> , Å	Br <sub>term</sub> -I <sub>2</sub> -I <sub>2</sub> , °
<b>L1</b>	2.625-2.690	2.780	2.715	3.201	172.9
<b>L2</b>	2.562-2.690	2.758-2.958	2.715	3.247-3.325	172.0-174.7
<b>L3</b>	2.608-2.694	2.813-2.828	2.724	3.181-3.300	171.7-176.1
<b>L4</b>	2.621-2.697	2.737-2.762	2.693-2.698	3,095-3.195	164.6-174.5
<b>L5</b>	2.653-2.741	2.719	2.707	3.324	171.4

\*Br(1) и Br(2) – бромидные лиганды, участвующие (1) и не участвующие (2) в образовании контактов Br...I

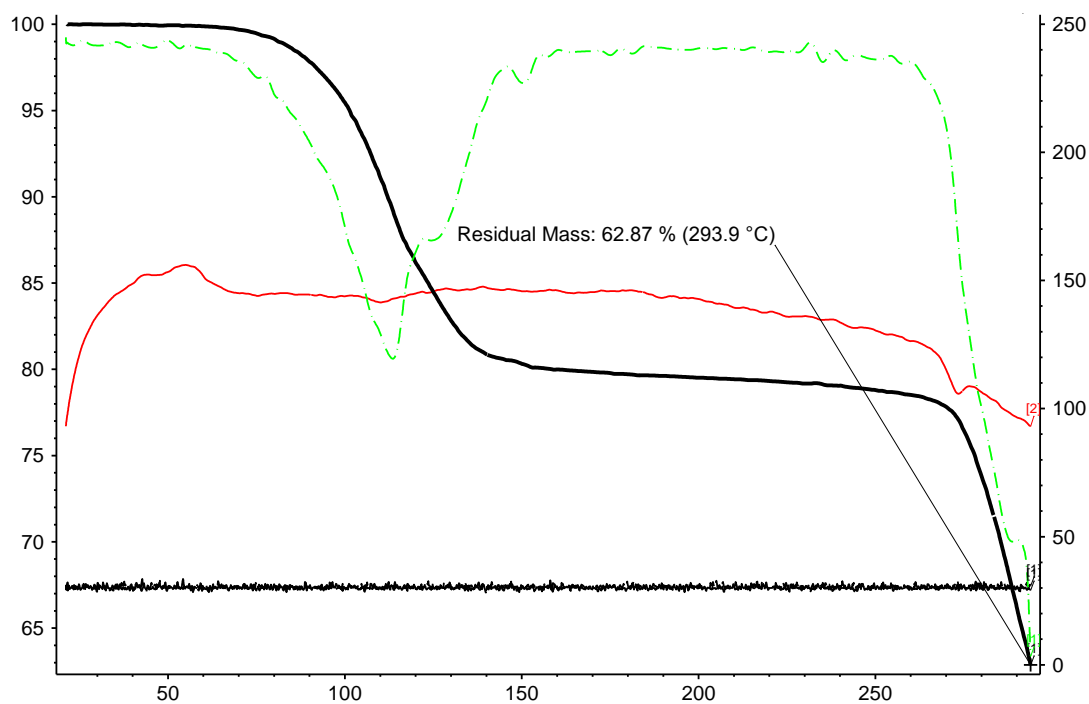


**Рис. 103.** Искажение структурного типа I в **L7**. I черный

**Устойчивость полииодид-бромотеллуридов(IV).** В отличие от соответствующих полибромидов, все представители серии **L1-L7** устойчивы после выделения в сухом виде в течение, по меньшей мере, нескольких дней и могут быть выделены в чистом виде, что позволило выполнить ТГА для них. Во всех случаях, в соответствии с ожиданиями, первый этап потери массы соответствует элиминированию фрагмента {I<sub>2</sub>} (расчетные и экспериментальные данные согласуются очень точно), однако данный процесс протекает с рядом индивидуальных особенностей и при разной температуре. Так, в случаях **L5** (Рис. 104) и **L6** (Рис. 105) разложение начинается при ≈ 80-85°C, при этом для **L5** первой стадии сопутствует несколько эндо-процессов (Рис. 104).

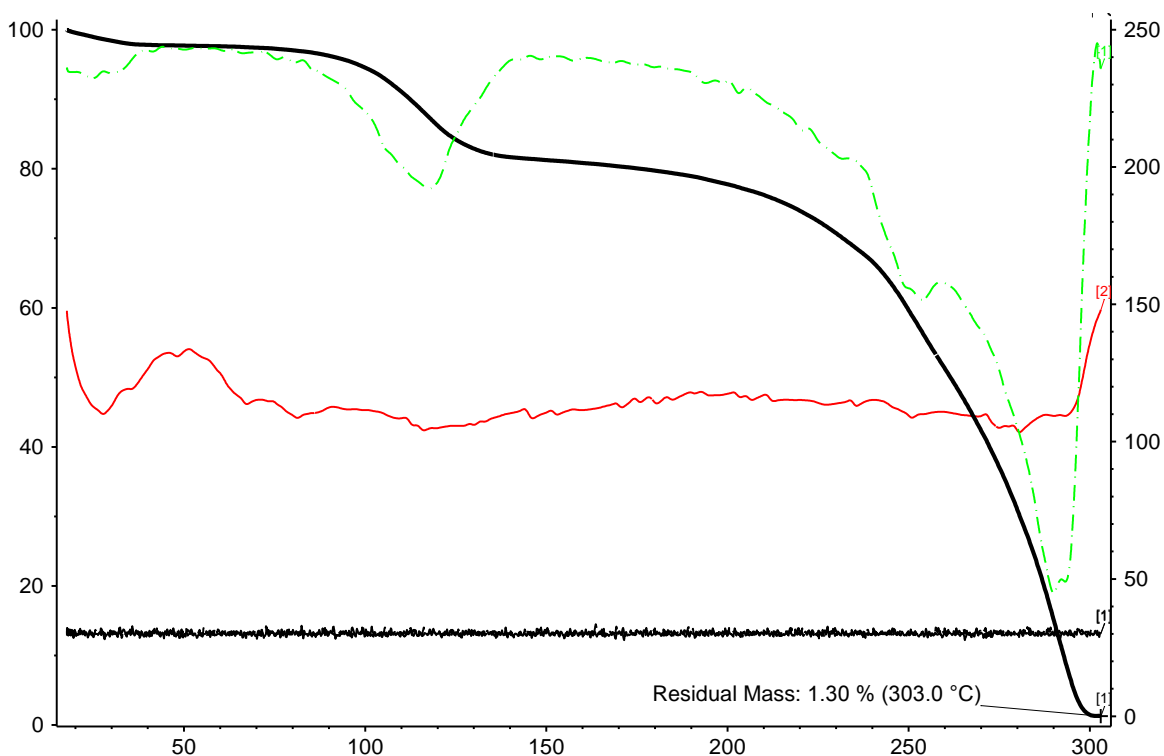


**Рис. 104.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для L5

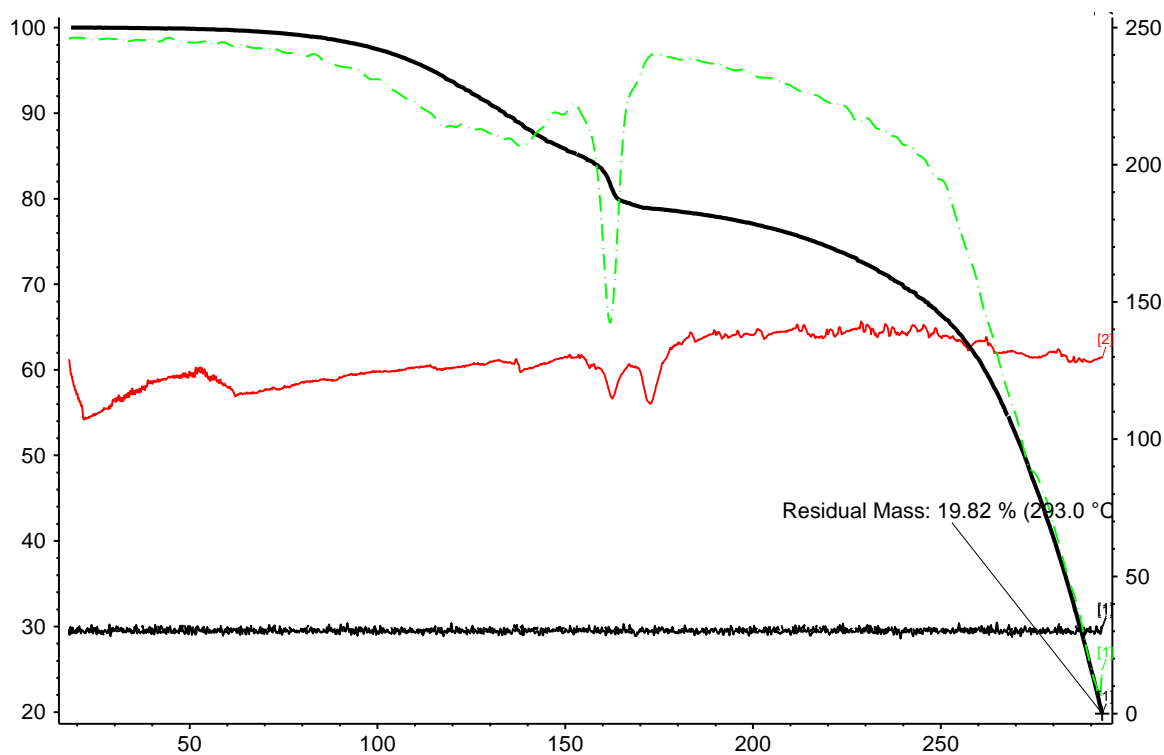


**Рис. 105.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для L6

**L1** стабилен до  $\approx 100^\circ\text{C}$  (рис. 106); элиминирование  $\{I_2\}$  протекает в интервале до  $\approx 125^\circ\text{C}$ . Схожую устойчивость проявляет **L7** (Рис. 107), однако, как и для **L5**, стадия потери  $\{I_2\}$  имеет менее тривиальный характер.

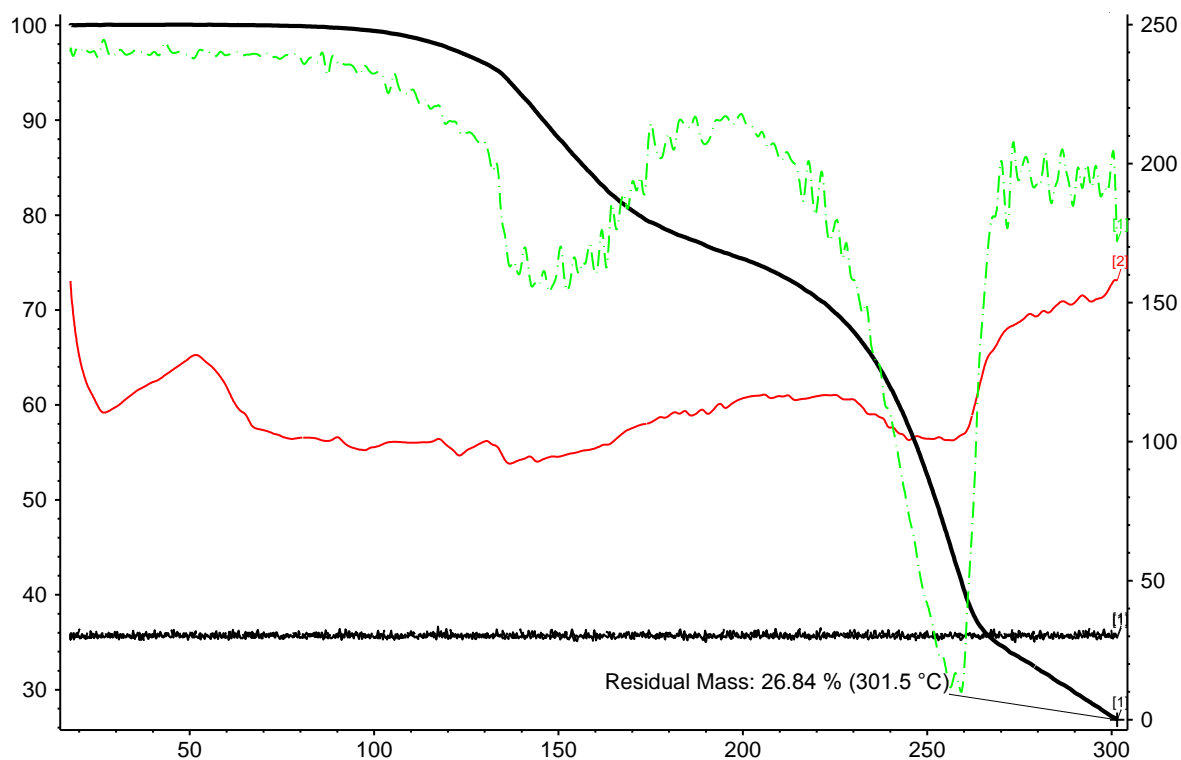


**Рис. 106.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для L1

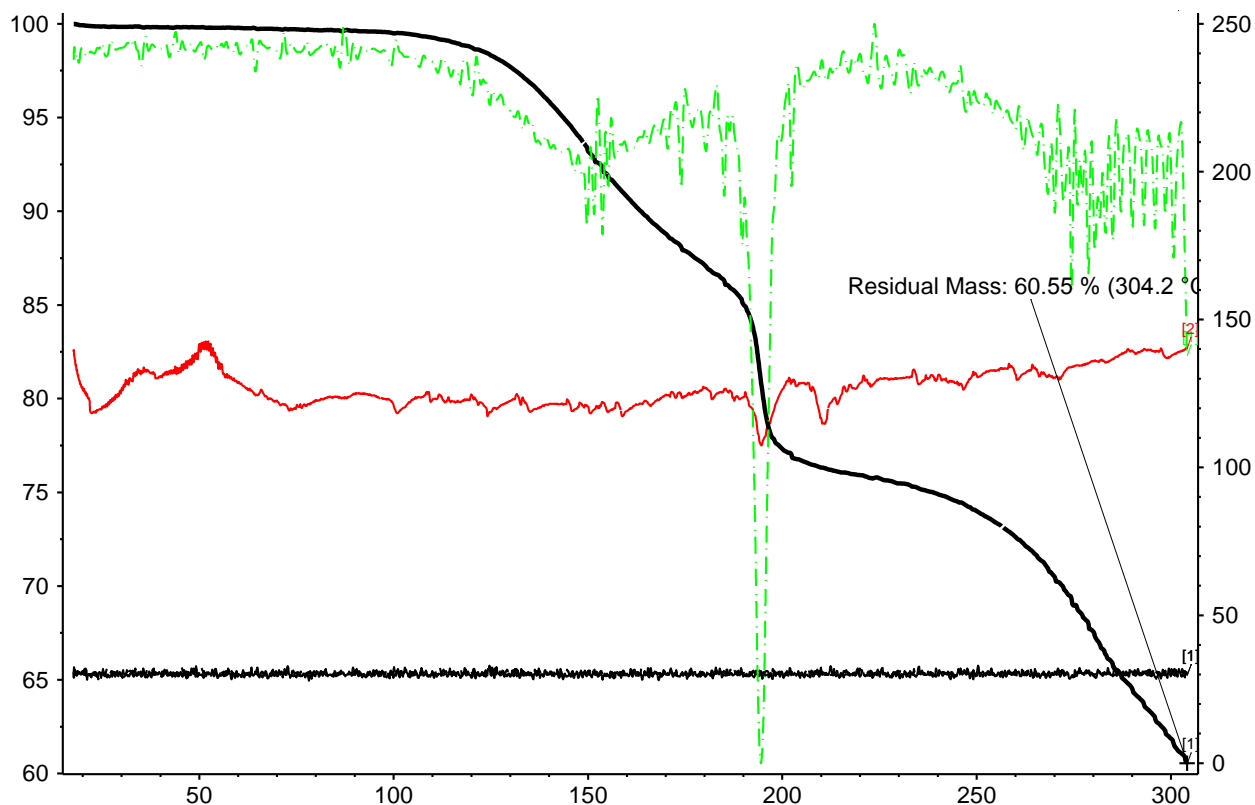


**Рис. 107.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для L7

Кривая ТГ **L2** в целом схожа с таковой для **L1** (Рис. 108), однако разложение начинается при несколько более высокой температуре ( $\approx 105^\circ\text{C}$ ), а для **L3** – при  $\approx 125^\circ\text{C}$  (Рис. 109).



**Рис. 108.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для **L2**



**Рис. 109.** Кривые ТГ, ДТА и ДСК для **L3**

Наивысшую термическую стабильность демонстрирует **L4** (Рис. 110): потеря массы начинается при температуре выше 200°C. Данное соединение – единственный полученный нами представитель данного класса с алкиламмонийным катионом ( $\text{TMA}^+$ ), и примечательна явная аналогия с поведением родственных полибромидсодержащих комплексов: устойчивость тетраалкиламмонийных солей значительно выше, чем пиридиновых, в том числе квартернизованных (ср. напр. **L3** и **L4**). Причины этого эффекта, как отмечалось выше, неочевидны.

**КР-спектры** приведены на рис. 111-114. Во всех случаях пики, соответствующие фрагменту  $\{l_2\}$ , находятся в типичном диапазоне (ср. с 180, 174, 174  $\text{cm}^{-1}$  в структурно близких гетеролигандных комплексах, см. [33]).

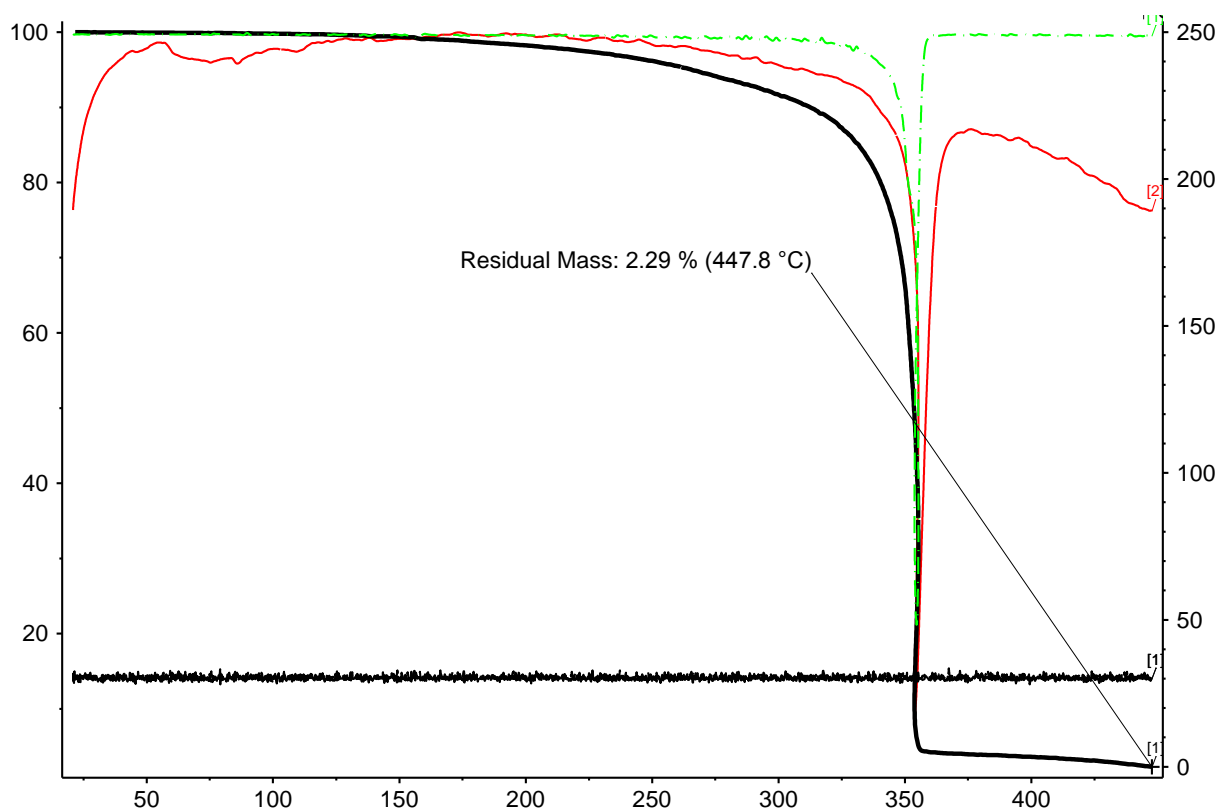


Рис. 110. Кривые ТГ, ДТА и ДСК для L4

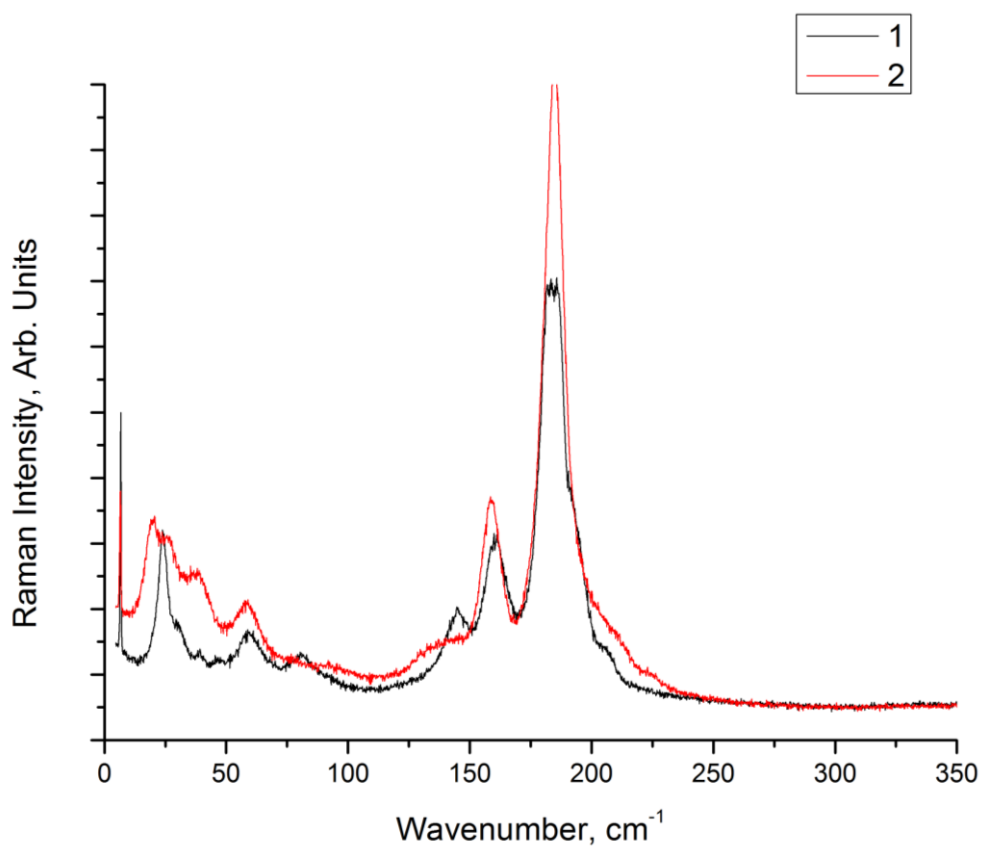
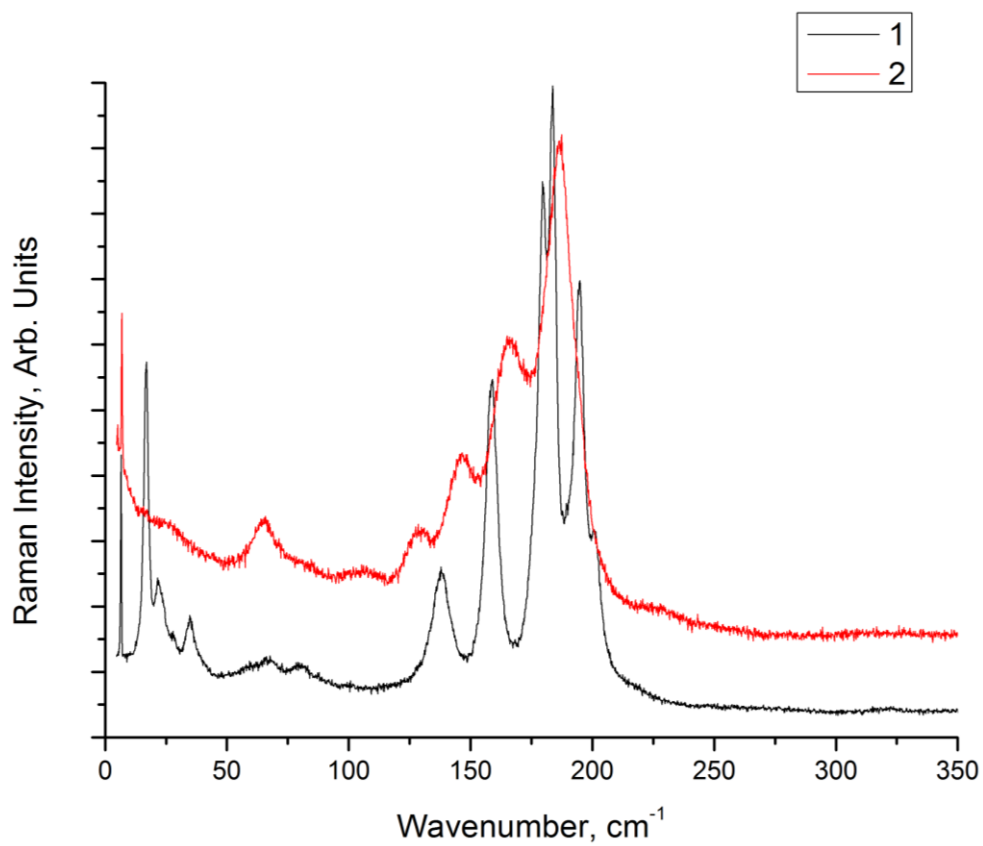
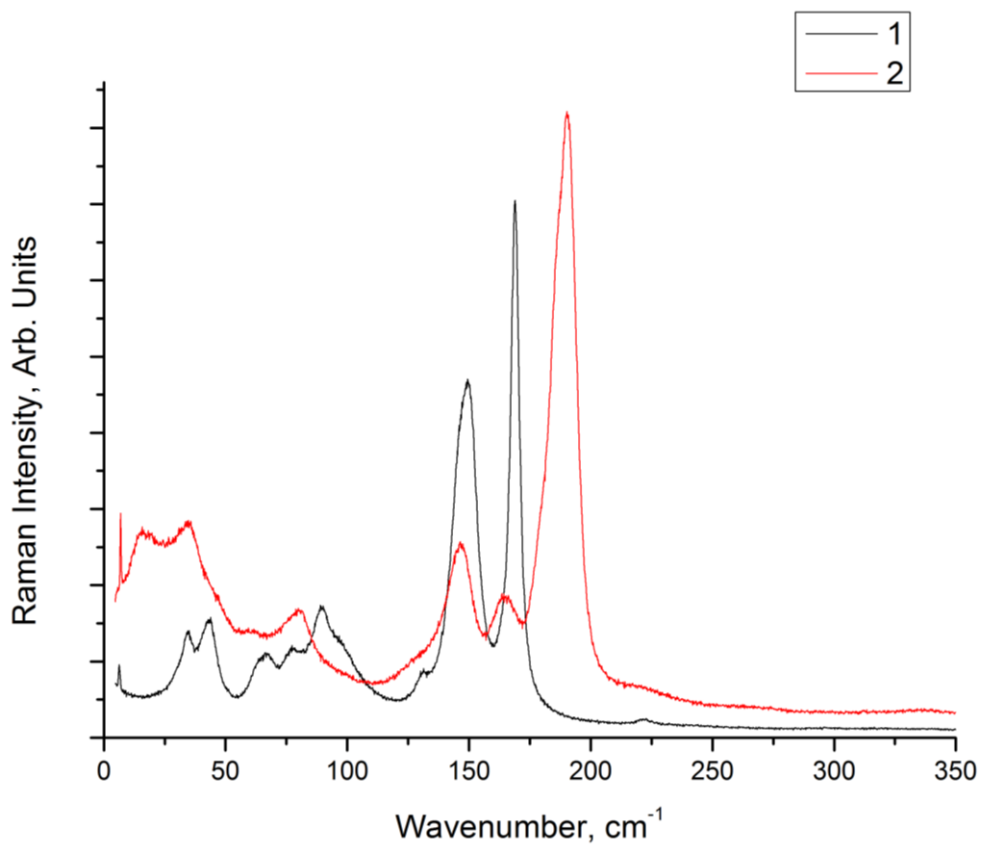


Рис. 111. КР-спектры L1 (черный) и L2 (красный)

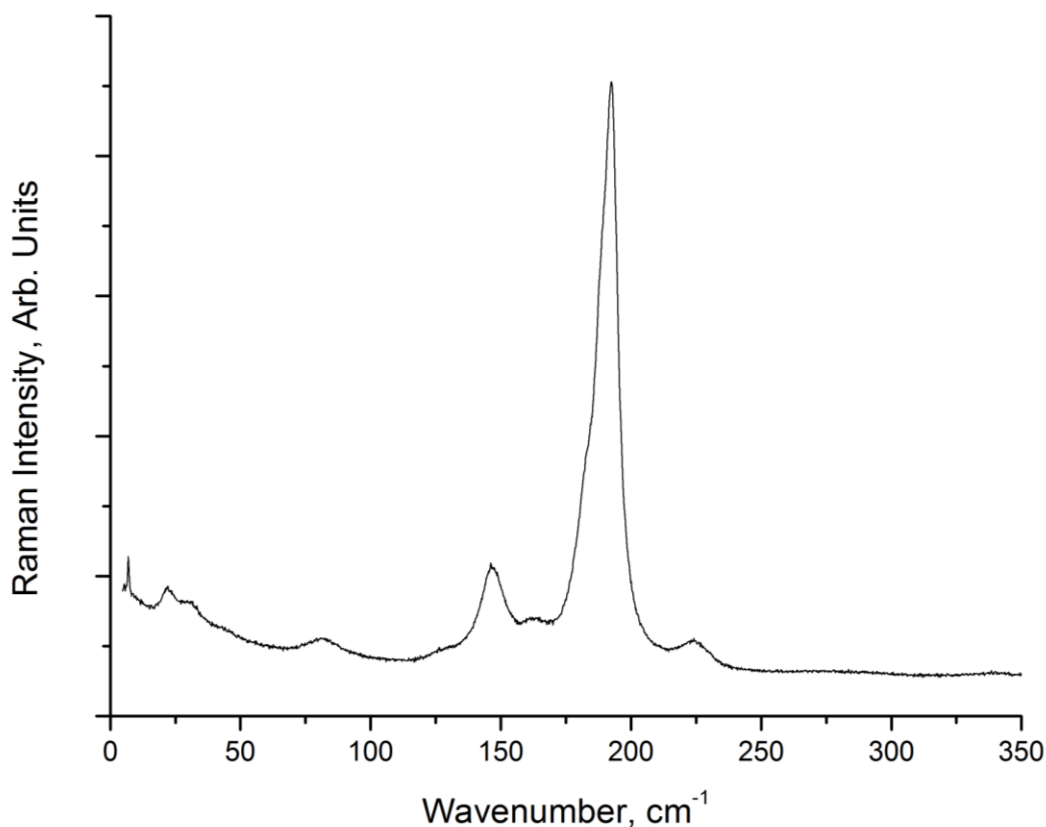


**Рис. 112.** КР-спектры L3 (черный) и L5 (красный)



**Рис. 113.** КР-спектры L7 (черный) и L6 (красный)





**Рис. 114.** КР-спектр **L4**

Исходя из полученных данных, можно отметить следующее:

- 1) Использование в синтезе солей некоторых катионов ведет к продуктам различного строения для полибромид- и полииодид-бромотеллуридов (ср. напр. **L5** и **K3**);
- 2) для некоторых катионов наблюдается образование полииодидных, но не полибромидных производных (**K5**). Можно предположить, что возможна и обратная ситуация;
- 3) устойчивость полииодидсодержащих комплексов в целом выше, чем полибромидсодержащих. Соединения с полиалкиламмонийными катионами более устойчивы в обоих случаях.

#### 4. Заключение

В рамках проведенного исследования нам удалось найти ряд частных закономерностей, устанавливающих зависимость между условиями синтеза ГМ, составом и строением образующихся продуктов. Данные наблюдения могут быть использованы при разработке методов получения новых комплексов данного класса. Нельзя исключать, что данные результаты могут лечь в основу более общей теории образования ГМ, хотя на данный момент утверждать однозначно, что она может быть разработана, невозможно.

Нами было показано, что использование галогенсодержащих катионов в синтезе ГМ открывает новые возможности для управления оптическими свойствами ГМ, что связано с образованием ГС в твердом теле. Это представляет интерес в контексте направленного дизайна материалов для фотовольтаических устройств. Впервые проведенные нами систематические исследования термохромного поведения иодовисмутатов(III) и бромотеллуратов(IV) также имеют отношение к данной области материаловедения, поскольку локальное изменение температуры светопоглощающего слоя является обычным (и даже неизбежным) при использовании фотодетекторов и солнечных батарей.

Используя разработанный нами общий подход к синтезу полигалогенид-галогенометаллатов, мы ограничились в данной работе получением серии соответствующих комплексов Bi(III), Te(IV) и Sb(V). Есть все основания полагать, что наш подход может быть использован для получения соединений на основе ГМ других пост- и позднепереходных элементов (Sn, Pb, Zn, Cd и др.). Изучение природы нековалентных взаимодействий в структурах таких комплексов важно с точки зрения развития представлений о ГС. С практической точки зрения, данный подход позволяет получать полииодидсодержащие комплексы, которые могут рассматриваться как перспективные кандидаты для использования в фотовольтаических устройствах (одновременно с нашими работами, такая возможность была показана Шевельковым и др. [36,37]). Стоит отметить, что систематизация сведений о химии полигалогенид-галогенометаллатов вообще (для всех элементов) впервые была проведена нами [33]. Поэтому, хотя данный раздел текста озаглавлен как «заключение» и содержит финальные ремарки, это совершенно точно не означает завершение данной работы – она может быть (и будет!) продолжена.

## 5. Выводы

1. Развита синтетическая и структурная химия галогенидных и полигалогенидных комплексов постпереходных металлов, установлен ряд закономерностей между условиями синтеза и строением образующихся анионных комплексов либо их супрамолекулярных ассоциатов в твердом теле. Предложенные подходы могут быть использованы для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах.
2. Разработан общий подход к синтезу гибридных комплексов, в кристаллической структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты («полигалогенид-галогенметаллаты»), связанные между собой системой галогенных связей. Показано, что данный подход позволяет получать соответствующие комплексы Bi(III), Te(IV) и Sb(III/V), причем во всех случаях ключевым фактором, предопределяющим состав и строение продуктов, является природа катиона, соль которого используется в синтезе:
  - а) впервые получены и охарактеризованы представители класса полигалогенид-галогенвисмутатов(III) – 12 соединений, принадлежащих к 6 различным структурным типам,
  - б) получено 13 полигалогенид-бромотеллуридов(IV), принадлежащих к 3 структурным типам. Показано, что при проведении синтеза в среде HBr «строительными блоками» являются моноядерные анионы  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ ,
  - в) при использовании растворов  $\text{Br}_2$  в HBr бромостантонаты(III), как правило, претерпевают полное или, реже, частичное окисление. При этом могут образовываться как бромостантонаты(V), так и их полигалогенидные производные, содержащие до 11 атомов Br на 1 атом Sb. Впервые показано, что для моноядерных комплексов  $[\text{SbBr}_6]^-$  характерно образование галогенной связи между бромидными лигандами, что может вести к формированию одно-, двух- либо трехмерных супрамолекулярных структур,
  - г) оценены энергии галогенной связи в различных полигалогенид-галогенометаллатах, основываясь на полученных структурных данных.

3. Разработаны методы синтеза и получены данные о строении 99 галогенометаллатных комплексов (81 производное Bi(III) и 18 – Te (IV)), в том числе для представителей 5 новых структурных типов галогенометаллат-анионов. На основе анализа полученных данных установлено следующее:
- а) при получении бромовисмутатов(III) в растворах галогенводородных кислот ключевым параметром, предопределяющим тип образующегося комплексного аниона в составе кристаллического продукта, является природа катиона, соль которого используется в синтезе. Наиболее характерными продуктами являются соединения, содержащие биядерные анионы  $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$  либо одномерные полимерные  $\{[\text{BiBr}_4]_n\}^{n-}$ ; найдены корреляции между природой катиона и предпочтительным образованием аниона определенного типа. Для бромотеллуридов(IV) в аналогичных условиях образуются исключительно моноядерные комплексы  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ ;
- б) при проведении синтеза иодовисмутатов(III) в органических растворителях контроль стехиометрического соотношения может способствовать получению индивидуальных фаз с желаемым соотношением X/Bi.
4. Показано, что ряд галогеновисмутатов(III) с катионами – галогенпроизводными пиридиния обладает необычными оптическими свойствами (значительное изменение спектра поглощения в видимой области при образовании кристаллической фазы), обусловленными образованием галогенной связи между катионами и анионами в твердой фазе. Установлено, что для галогеновисмутатов(III) возможно проявление сольватохромизма.
5. Путем систематического изучения термохромных свойств иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV) эмпирически установлены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для обоих классов соединений.

## 6. Экспериментальная часть

По умолчанию синтезы проводили на воздухе при комнатной температуре. Реактивы были получены из коммерческих источников (Sigma-Aldrich, ЗАО «Союзхимпром» и др.), имели квалификацию не ниже ч.д.а. (либо аналогичную) и использовались без дополнительной очистки. Растворители очищались согласно стандартным процедурам. N-алкилированные производные алифатических и ароматических аминов проводились по общей схеме: амин + RBr либо RI (как правило, использовались модифицированные методики, описанные в литературе, см. напр. [314–320]); чистота продуктов реакций устанавливалась методами ЭА и ЯМР ( $^1\text{H}$ ).

ЭА проводился в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН (анализатор Euro EA 3000). **РСА** выполнялся на монокристалльных дифрактометрах Bruker-Nonius X8 Apex и Agilent Xcalibur, **РФА** – на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (комнатная температура,  $\text{CuK}\alpha$  излучение, Ni фильтр, диапазон 5 – 60°). Однофазность полученного соединения устанавливали путем индицирования порошковых рентгенограмм по аналогии с теоретическими, рассчитанными по данным РСА, уточнение параметров элементарной ячейки проводилось с помощью программы PowderCell 2.4. **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. **ТГА** проводили с использованием прибора T1 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия).

## Хлоровисмутаты (серия А)

**(4-МеРyН)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A1).** 150 мг (0.48 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли к раствору 93 мкл (0.96 ммоль) 4-МеРy в 3 мл 2М HCl. При упаривании в течение 5 дней образуются крупные бесцветные кристаллы **A1**, пригодные для РСА. Выход 74%. Для C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: С, 25.2; Н, 2.8; N, 4.9; найдено, %: С, 25.1; Н, 3.0; N, 5.1.

**(1-BzРy)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A2).** 47 мг (0,15 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли к раствору 75 мг (0,3 ммоль) 1-BzРyBr в 2 мл 2М HCl. В течение нескольких часов происходит образование бесцветного кристаллического осадка, из которого были отобраны кристаллы **A2**, пригодные для РСА. Выход 71%. Для C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: С, 39.8; Н, 3.3; N, 3.9; найдено, %: С, 39.8; Н, 3.4; N, 4.0.

**(2,6-МеРyН)<sub>6</sub>[Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>]·6H<sub>2</sub>O (A3).** 300 мг (0.64 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 5 мл 2М HBr и добавляли раствор 112 мкл (0.96 ммоль) 2,6-МеРy в 4 мл 2М HCl. Смесь выдерживали при 6°С в течение 12 ч; образуются бесцветные кристаллы **A3**. Выход 87%. Для C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub> вычислено, %: С, 22.7; Н, 3.3; N, 3.8; найдено, %: С, 22.9; Н, 3.2; N, 3.8.

**(HMe(2,2`-bipy))<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A4)** 50 мг (0.167 ммоль) йодистого N-метил-2,2`-пиридиния растворяли в 5 мл H<sub>2</sub>O и при перемешивании добавляли 30 мг (0.176 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 10 мин отделяли осадок AgI; к маточному раствору добавляли несколько мкл 2М HCl и через 10 мин фильтровали повторно. Затем последовательно добавили 1 мл концентрированной HCl и раствор BiCl<sub>3</sub> (54 мг, 0.171 ммоль) в 5 мл 2М HCl. В течение 3 суток происходит образование крупных бесцветных кристаллов **A4**. Выход 38%. Для C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> вычислено, %: С, 23,7; Н, 2,17; N, 5,0; найдено, %: С, 23,8; Н, 2,26; N, 5.1.

**(H<sub>2</sub>(4,4`-bipy))<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A5).** 100 мг (0.32 ммоль) растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли раствор 50 мг (0.32 ммоль) 4,4`-bipy в 4 мл 2М HCl. Практически мгновенно начинает образовываться кристаллический осадок **A5**; процесс завершается в течение 1 ч. Выход 95%. Для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> вычислено, %: С, 21,4; Н, 2,2; N, 5,0; найдено, %: С, 21,5; Н, 2,4; N, 5,1.

**(H<sub>2</sub>bpe)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]·2H<sub>2</sub>O (A6).** 100 мг (0.32 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 4 мл 2М HCl и добавляли раствор bpe (59 мг, 0.32 ммоль) в 4 мл 2М HCl. Через 1 минуту начинается образование бесцветных кристаллов **A6**, процесс завершается примерно через 4 ч. Выход 94%. Для C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> вычислено, %: С, 24.4; Н, 2.7; N, 4.7; найдено, %: С, 24.5; Н, 2.8; N, 4.8.

**(H<sub>2</sub>bpen)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A7).** 100 мг (0.32 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 6 мл 2М HCl и добавляли раствор bpen (58 мг, 0.32 ммоль) в 5 мл 2М HCl. Бесцветные кристаллы **A7** начинают образовываться мгновенно; процесс завершается в течение 10 мин. Выход 92%. Для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> вычислено, %: С, 25.3; Н, 2.1; N, 4.9; найдено, %: С, 25.4; Н, 2.2; N, 5.3%.

**(C<sub>2</sub>Py)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A8).** 100 мг (0.32 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 5 мл 2М HCl и добавляли раствор C<sub>2</sub>PyBr<sub>2</sub> (110 мг, 0.64 ммоль) в 5 мл 2М HCl. Бесцветные кристаллы **A8** начинают образовываться практически мгновенно; процесс завершается в течение 6 ч. Выход 86%. Для C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> вычислено, %: С, 25.2; Н, 2.5; N, 4.9; найдено, %: С, 25.4; Н, 2.6; N, 5.1%.

**(C<sub>3</sub>Py)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (A9).** 130 мг (0.28 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 6 мл 2 М HCl (раствор 1). Отдельно C<sub>3</sub>PyBr<sub>2</sub> (200 мг, 0.56 ммоль) растворяли в 7 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 200 мг (1.176 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 30 мин отфильтровывали осадок AgBr, добавляли к маточному раствору 1 мл концентрированной HCl и добавляли смесь к раствору 1. Начинает образовываться бесцветный кристаллический осадок **A9**; смесь выдерживали 3 ч при 6°C. Выход 78%. Для C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub> вычислено, %: С, 22.7; Н, 2.3; N, 4.1; найдено, %: С, 22.8; Н, 2.5; N, 4.2.

**(H<sub>3</sub>O)(C<sub>4</sub>Py)[BiCl<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O (A10)** 50 мг (0.13 ммоль) C<sub>4</sub>PyBr<sub>2</sub> растворяли в 4 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 45 мг (0.27 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 минут осадок AgBr отфильтровывали; к маточному раствору добавляли концентрированную HCl до достижения концентрации 2М. Затем добавляли раствор Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31 мг, 0.067 ммоль) в 1 мл 2М HCl. В течение нескольких ч наблюдается постепенное образование бесцветных кристаллов **A10**. Выход 72%.

Для  $C_{14}H_{27}BiCl_6N_2O_4$  вычислено, %: С, 23.7; Н, 3.8; N, 4.0; найдено, %: С, 23.9; Н, 3.7; N, 4.1.

**(H<sub>2</sub>bpp)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A11).** BiCl<sub>3</sub> (200 мг, 0.634 ммоль) растворяли в 6 мл 5М HCl и добавляли раствор bpp (125 мг, 0.631 ммоль) в 5 мл 5М HCl. Бесцветные кристаллы **A11** образуются в течение 1 ч. Выход 91%. Для  $C_{26}H_{32}N_4Bi_2Cl_{10}$  вычислено, %: С, 26.7; Н, 2.8; N, 4.8; найдено, %: С, 26.6; Н, 2.9; N, 5.0.

**(BuV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A12).** 500 мг (1.17 ммоль) BuVBr<sub>2</sub> растворяли в 15 мл воды, при интенсивном перемешивании добавляли 435 мг (2.57 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 20 мин отфильтровывали AgBr; добавляли 3 мл концентрированной HCl и фильтровали повторно, после чего добавляли раствор 270 мг (0.58 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 10 мл 2М HCl. Смесь выдерживали при 6°С в течение 12 ч; образуются бесцветные кристаллы **A12**. Выход 78%. Для  $C_{36}H_{52}N_4Bi_2Cl_{10}$  вычислено, %: , 33.0; Н, 4.0; N, 4.3; найдено, %: С, 33.1; Н, 4.2; N, 4.4.

**(AmV)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (A13).** 470 мг (1.02 ммоль) AmVBr<sub>2</sub> растворяли в 15 мл воды, при интенсивном перемешивании добавляли 350 мг (2.07 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 20 мин отфильтровывали AgBr; добавляли 3 мл концентрированной HCl и фильтровали повторно, после чего добавляли раствор 240 мг (0.515 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 10 мл HBr. Смесь выдерживали при 6°С в течение 12 ч; образуются бесцветные кристаллы **A13**. Выход 81%. Для  $C_{40}H_{60}N_4Bi_2Cl_{10}$  вычислено, %: С, 35.2; Н, 4.4; N, 4.1; найдено, %: С, 35.2; Н, 4.6; N, 4.2.

**(Me<sub>2</sub>bpe){[BiCl<sub>5</sub>]} (A14)** 100 мг (0.21 ммоль) Me<sub>2</sub>bpeI<sub>2</sub> растворяли в 5 мл H<sub>2</sub>O и при интенсивном перемешивании добавляли 73 мг (0.43 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 минут AgBr отфильтровывали, добавляли к маточному раствору 1 мл концентрированной HCl и фильтровали повторно, после чего добавляли раствор 65 мг (0.21 ммоль) BiOBr в 5 мл 2М HCl. При упаривании раствора приблизительно на ¼ образуются бесцветные кристаллы **A14**. Выход 32%. Для  $C_{14}H_{18}BiCl_5N_2$  вычислено, %: С, 28,0; Н, 3,0; N, 4,7; найдено, %: С, 28,1; Н, 3,1; N, 4,8.



**(4-MePyC<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[α-Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub>] (A15).** 100 мг (0.27 ммоль) 4-MePyC<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> растворяли в 4 мл H<sub>2</sub>O и при интенсивном перемешивании добавляли 92 мг (0.54 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин AgBr отфильтровывали, добавляли к маточному раствору 1 мл концентрированной HCl, добавляли раствор 188 мг (0.4 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 3 мл 2M HCl и выдерживали смесь 12 ч при 6°C, в результате чего образуются бесцветные кристаллы **A15**. Выход 69%. Для C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Cl<sub>18</sub> вычислено, %: C, 23.9; H, 2.6; N, 4.0; найдено, %: C, 23.8; H, 2.8; N, 4.0.

### Бромовисмутаты (серия В)

Во всех синтезах серии **В** по умолчанию использовалась 2M HBr.

**(PyH){[BiBr<sub>4</sub>]} (BA1).** 75 мг (0.16 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 4 мл HBr и добавляли раствор 14 мкл (0.32 ммоль) Py в 1 мл HBr. Желтые кристаллы **BA1** образуются в течение 1 ч. Выход 91%. Для C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>BiBr<sub>4</sub>N вычислено, %: C, 9.9; H, 1.0; N, 2.3; найдено, %: C, 10.0; H, 1.1; N, 2.3.

**(1-MePy){[BiBr<sub>4</sub>]} (BA2).** 64 мг (0.29 ммоль) 1-MePyI растворяли в 4 мл H<sub>2</sub>O и при интенсивном перемешивании добавляли 51 мг (0.3 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин образующийся AgI отфильтровывали и добавляли к маточному раствору HBr до концентрации 2M. После повторного фильтрования добавляли раствор 88 мг (0.29 ммоль) BiOBr в 3 мл HBr. Желтые кристаллы **BA2** образуются в течение нескольких мин. Выход 60%. Для C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NBiBr<sub>4</sub> вычислено, %: C, 11.6; H, 1.3; N, 2.3; найдено, %: C, 11.7; H, 1.3; N, 2.4.

**(2-MePyH){[BiBr<sub>4</sub>]} (BA3).** 155 мг (0.33 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 5 мл HBr и добавляли раствор 66 мкл (0.66 ммоль) 2-MePy в 5 мл HBr. Желтые кристаллы **BA3** образуются в течение нескольких мин. Выход 82%. Для C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NBiBr<sub>4</sub> вычислено, %: C, 11.6; H, 1.3; N, 2.3; найдено, %: C, 11.7; H, 1.4; N, 2.4.

**(3-MePyH){[BiBr<sub>4</sub>]} (BA4).** Процедура аналогична **BA3**, используя 3-MePy вместо 2-MePy. Выход 90%. Для C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NBiBr<sub>4</sub> вычислено, %: C, 11.6; H, 1.3; N, 2.3; найдено, %: C, 11.6; H, 1.5; N, 2.5.

**(4-MePyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BA5).** Процедура аналогична **BA3**, используя 4-MePy вместо 2-MePy. Выход 92%. Для C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: C, 18.2; H, 2.0; N, 3.5; найдено, %: C, 18.3; H, 2.3; N, 3.6.

**(1-EtPy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA6).** Процедура аналогична **BA3**, используя 1-EtPyBr (93 мг, 0.5 ммоль) вместо 2-MePy. Выход 79%. Для C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>N<sub>3</sub> вычислено, %: C, 17.3; H, 2.1; N, 2.9; найдено, %: C, 17.3; H, 2.2; N, 3.0.

**(1-n-PrPy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA7).** Процедура аналогична **BA3**, используя 1-n-PrPyBr (100 мг, 0.5 ммоль) вместо 2-MePy. Выход 83%. Для C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>N<sub>3</sub> вычислено, %: C, 19.2; H, 2.4; N, 2.8; найдено, %: C, 19.3; H, 2.5; N, 3.0.

**(1-i-PrPy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA8).** Процедура аналогична **BA3**, используя 1-i-PrPyBr (100 мг, 0.5 ммоль) вместо 2-MePy. Выход 78%. Для C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>N<sub>3</sub> вычислено, %: C, 19.2; H, 2.4; N, 2.8; найдено, %: C, 19.2; H, 2.6; N, 3.0.

**(1-n-BuPy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA9).** Процедура аналогична **BA3**, используя 1-n-BuPyBr (107 мг, 0.5 ммоль) вместо 2-MePy. Выход 87%. Для C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>N<sub>3</sub> вычислено, %: C, 21.1; H, 2.8; N, 2.7; найдено, %: C, 20.9; H, 2.6; N, 2.6.

**(1-BzPy)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BA10).** 61 мг (0,2 ммоль) BiOBr растворяли в 5 мл HBr и добавляли раствор 100 мг (0.4 ммоль) 1-BzPyBr в 5 мл HBr. В течение нескольких секунд выпадает бледно-желтый мелкокристаллический осадок, из которого были отобраны кристаллы **BA10**, пригодные для PCA. Выход 89%. Для C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: C, 30.5; H, 2.6; N, 3.0; найдено, %: C, 30.6; H, 2.8; N, 3.1.

**(1,2-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA11).** 117 мг (0.5 ммоль) 1,2-MePyI растворяли в 4 мл воды и при интенсивном перемешивании добавили 84 мг (0.5 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин образующийся AgI отфильтровывали и добавляли к маточному раствору HBr (1 мл) и раствор 155 мг (0.33 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 7 мл HBr. В течение 12 ч

образуются желтые кристаллы **BA11**. Выход 85%. Для  $C_{21}H_{30}Bi_2Br_9N_3$  вычислено, %: С, 17.3; Н, 2.1; N, 2.9; найдено, %: С, 17.2; Н, 2.1; N, 2.8.

**(1,3-МеРyI)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA12)**. Процедура аналогична **BA11**, используя 1,3-МеРyI вместо 1,2-МеРyI. Выход 89%. Для  $C_{21}H_{30}Bi_2Br_9N_3$  вычислено, %: С, 17.3; Н, 2.1; N, 2.9; найдено, %: С, 17.2; Н, 2.0; N, 2.9.

**(1,4-МеРyI)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA13)**. Процедура аналогична **BA11**, используя 1,3-МеРyI вместо 1,2-МеРyI. Выход 89%. Для  $C_{21}H_{30}Bi_2Br_9N_3$  вычислено, %: С, 17.3; Н, 2.1; N, 2.9; найдено, %: С, 17.4; Н, 2.2; N, 3.1.

**(3,5-МеРyH)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA14)**. Процедура аналогична **BA3**, используя 3,5-МеРy (57 мкл, 0.5 ммоль) вместо 2-МеРy. Выход 84%. Для  $C_{21}H_{30}Bi_2Br_9N_3$  вычислено, %: С, 17.3; Н, 2.1; N, 2.9; найдено, %: С, 17.5; Н, 2.3; N, 3.0.

**(2,6-МеРyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]·2H<sub>2</sub>O (BA15)**. Процедура аналогична **BA3**, используя 2,6-МеРy (58 мкл, 0.5 ммоль) вместо 2-МеРy. Выход 82%. Для  $C_{28}H_{44}N_4O_2Bi_2Br_{10}$  вычислено, %: С, 20.1; Н, 2.6; N, 3.3; найдено, %: С, 20.2; Н, 2.5; N, 3.4.

**(4-EtРyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BA16)**. Процедура аналогична **BA3**, используя 4-EtРy (76 мкл, 0.67 ммоль) вместо 2-МеРy. Выход 93%. Для  $C_{28}H_{40}N_4Bi_2Br_{10}$  вычислено, %: С, 20.5; Н, 2.6; N, 3.4; найдено, %: С, 20.4; Н, 2.4; N, 3.6.

**(2,4,6-МеРyH)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA17)**. Процедура аналогична **BA3**, используя 2,4,6-МеРy (66 мкл, 0.5 ммоль) вместо 2-МеРy. Выход 87%. Для  $C_{24}H_{36}N_3Bi_2Br_9$  вычислено, %: С, 19.3; Н, 2.4; N, 2.8; найдено, %: С, 19.3; Н, 2.6; N, 2.9.

**(1-Et-3-МеРyI)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA18)**. Процедура аналогична **BA11**, используя 1-Et-3-МеРyI (124 мг, 0.5 ммоль) вместо 1,2-МеРyI. Выход 92%. Для  $C_{24}H_{36}N_3Bi_2Br_9$  вычислено, %: С, 19.3; Н, 2.4; N, 2.8; найдено, %: С, 19.3; Н, 2.5; N, 2.8.

**(3,4-МеРyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BA19)**. Процедура аналогична **BA3**, используя 3,4-МеРy (75 мкл, 0.67 ммоль) вместо 2-МеРy. Выход 90%. Для  $C_{28}H_{40}N_4Bi_2Br_{10}$  вычислено, %: С, 20.5; Н, 2.5; N, 3.4; найдено, %: С, 20.4; Н, 2.6; N, 3.4.

**(1-Et-4-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA20).** Процедура аналогична **BA11**, используя 1-Et-4-MePyI (124 мг, 0.5 ммоль) вместо 1,2-MePyI. Выход 88%. Для C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> вычислено, %: C, 19.3; H, 2.4; N, 2.8; найдено, %: C, 19.4; H, 2.5; N, 2.8.

**(1,2,4,6-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BA21).** Процедура аналогична **BA11**, используя 1,2,4,6-MePyI (131 мг, 0.5 ммоль) вместо 1,2-MePyI. Выход 88%. Для C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>N<sub>3</sub> вычислено, %: C, 21.1; H, 2.8; N, 2.7; найдено, %: C, 21.2; H, 2.9; N, 2.8.

**(1-Bz-4-MePy)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BA22).** 155 мг (0.33 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл HBr и добавляли раствор 1-Bz-4-MePyBr (175 мг, 0.66 ммоль) в 7 мл HBr. В течение нескольких мин образуется желтый кристаллический осадок **BA22**. Выход 93%. Для C<sub>52</sub>H<sub>56</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: C, 32.1; H, 2.9; N, 2.9; найдено, %: C, 32.1; H, 3.0; N, 2.9.

**(C<sub>2</sub>Py)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BB1).** 150 мг (0.32 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл HBr и добавляли раствор C<sub>2</sub>PyBr<sub>2</sub> (171 мг, 0.64 ммоль) в 7 мл HBr. Практически мгновенно начинает образовываться желтый кристаллический осадок **BB1**; процесс завершается в течение 30 мин. Выход 91%. Для C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> вычислено, %: C, 18.1, H, 1.8; N, 3.5; найдено, %: C, 18.2; H, 1.9; N, 3.7.

**(C<sub>3</sub>Py)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (BB2).** 50 мг (0.16 ммоль) BiOBr растворяли в 8 мл Br и добавляли раствор C<sub>3</sub>PyBr<sub>2</sub> (40 мг, 0.12 ммоль) в 7 мл HBr. В течение нескольких минут начинается образование бледно-желтого кристаллического осадка **BB2**; через 2 ч продукт отделяли фильтрованием. Выход 88%. Для C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub>N<sub>6</sub> вычислено, %: C, 16.3, H, 1.7; N, 2.9; найдено, %: C, 16.3; H, 1.8; N, 3.1.

**(C<sub>4</sub>Py)<sub>3</sub>[BiBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (BB3).** 27 мг (0.09 ммоль) BiOBr растворяли в 5 мл HBr и добавляли раствор C<sub>4</sub>PyBr<sub>2</sub> (50 мг, 0.134 ммоль) в 5 мл HBr. В течение 1 ч образуется светло-желтый кристаллический осадок **BB3**. Выход 87%. Для C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>12</sub> вычислено, %: C, 25.1; H, 2.7; N, 4.2; найдено, %: C, 25.0; H, 2.8; N, 4.3.

**(C<sub>5</sub>Py)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (BB4).** Процедура аналогична **BB2**, используя C<sub>5</sub>PyBr<sub>2</sub> (47 мг, 0.12 ммоль) вместо C<sub>3</sub>PyBr<sub>2</sub>. Выход 84%. Для C<sub>45</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub> вычислено, %: C, 18.4; H, 2.1; N, 2.9; найдено, %: C, 18.2; H, 2.1; N, 3.1.

**(3-MePyC<sub>2</sub>)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>11</sub>][BiBr<sub>6</sub>] (BB5).** 100 мг (0.33 ммоль) BiOBr растворяли в 6 мл HBr и добавляли раствор 164 мг (0.44 ммоль) 3-MePyC<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> в 6 мл HBr. В течение нескольких мин начинается образование желтого мелкокристаллического осадка **BB5**; процесс завершается в течение 2 ч. Выход 92%. Для C<sub>56</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>Bi<sub>3</sub>Br<sub>17</sub> вычислено, %: C, 23.8; H, 2.6; N, 4.0; найдено, %: C, 23.7; H, 2.6; N, 3.9.

**(3-MePyC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (BB6).** 100 мг (0.21 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 6 мл HBr и добавляли раствор 61 мг (0.16 ммоль) 3-MePyC<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> в 5 мл HBr. Через 1 ч образуется желтый осадок **BB6**. Выход 89%. Для C<sub>45</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub> вычислено, %: C, 18.4; H, 2.1; N, 2.9; найдено, %: C, 18.2; H, 2.1; N, 2.8.

**(3,5-MePyC<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub>] (BB7).** Процедура аналогична **BB6**, используя 65 мг (0.16 ммоль) 3,5-MePyC<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> вместо 3-MePyC<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Желтые кристаллы **BB7** образуются в течение 1 ч. Выход 87%. Для C<sub>51</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub> вычислено, %: C, 20.2; H, 2.4; N, 2.8; найдено, %: C, 20.1; H, 2.5; N, 2.8.

**(H<sub>2</sub>bpe)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>]·2H<sub>2</sub>O (BB8).** 68 мг (0.22 ммоль) BiOBr растворяли в 3 мл HBr и добавляли раствор bpe (41 мг, 0.22 ммоль) в 3 мл HBr. Бледно-желтые кристаллы **BB8** образуются практически мгновенно; процесс завершается в течение 2 ч. Выход 96%. Для C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> вычислено, %: C, 17.7; H, 1.98; N, 3.4; найдено, %: C, 17.9; H, 2.06; N, 3.5.

**(H<sub>2</sub>bpen)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (BB9).** 32 мг (0.1 ммоль) BiBr<sub>3</sub> растворяли в 8 мл HBr и добавляли раствор bpen (40 мг, 0.22 ммоль) в 7 мл HBr. Практически мгновенно образуется желтый осадок **BB9**; кристаллы, пригодные для PCA, образуются на стенках сосуда. Выход 91%. Для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub> вычислено, %: C, 18.2, H, 1.5; N, 3.5; найдено, %: c, 18.3; H, 1.7; N, 3.6.

**(Me<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] (BB10).** 390 мг (0.837 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл HBr и добавляли раствор Me<sub>3</sub>NHCl (119 мг, 1.26 ммоль) в 5 мл HBr. Смесь выдерживали 12 ч при 6°C; образуются желтые кристаллы **BB10**. Выход 78%. Для C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> вычислено, %: C, 8.3; H, 2.3; N, 3.2; найдено, %: C, 8.2; H, 2.4; N, 3.2.

**(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(2,2'-bipy(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>))<sub>6</sub>{[δ-BiBr<sub>5</sub>]}<sub>6</sub>[BiBr<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O (BB11).** 50 мг (0.164 ммоль) BiOBr растворяли в 10 мл HBr, затем добавляли раствор 56 мг (0.164 ммоль) (2,2'-bipy(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>))Br<sub>2</sub> в 6 мл HBr. Практически мгновенно образуется ярко-желтый кристаллический осадок **BB11**, в котором были отобраны монокристаллы, пригодные для PCA. Выход 98% (при расчете на (2,2'-bipy(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>))Br<sub>2</sub>). Для C<sub>72</sub>H<sub>85</sub>Bi<sub>7</sub>Br<sub>36</sub>N<sub>12</sub>O<sub>5</sub> вычислено, %: C, 15.7; H, 1.6; N, 3.1; найдено, %: C, 15.8; H, 1.5; N, 3.1.

### Иодовисмутаты (серия С)

**TBA<sub>4</sub>[β-Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (C1).** 250 мг (0.42 ммоль) BiI<sub>3</sub> и 78 мг (0.21 ммоль) TBAI растворяли в 25 мл ацетона. Через 50 мин добавляли 26 мг (0.21 ммоль) бензойной кислоты, 20 мл толуола и упаривали при комнатной температуре. Через несколько ч образуются вишнево-красные кристаллы **C1**. Выход 74%. Для C<sub>64</sub>H<sub>144</sub>Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub>N<sub>4</sub> вычислено, %: C, 12.4, H, 2.3, N, 0.9; найдено, %: C, 12.4; H, 2.4; N, 1.0.

**(1-MePy){[Bi<sub>3</sub>I<sub>10</sub>]} (C2).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 12.5 мг (0.057 ммоль) 1-MePyI растворяли в 15 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются темно-вишневые кристаллы **C2**. Выход 52%. Для C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NBi<sub>3</sub>I<sub>10</sub> вычислено, %: C 3.6; H 0.4; N 0.7; найдено, %: C 3.7; H 0.4; N 0.7.

**(1-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·CH<sub>3</sub>CN (C3).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 56 мг (0.25 ммоль) 1-MePyI растворяли в 5 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании (80°C) в течение 1 ч. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Красные кристаллы получены после частичного медленного упаривания растворителя. Выход 54 %. Для C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> вычислено, %: C 12.8; H 1.4; N 3.0; найдено, %: C 12.2; H 1.3; N 2.6.

**(1-EtPy)<sub>n</sub>{[Bi<sub>3</sub>I<sub>10</sub>]}<sub>n</sub> (C4).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 13 мг (0.057 ммоль) 1-EtPyI растворяли в 15 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются темно-

вишневые кристаллы **C4**. Выход 49 %. Для  $C_7H_{10}NBi_3I_{10}$  вычислено, %: С 4.2; Н 0.5; N 0.7; найдено, %: С 4.1; Н 0.5; N 0.7.

**(1-EtPy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·CH<sub>3</sub>CN (C5)** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 56 мг (0.25 ммоль) 1-EtPyI растворяли в 5 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько часов образуются красные кристаллы **C5**. Выход 57 %. Для  $C_{23}H_{33}N_4Bi_2I_9$  вычислено, %: С 14.3; Н 1.7; N 2.9; найдено, %: С 14.6; Н 1.5; N 2.7.

**(4-Et-1-MePy)<sub>2</sub>{[Bi<sub>4</sub>I<sub>14</sub>]}** (**C6**). 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 21 мг (0.8 ммоль) 4-Et-1-MePyI растворяли в 20 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°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 **C6**. Выход 49 %. Для  $C_{16}H_{24}N_2Bi_4I_{14}$  вычислено, %: С 6.7; Н 0.8; N 1.0; найдено, %: С 6.4; Н 0.9; N 0.9.

**(4-Et-1-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C7)**. 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 62 мг (0.25 ммоль) 4-Et-1-MePyI растворяли в 5 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры раствор был помещён в пары диэтилового эфира для кристаллизации. Через сутки образуются красные кристаллы **C7**. Выход 58%. Для  $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 15.3; Н 1.8; N 2.3.

**(1-MeDMAP)<sub>2</sub>{[Bi<sub>4</sub>I<sub>14</sub>]}** (**C8**). 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 22 мг (0.8 ммоль) MeVMAPI растворяли в 20 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки образуются черные кристаллы **C8**. Выход 54 %. Для  $C_{16}H_{26}N_4Bi_4I_{14}$  вычислено, %: С 6.6; Н 0.9; N 1.9; найдено, %: С 6.8; Н 0.9; N 2.0.

**(1-MeDMAP){[BiI<sub>4</sub>]}** (**C9**). 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 45 мг (0.17 ммоль) MeVMAPI растворяли в 15 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 80°C в течение 1 часа. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Через 5 ч образуются темно-

вишневые кристаллы **C9**. Выход 52 %. Для  $C_8H_{13}N_2BiI_4$  вычислено, %: С 11.3; Н 1.5; N 3.3; найдено, %: С 11.2; Н 1.6; N 3.4.

**(1,4-MePy){[BiI<sub>4</sub>]} (C10)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 40 мг (0.17 ммоль) 1,4-MePyI растворяли в 4 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 темно-красные кристаллы **C10**. Выход 53 %. Для  $C_7H_{10}NBiI_4$  вычислено, %: С 10.2; Н 1.2; N 1.7; найдено, %: С 10.5; Н 1.3; N 1.7.

**(N-MeQuin){[BiI<sub>4</sub>]} (C11)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 46 мг (0.17 ммоль) N-MeQuinI растворяли в 12 мл ДМФА 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 ДМФА. Через сутки были получены красные кристаллы **C11**. Выход 72 %. Для  $C_{10}H_{10}NBiI_4$  вычислено, %: С 14.0; Н 1.2; N 1.6; найдено, %: С 14.2; Н 1.3; N 1.7.

**(N-MelsoQuin){[BiI<sub>4</sub>]} (C12)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 46 мг (0.17 ммоль) N-MelsoquinI 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 ДМФА. Через сутки были получены красные кристаллы **C12**. Выход 69 %. Для  $C_{10}H_{10}NBiI_4$  вычислено, %: С 14.0; Н 1.2; N 1.6; найдено, %: С 14.1; Н 1.3; N 1.6.

**(N-EtQuin)[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C13)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 72 мг (0.25 ммоль) N-EtQuinI растворяли в 10 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 ДМФА. Получены красные кристаллы **C13**. Выход 66 %. Для  $C_{33}H_{36}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 19.5; Н 1.8; N 2.1; найдено, %: С 19.9; Н 1.4; N 2.0.

**(1,2,4,6-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C14)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 64 мг (0.25 ммоль) 1,2,4,6-MePyI 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 **C15**. Выход 61%. Для  $C_{27}H_{42}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 16.7; Н 2.2; N 2.1; найдено, %: С 16.2; Н 2.2; N 2.3.

**(1-Et-3-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C15)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) 62 мг (0.25 ммоль) 1-Et-3-MePyI 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 **C15**. Выход 53 %. Для  $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 14.7; Н 1.8; N 2.2.

**(3-Br-1-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C16)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 77 мг (0.25 ммоль) 3-Br-1-MePyI растворяли в 15 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 **C16**. Выход 55 %. Для  $C_{18}H_{21}N_3Br_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 10.4; Н 1.0; N 2.0; найдено, %: С 10.7; Н 1.1; N 2.2.

**(1-Et-2-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C17)** 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 63 мг 1-Et-2-MePyI (0.25 ммоль) 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 **C17**. Выход 52%. Для  $C_{24}H_{36}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 15.0; Н 1.9; N 2.2; найдено, %: С 15.2; Н 2.0; N 2.3.

**TEA<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] (C18)**. 100 мг  $BiI_3$  (0.17 ммоль) и 65 мг (0.25 ммоль) TEAI растворяли в 20 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 **C18**. Выход 58 %. Для  $C_{24}H_{60}N_3Bi_2I_9$  вычислено, %: С 14.8; Н 3.1; N 2.2; найдено, %: С 14.6; Н 3.2; N 2.1.

**(1,2,6-MePy)<sub>4</sub>[α-Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] (C19).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 42 мг (0.17 ммоль) 1,2,6-MePyI растворяли в 20 мл CH<sub>3</sub>CN 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 **C19**. Выход 55 %. Для C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub> вычислено, %: C 11.4; H 1.4; N 1.7; найдено, %: C 11.7; H 1.5; N 1.6.

**(1-EtDMAP)<sub>4</sub>[α-Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub>] (C20).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 24 мг (0.8 ммоль) EtBMAPI растворяли в 15 мл CH<sub>3</sub>CN 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 тёмно-красные кристаллы **C20**. Выход 49 %. Для C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>Bi<sub>8</sub>I<sub>28</sub> вычислено, %: C 7.4; H 1.0; N 1.9; найдено, %: C 7.7; H 1.0; N 2.0.

**(1,2-MePy)<sub>2</sub>{[Bi<sub>2</sub>I<sub>7</sub>]} (C21).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (0.17 ммоль) и 20 мг (0.8 ммоль) 1,2-MePyI растворяли в 15 мл CH<sub>3</sub>CN 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 вишнево-красные кристаллы **C21**. Выход 50 %. Для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>I<sub>14</sub> вычислено, %: C 5.9; H 0.7; N 1.0; найдено, %: C 6.1; H 0.7; N 0.9.

**(1,2-MePy)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]·CH<sub>3</sub>CN (C22).** 100 мг BiI<sub>3</sub> (17 ммоль) и 56 мг (25 ммоль) 1,2-MePyI растворяли в 8 мл CH<sub>3</sub>CN при нагревании 70°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Из раствора были получены красные кристаллы **C22**. Выход 58 %. Для C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> вычислено, %: C 13.8; H 1.7; N 2.9; найдено, %: C 13.7; H 1.6; N 2.4.

#### Комплексы ГВ(III) с катионами - галогензамещенными пиридинами (серия D)

**{(2-BrPy)<sub>2</sub>H}{[BiBr<sub>4</sub>]} (D1, изначальный эксперимент).** 318 мг (0.68 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл 2М HBr. Затем добавляли раствор 2-BrPy (130 мкл, 1.36

ммоль) в 3 мл 2М HBr, смесь выдерживали  $\approx$  18 ч при 6°C; в результате образуются бледно-желтые кристаллы **D1**.

**(2-BrPyH)<sub>2</sub>{[BiBr<sub>5</sub>]}** (**D2**, оптимизированный синтез). 244 мг (0.52 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 6 мл 2М HBr. Затем добавляли раствор 2-BrPy (200 мкл, 2.10 ммоль) в 3.5 мл 2М HBr. Смесь охлаждали до 6°C. В течение нескольких часов образуется мелкокристаллический осадок **D1**, который отфильтровывали и сушили в вакууме. В течение сушки, осадок несколько раз опрыскивали маточным раствором и слегка растирали. Через 1 ч получали вишнево-красный порошок **D2**, фазовая чистота которого подтверждается РФА. Выход  $\approx$  92% (здесь и далее из расчета на Bi). Для C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>BiBr<sub>7</sub> вычислено, %: С, 13.1; Н, 1.1; N, 3.0; найдено, %: С, 13.1; Н, 1.2; N, 3.1.

**{(2-BrPy)<sub>2</sub>H}{[BiCl<sub>4</sub>]}** (**D3**). 365 мг (0.783 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл 2М HCl. Добавляли раствор 2-BrPy (300 мкл, 3.15 ммоль) в 3.5 мл 2М HCl; бесцветные кристаллы **D3** образуются в течение 24 ч. Оцениваемый выход 89%.

**(2-BrPyH)<sub>2</sub>{[BiCl<sub>5</sub>]}** (**E4**). Кристаллы **D3** помещали на часовое стекло вместе с небольшим количеством маточного раствора и медленно упаривали на воздухе, периодически растирая; в результате образуется зеленовато-желтый **D4**. Для C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>BiCl<sub>5</sub> вычислено, %: С, 17.1; Н, 1.4; N, 4.0; найдено, %: С, 17.2; Н, 1.5; N, 4.2.

**(3-BrPyH)<sub>2</sub>{[BiCl<sub>5</sub>]}·H<sub>2</sub>O** (**D5**). 251 мг (0.54 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 4.5 мл 2М HCl и добавляли раствор 3-BrPy (208 мкл, 2.16 ммоль) в 3 мл 2М HCl. Бесцветные кристаллы **D5** образуются в течение 12-14 ч. Выход 87%. Для C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub>BiCl<sub>5</sub> вычислено, %: С, 16.7; Н, 1.7; N, 3.9; найдено, %: С, 16.7; Н, 1.8; N, 4.0.

**(3-BrPyH)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]·3H<sub>2</sub>O** (**D6**) и **(3-BrPyH)<sub>2</sub>{[BiBr<sub>5</sub>]}·H<sub>2</sub>O** (**D7**), **изначальный эксперимент**. 258 мг (0.55 ммоль) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 6 мл 2М HBr. Добавляли раствор 3-BrPy (160 мкл, 1.66 ммоль) в 4 мл 2М HBr. В течение нескольких часов образуется бледно-желтый кристаллический осадок, из которого были отобраны монокристаллы **D6** и, впоследствии, **D7**.

**D7 (оптимизированный синтез).** 206 мг (0.44 ммоль)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 6 мл 2М HBr. Добавляли раствор 3-BrPy (170 мкл, 1.76 ммоль) в 4 мл 2М HBr. Бледно-желтые кристаллы **D7** образуются в течение  $\approx$  6 ч. Выход 69%. Для  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OBiBr}_7$  вычислено, %: С, 12.8; Н, 1.3; N, 3.0; найдено, %: С, 12.9; Н, 1.4; N, 3.2.

**(4-BrPyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (D8).** 70 мг (0.15 ммоль)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 3 мл 2М HCl и добавляли раствор 4-BrPy гидрохлорида (117 мг, 0.60 ммоль) в 2 мл 2М HCl. В течение 6 ч образуются бесцветные кристаллы **D8**. Выход 63%. Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_4\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}$  вычислено, %: С, 17.1; Н, 1.4; N, 4.0; найдено, %: С, 17.2; Н, 1.5; N, 4.0.

**(4-BrPyH)<sub>4</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (D9).** 60 мг (0.13 ммоль)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 6 мл 2М HBr и добавляли раствор 4-BrPy гидрохлорида (100 мг, 0.51 ммоль) в 5 мл 2М HBr. Бледно-желтые игольчатые кристаллы **D9** образуются в течение 1.5 ч. Выход 89%. Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Bi}_2\text{Br}_{14}$  вычислено, %: С, 13.1; Н, 1.1; N, 3.0; найдено, %: С, 13.1, Н, 1.3; N, 3.1.

**(2-Br-4-MePyH)<sub>2</sub>{[BiCl<sub>5</sub>]} (D10).** 366 мг (0.79 ммоль)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 6 мл 6М HCl и добавляли раствор 2-Br-4-MePy (350 мкл, 3.14 ммоль) в 2 мл 2М HCl. Полученную смесь медленно упаривали при к.т. Через  $\approx$  7 дней образуются бесцветные кристаллы **D10**. Выход 28%. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2\text{BiCl}_5$  вычислено, %: 19.8; Н, 1.9; N, 3.8; найдено, %: С, 20.0; Н, 2.0; N, 3.9.

**(2-Br-4-MePyH)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]-3H<sub>2</sub>O (D11).** 223 мг (0.48 ммоль)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  растворяли в 6 мл 2М HBr и добавляли раствор 2-Br-4-MePy (160 мкл, 1.44 ммоль) в 5 мл 2М HBr. В течение 12 ч образуется бледно-желтый мелкокристаллический осадок, содержащий кристаллы **D11**.

### Бромотеллулаты(IV) (серия E)

**(2-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E1).** 40 мг (0.25 ммоль)  $\text{TeO}_2$  растворяли при нагревании (70°C) в 3 мл 2М HBr; добавляли 49 мкл (0.5 ммоль) 2-MePy, растворённого в 2 мл 2М HBr, смесь выдерживали при 70°C в течение 30 минут, после чего медленно

охлаждали до комнатной температуры. В течение были получены оранжевые кристаллы E1. Выход 78%. Данные ЭА для серии E приведены в Таблице 35.

**(3-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E2).** Процедура аналогична E1, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 3-MePy вместо 2-MePy. Выход 79 %.

**(4-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E3).** Процедура аналогична E1, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 4-MePy вместо 2-MePy. Выход 78 %.

**(1-EtPy)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E4).** Процедура аналогична E1, используя 94 мг (0.5 ммоль) 1-EtPyBr вместо 2-MePy. Выход: 79 %.

**(2-ClPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E5).** Процедура аналогична E1, используя 47 мкл (0.5 ммоль) 2-ClPy вместо 2-MePy. Выход: 78 %.

**(2-BrPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E6).** Процедура аналогична E1, используя 50 мкл (0.5 ммоль) 2-BrPy вместо 2-MePy. Выход: 78 %.

**(2-IPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E7).** Процедура аналогична E1, используя 101 мг (0.5 ммоль) 2-IPy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 13 мл). Выход: 78 %.

**(3-ClPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E8).** Процедура аналогична E1, используя 47 мкл (0.5 ммоль) 3-ClPy вместо 2-MePy. Выход: 75 %.

**(3-BrPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E9).** Процедура аналогична E1, используя 50 мкл (0.5 ммоль) 3-BrPy вместо 2-MePy. Выход: 78 %.

**(3-IPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E10).** Процедура аналогична E1, используя 101 мг (0.5 ммоль) 3-IPy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 19 мл). Выход: 67 %.

**(1,2-MePy)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E11).** 116 мг (0.5 ммоль) 1,2-MePyI растворяли в 5 мл воды и добавляли 102 мг (0.6 ммоль) AgNO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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 %.

**(1,3-MePy)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E12).** Процедура аналогична **E11**, используя 116 мг (0.5 ммоль) 1,3-MePy вместо 1,2-MePy. Выход 84%.

**(1,4-MePy)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E13).** Процедура аналогична **E11**, используя 116 мг (0.5 ммоль) 1,4-MePy вместо 1,2-MePy. Выход 84%.

**(2-Br-5-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E14).** Процедура аналогична **E1**, используя 85 мг (0.5 ммоль) 2-Br-5-MePy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 10 мл). Выход: 69 %.

**(3,5-ClPyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E15).** Процедура аналогична **E1**, используя 74 мг (0.5 ммоль) 3,5-ClPy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 15 мл). Выход: 63%.

**(2,6-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E16).** Процедура аналогична **E1**, используя 58 мкл (0.5 ммоль) 2,6-MePy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 15 мл). Выход: 77%.

**(2,4,6-MePyH)<sub>2</sub>[TeBr<sub>6</sub>] (E17).** Процедура аналогична **E1**, используя 66 мкл (0.5 ммоль) 2,4,6-MePy вместо 2-MePy и больший объем HBr (суммарно 15 мл). Выход: 78%.

**Таблица 35.** Данные ЭА для соединений серии E

Комплекс	C, H, N, вычислено/найдено, %
E1	C 18.1; H 2.0; N 3.5 / C 17.8; H 2.2; N 3.3.
E2	C 18.1; H 2.0; N 3.5 / C 17.7; H 2.1; N 3.4.
E3	C 18.1; H 2.0; N 3.5 / C 18.4; H 2.1; N 3.6.
E4	C 20.4; H 2.4; N 3.4 / C 20.1; H 2.5; N 3.6.
E5	C 14.4; H 1.2; N 3.4 / C 14.3; H 1.3; N 3.3.
E6	C 13.1; H 1.1; N 3.0 / C 13.1; H 1.2; N 2.1.
E7	C 11.8; H 1.0; N 2.7 / C 11.6; H 1.0; N 2.8.
E8	C 14.3; H 1.2; N 3.3 / C 14.0; H 1.3; N 3.3.
E9	C 12.9; H 1.1; N 3.0 / C 12.8; H 1.1; N 3.1.
E10	C 11.8; H 1.0; N 2.7 / C 11.6; H 1.1; N 2.8.
E11	20.4; H 2.4; N 3.4 / C 20.1; H 2.6; N 3.3
E12	C 20.4; H 2.4; N 3.4 / C 20.7; H 2.7; N 3.5.
E13	C 20.4; H 2.4; N 3.4 / C 20.3; H 2.6; N 3.6.
E14	C 15.1; H 1.5; N 2.9 / C 15.0; H 1.4; N 2.8.
E15	C 13.3; H 0.9; N 3.1 / C 12.8; H 1.0; N 2.9.
E16	C 20.4; H 2.4; N 3.4 / C 20.6; H 2.6; N 3.3
E17	C 22.6; H 2.8; N 3.3 / C 22.9; H 2.7; N 3.4.

### **Полибромид-бромовисмутаты (III) (серия F)**

Для синтеза нижеперечисленных соединений использовался водный раствор HBr (2M), содержащий Br<sub>2</sub> (0,1M), далее обозначенный "HBr/Br<sub>2</sub>".

**Общая схема изначального скрининга.** От 50 до 100 мг Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо ViOBr растворяли в HBr/Br<sub>2</sub> (от 2 до 5 мл) и добавляли раствор, содержащий бромид органического катиона (мольное соотношение к Vi 1:1), в HBr (от 2 до 7 мл). Смесь выдерживали при комнатной температуре либо, если образование осадка не происходило в течение нескольких ч, при 6°C. Для каждого из катионов-

прекурсоров проводили не менее 3 экспериментов, варьируя отдельные параметры (загрузка Bi-содержащего исходного вещества, объемы растворителя).

**(1-MePy)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (F1). 96 мг (0.43 ммоль) 1-MePyI растворяли в 5 мл H<sub>2</sub>O, при перемешивании добавляли 81 мг (0.48 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин отделяли осадок AgI, к маточному раствору добавляли 2 мл 7М HBr, после чего фильтровали повторно (раствор 1). 88 мг (0,29 ммоль) BiOBr растворяли в 2 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 1. В течение нескольких минут образуется оранжево-красный кристаллический осадок **F1**; процесс завершился в течение 1-2 ч. Выход 68%. Для C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>11</sub> вычислено, %: С, 13.7; Н, 1.5; N, 2,7, найдено, % С, 13.7; Н, 1,6; N, 2,7.

**(PyH)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (F2). 200 мг (0.66 ммоль) BiOBr растворяли в 6 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 80 мкл (1 ммоль) Py в 3 мл 2М HBr. В течение 15 минут образуется оранжево-красный кристаллический осадок **F2**, который выделяли спустя 12 ч выдерживания реакционной смеси при 6°C. Выход 80%. Для C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>11</sub> вычислено, %: С, 11.7; Н, 1.2; N, 2,7, найдено, %: С, 11.7; Н, 1.1; N, 2,8.

**(4-MePyH)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (F3). 164 мг (0.54 ммоль) BiOBr растворяли в 6 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 52.5 мкл (0.625 ммоль) 4-MePy в 1 мл 2М HBr. В течение нескольких минут образуется оранжево-красный кристаллический осадок **F3**; процесс завершился в течение 1 ч. Выход 67%. Для C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>11</sub> вычислено, %: С, 13.7; Н, 1,3; N, 2,7, найдено, %: С, 13.6; Н, 1,3; N, 2,6.

**(Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (F4), методика 1. 34 мг (0.11 ммоль) BiOBr растворяли в 7 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 35 мг (0.165 ммоль) TEABr в 7 мл 2М HBr. В течение 15-20 мин образуется красный мелкокристаллический осадок **F4**, который выделяли спустя 24 ч выдерживания реакционной смеси при 6°C. Выход 89%. Для C<sub>24</sub>H<sub>60</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>11</sub> вычислено, %: С, 17.2; Н, 3,6; N, 2,5, найдено, %: С, 17.3; Н, 3,8; N, 2,6.

**F4, методика 2.** 200 мг (0.445 ммоль) BiBr<sub>3</sub> растворяли в 4 мл CH<sub>3</sub>CN, к которому предварительно добавили 25 мкл Br<sub>2</sub>. При интенсивном перемешивании добавляли 141 мг (0.67 ммоль) TEABr, раствор перемешивали 10 минут и



упаривали при комнатной температуре. Спустя 24 ч образовались большие темно-красные кристаллы **F4**. Выход 60%. Для  $C_{24}H_{60}N_3Bi_2Br_{11}$  вычислено, %: С, 17.2; Н, 3.6; N, 2.5; найдено, %: С, 17.3; Н, 3.6; N, 2.5.

**(1-EtPy)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}** (**F5**). 53 мг (0.11 ммоль)  $Bi_2O_3$  растворяли в 7 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 51 мг (0.33 ммоль) TMAVr в 7 мл 2М HBr. В течение 30 мин образуется красный мелкокристаллический осадок **F5**, который выделяли спустя 24 ч выдерживания реакционной смеси при 6°C. Выход 49%. Для  $C_{21}H_{30}N_3Bi_2Br_{11}$  вычислено, %: С, 15.6; Н, 1.9; N, 2,6; найдено, %: С, 15.8; Н, 1.8; N, 2.8.

**(bpeH<sub>2</sub>){[BiBr<sub>5</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (**F6**). 82 мг (0.27 ммоль)  $BiOBr$  растворяли в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 50 мг (0.27 ммоль) bpe в 4 мл 2М HBr. Темно-красный кристаллический осадок **F6** образуется практически мгновенно; процесс завершился в течение 30 мин. Выход 82%. Для  $C_{12}H_{14}N_2BiBr_7$  вычислено, %: С, 15.1; Н, 1,5; N, 2,9; найдено, %: С, 15.3; Н, 1.6; N, 2.9.

**(bprH<sub>2</sub>){[BiBr<sub>5</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (**F7**). 31 мг (0.067 ммоль)  $Bi_2O_3$  растворяли в 8 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 26 мг (0.13 ммоль) bpr в 8 мл 2М HBr. В течение 15 минут образуется красно-оранжевый мелкокристаллический осадок **F7**, который выделяли спустя 6 ч выдерживания реакционной смеси при 6°C. Выход 89%. Для  $C_{13}H_{16}N_2BiBr_7$  вычислено, %: С, 16.1; Н, 1.7; N, 2,9; найдено, %: С, 16.2; Н, 1.8; N, 3.1.

**(3-ClPyH)<sub>2</sub>{[BiBr<sub>5</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (**F8**). 208 мг (0.45 ммоль)  $Bi_2O_3$  растворяли в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 170 мкл (1.79 ммоль) 3-ClPy в 4.5 мл 2М HBr. Смесь охлаждали и выдерживали при 6°C; спустя 12 ч наблюдали образование красно-оранжевых кристаллов **F8**, теряющих окраску при вынесении из маточного раствора. Выход 79% (оценен по продукту разложения). Для продукта разложения  $C_{10}H_{10}N_2Cl_2BiBr_5$  (**F8** – {Br<sub>2</sub>}) вычислено, %: С, 14.3; Н, 1.2; N, 3.4; найдено, %: С, 14.1; Н, 1.1; N, 3.2.

**(C<sub>4</sub>Py)<sub>2</sub>{[BiBr<sub>5</sub>(Br<sub>3</sub>)](Br<sub>3</sub>)(Br<sub>2</sub>)}** (**F9**). 41 мг (0.135 ммоль)  $BiOBr$  растворяли в 6 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 50 мг (0.135 ммоль)  $C_4PyBr_2$  в 5 мл 2М HBr. Практически мгновенно образуется вишнево-красный мелкокристаллический

осадок **F9**, процесс завершился в течение 30 минут. Выход 68%. Для  $C_{28}H_{36}N_4BiBr_{13}$  вычислено, %: С, 20.1; Н, 2.2; N, 3.3; найдено, %: С, 20.2; Н, 2.3; N, 3.3.

**(2,6-МеРyН)<sub>3</sub>[BiBr<sub>5</sub>(Br<sub>3</sub>)] (F10).** 50 мг (0.11 ммоль)  $Bi_2O_3$  растворяли в 7 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 75 мкл (0.64 ммоль) 2,6-МеРy в 7 мл 2М HBr. Смесь выдерживали 6 ч при 6°C; образуются оранжевые кристаллы **F10**. Выход 87%. Для  $C_{21}H_{30}N_3BiBr_8$  вычислено, %: С, 21.5; Н, 3.6; N, 2.6; найдено, %: С, 21.4; Н, 2.6; N, 3.7.

**F11, изначальный эксперимент.** 30 мг (0.098 ммоль) BiOBr растворяли в 14 мл 2М HBr, затем добавляли 1 мл 2М HBr/Br<sub>2</sub> и раствор 19 мг (0.049 ммоль)  $C_5PyBr_2$  в 10 мл 2М HBr. Смесь выдерживали 24 ч при 6°C; образуются красно-оранжевые кристаллы **F11**.

**(Me<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)} (F12).** 390 мг (0.835 ммоль)  $Bi_2O_3$  растворяли в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 160 мг (1.675 ммоль) Me<sub>3</sub>NHCl в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub>. При T = 6°C в течение 2 ч наблюдалось образование красно-оранжевого мелкокристаллического осадка **F12**, при длительном выдерживании в маточном растворе превращавшегося в бледно-желтые кристаллы.

### Полибромид-хлоровисмутаты (III) (серия G)

**(PyH)<sub>2</sub>{[BiCl<sub>5</sub>](Br<sub>2</sub>)} (G1).** 194 мг (0.62 ммоль)  $BiCl_3$  растворяли в 4 мл 2М HCl, содержащей Br<sub>2</sub> (0,3 М) и добавляли раствор 100 мкл (1.24 ммоль) Py в 4 мл 2М HCl. Смесь охлаждали и выдерживали T = 6°C в течение 12 ч; образуются светло-оранжевые кристаллы **G1**, которые постепенно растворяются по мере нагревания раствора до комнатной температуры.

**(bppH<sub>2</sub>){[BiCl<sub>5</sub>](Br<sub>2</sub>)} (G2).** 79 мг (0.25 ммоль)  $BiCl_3$  растворяли в 4 мл 2М HCl, содержащей Br<sub>2</sub> (0.3 М) и добавляли раствор 50 мг (0.26 ммоль) bpp в 4 мл 2М HCl. Смесь охлаждали и выдерживали T = 6°C в течение 12 ч; образуются светло-оранжевые кристаллы **G2**. Выход 69% (оценен по продукту разложения).

**(Me<sub>3</sub>PhN)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)} (G3).** 75 мг (0.29 ммоль) Me<sub>3</sub>PhNI растворяли в 5 мл воды, добавляли 58 мг (0.34 ммоль) AgNO<sub>3</sub> и перемешивали в течение 15 мин, после чего отделяли осадок AgI. К маточному раствору добавляли 1 мл 12М HBr, после чего смесь повторно фильтровали (раствор 1). 60 мг (0.19 ммоль) BiCl<sub>3</sub> растворяли в 3 мл 2М HCl, содержащей Br<sub>2</sub> (0,3 М), далее добавляли раствор 1. Смесь охлаждали и выдерживали T = 6°C в течение 8 ч; образуются светло-оранжевые кристаллы **G3**. Выход 59% (оценен по продукту разложения).

### Полииодид-бромовисмутаты (III) (серия Н)

**TMA<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](I<sub>2</sub>)} (H1).** В 5 мл 2М HBr последовательно растворяли 63.5 мг (0.25 ммоль) I<sub>2</sub> и 41 мг (0.135 ммоль) BiOBr, далее при перемешивании добавляли раствор 31 мг (0.2 ммоль) TMABr в 8 мл 2М HBr, смесь выдерживали 1 сутки при T = 6°C. Образуется темно-коричневый мелкокристаллический осадок **H1**. Выход 46%. Для C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>I<sub>2</sub> вычислено, %: С, 8.9; Н, 2.2; N, 2,6; найдено, %: С, 9.1; Н, 2.3; N, 2.7.

**(bpeH<sub>2</sub>){[BiBr<sub>5</sub>](I<sub>2</sub>)} (H2).** В 5 мл 2М HBr последовательно растворяли 51 мг (0.2 ммоль) I<sub>2</sub> и 51 мг (0.11 ммоль), далее при перемешивании добавляли раствор 41 мг (0.22 ммоль) bpe в 7 мл 2М HBr, смесь выдерживали 1 сутки при T = 6°C. Образуется темно-коричневый мелкокристаллический осадок **H2**. Выход 61%. Для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>BiBr<sub>5</sub>I<sub>2</sub> вычислено, %: С, 13.7; Н, 1.3; N, 2.7; найдено, %: С, 13.8; Н, 1.3; N, 2.9.

### Бромантимонаты(V) и полибромид-бромантимонаты(V) (серия I)

Для синтеза нижеперечисленных соединений использовался раствор HBr (концентрированная), содержащий Br<sub>2</sub> (1М), далее обозначенный "HBr/Br<sub>2</sub>". По умолчанию в данном разделе использовалась концентрированная HBr. Выходы приведены в расчете на соль органического катиона.

**Общая схема изначального скрининга.**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (10-50 мг) растворяли в концентрированной  $\text{HBr}$  (3.5-10 мл), добавляли  $\text{HBr}/\text{Br}_2$  (0.5-1 мл) и раствор, содержащий бромид органического катиона (молярное соотношение к  $\text{Sb}$  1:1), в  $\text{HBr}$  (от 1 до 7 мл). Смесь выдерживали при комнатной температуре либо, если образование осадка не происходило в течение нескольких ч, при  $6^\circ\text{C}$ . Для каждого из катионов-прекурсоров проводили не менее 3 экспериментов, варьируя отдельные параметры (загрузка  $\text{Sb}$ -содержащего исходного вещества, объемы растворителя).

**(1-MePy) $_2$ {[SbBr $_6$ ](Br $_3$ )}** (**IA2**). 50 мг (0.23 ммоль) 1-MePyI растворяли в 2 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 50 мг (0.29 ммоль)  $\text{AgNO}_3$ . Через 15 мин отделяли осадок  $\text{AgI}$ , к маточному раствору добавляли 1 мл  $\text{HBr}$ , повторно фильтровали и добавляли раствор 33 мг (0.11 ммоль)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в 4 мл  $\text{HBr}$  с добавлением 1 мл  $\text{HBr}/\text{Br}_2$ . В течение 1 суток образуются вишнево-черные кристаллы **IA2**. Выход 83%. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SbBr}_9$  вычислено, %: C, 14.1; H, 1.6; N, 2.7; найдено, %: C, 13.9; H, 1.6; N, 2.7.

**(1-EtPy)[SbBr $_6$ ]** (**IA6**). 250 мг (0.59 ммоль)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  растворяли в 12 мл  $\text{HBr}$ , добавляли раствор 0.15 мл  $\text{Br}_2$  в 5 мл  $\text{HBr}$  и раствор 322 мг (1.715 ммоль) 1-EtPyBr в 4 мл  $\text{HBr}$ . Темно-вишневый мелкокристаллический осадок **IA6** начинает образовываться мгновенно; процесс завершается в течение 8 ч. Выход 92%. Для  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NSbBr}_6$  вычислено, %: C, 11.6; H, 1.4; N, 2.0; найдено, %: C, 11.6; H, 1.5; N, 2.0.

**(1-n-PrPy)[SbBr $_6$ ]** (**IA7**). 11.5 мг (0.04 ммоль)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  растворяли в 5 мл  $\text{HBr}$  и добавляли последовательно 1 мл  $\text{HBr}/\text{Br}_2$  и раствор 16 мг (0.08 ммоль) 1-n-PrPyBr в 1 мл  $\text{HBr}$ . Смесь выдерживали в течение 1 суток при  $6^\circ\text{C}$ ; образуются темно-вишневые кристаллы **IA7**. Выход 76%. Для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NSbBr}_6$  вычислено, %: C, 13.2; H, 1.7; N, 1.9; найдено, %: C, 13.3; H, 1.7; N, 2.0.

**(1-n-BuPy)[SbBr $_6$ ]** (**IA8**). Процедура аналогична **IA7**, используя 17 мг (0.08 ммоль) 1-n-BuPyBr вместо 1-n-PrPyBr. Смесь выдерживали в течение 2 суток при  $6^\circ\text{C}$ ; образуются темно-вишневые кристаллы **IA8**. Выход 86%. Для  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NSbBr}_6$  вычислено, %: C, 14.8; H, 1.9; N, 1.9; найдено, %: C, 14.6; H, 2.0; N, 2.0.

**(1-BzPy)[SbBr<sub>6</sub>] (IA9).** Процедура аналогична **IA7**, используя 17.5 мг (0.06 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 мг (0.12 ммоль) 1-BzPyBr и двукратные объемы HBr. Темно-вишневые кристаллы **IA9** образуются при выдерживании смеси при 6°C в течение 3 суток. Выход 81%. Для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NSbBr<sub>6</sub> вычислено, %: C, 18.8; H, 1.6; N, 1.8; найдено, %: C, 18.7; H, 1.6; N, 1.9.

**(1-Bz-4-MePy)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>3</sub>)(Br<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>} (IA10).** 11 мг (0.038 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 9 мл HBr, добавляли 1 мл HBr/Br<sub>2</sub> и раствор 20 мг (0.076 ммоль) 1-Bz-4-MePyBr в 5 мл HBr. Смесь выдерживали в течение 1 суток при 6°C; образуются вишнево-черные кристаллы **IA10**. Выход 81%. Для C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NSbBr<sub>10</sub> вычислено, %: C, 14.3; H, 1.3; N, 1.3; найдено, %: C, 14.2; H, 1.4; N, 1.4.

**(1,2-MePy)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)} (IA11).** Процедура аналогична **IA2**, используя 32 мг (0.136 ммоль) 1,2-MePyI, 39 мг (0.23 ммоль) AgNO<sub>3</sub> и 20 мг (0.068 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вишнево-черные кристаллы **IA11** образуются при выдерживании смеси при 6°C в течение 3 суток. Выход 69%. Для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 16.0; H, 1.9; N, 2.7; найдено, %: C, 16.1; H, 1.8; N, 2.7.

**(1,3-MePy)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)} (IA12).** Процедура аналогична **IA11**, используя 32 мг (0.136 ммоль) 1,3-MePyI вместо 1,2-MePyI. Вишнево-черные кристаллы **IA12** образуются при выдерживании смеси при 6°C в течение 3 суток. Выход 77%. Для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 16.0; H, 1.9; N, 2.7; найдено, %: C, 16.2; H, 1.9; N, 2.8.

**(3,5-MePyH)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (IA13).** Процедура аналогична **IA7**, используя 54.5 мг (0.187 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 6 мл HBr и 43 мкл (0.37 ммоль) 3,5-MePy в 2 мл HBr. Темно-вишневые кристаллы **IA13** образуются в течение 12 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 69%. Для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 16.0; H, 1.9; N, 2.7; найдено, %: C, 15.9; H, 2.0; N, 2.7.

**(2,6-MePyH)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>5</sub>)} (IA14).** Процедура аналогична **IA7**, используя 54.5 мг (0.187 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 2.5 мл HBr и 43 мкл (0.37 ммоль) 2,6-MePy в 1 мл HBr. Темно-вишневые кристаллы **IA14** образуются в течение 12 ч при выдерживании

смеси при 6°C. Выход 67%. Для  $C_{14}H_{20}N_2SbBr_{11}$  вычислено, %: С, 13.9; Н, 1.7; N, 2.3; найдено, %: С, 14.0; Н, 1.8; N, 2.3.

**(2,4,6-MePyH){[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>} (IA15).** Процедура аналогична **IA7**, используя 48 мг (0.165 ммоль)  $Sb_2O_3$  в 5.5 мл HBr и 44 мкл (0.33 ммоль) 2,4,6-MePy в 1 мл HBr. Темно-вишневые кристаллы **IA15** образуются в течение 1 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 57%. Для  $C_8H_{12}NSbBr_7$  вычислено, %: С, 12.1; Н, 1.5; N, 1.8; найдено, %: С, 11.9; Н, 1.5; N, 1.7.

**(1,3,5-MePy)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}** (**IA16**). Процедура аналогична **IA2**, используя 40 мг (0.16 ммоль) 1,3,5-MePyI, 35 мг (0.206 ммоль)  $AgNO_3$  и 23.6 мг (0.08 ммоль)  $Sb_2O_3$ . Темно-вишневые кристаллы **IA16** образуются в течение 1 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 69%. Для  $C_{16}H_{24}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 17.9; Н, 2.2; N, 2.6; найдено, %: С, 17.8; Н, 2.2; N, 2.7.

**(1-Et-3-MePy)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}** (**IA17**). Процедура аналогична **IA2**, используя 20 мг (0.08 ммоль) 1-Et-3-MePyI, 16.5 мг (0.097 ммоль)  $AgNO_3$  и 11.7 мг (0.04 ммоль)  $Sb_2O_3$  (3.8 мл HBr). Темно-вишневые кристаллы **IA17** образуются в течение 3 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 69%. Для  $C_{16}H_{24}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 17.9; Н, 2.2; N, 2.6; найдено, %: С, 18.0; Н, 2.3; N, 2.7.

**(1,2,4,6-MePy)[SbBr<sub>6</sub>] (IA18).** Процедура аналогична **IA2**, используя 20 мг (0.076 ммоль) 1,2,4,6-MePyI, 15.5 мг (0.091 ммоль)  $AgNO_3$  и 11.1 мг (0.04 ммоль)  $Sb_2O_3$  (5.5 мл HBr). Темно-вишневые кристаллы **IA18** образуются в течение 2 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 70%. Для  $C_9H_{14}NSbBr_6$  вычислено, %: С, 14.8; Н, 1.9; N, 1.9; найдено, %: С, 14.8; Н, 2.0; N, 2.0.

**(1-Et-2-MePy)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}** (**IA19**). Процедура аналогична **IA2**, используя 20 мг (0.08 ммоль) 1-Et-2-MePyI, 16.4 мг (0.097 ммоль)  $AgNO_3$  и 11.7 мг (0.04 ммоль)  $Sb_2O_3$  (5 мл HBr). Темно-вишневые кристаллы **IA19** образуются в течение 1 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 72%. Для  $C_{16}H_{24}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 17.9; Н, 2.2; N, 2.6; найдено, %: С, 18.1; Н, 2.4; N, 2.7.

**(2-ClPyH)[SbBr<sub>6</sub>] (IA20).** 50 мг (0.17 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 5 мл HBr, добавляли 0.5 мл HBr/Br<sub>2</sub> и раствор 2-ClPy (32 мкл, 0.17 ммоль) в 1 мл HBr. Смесь выдерживали 12 ч при 6°C; образуются темно-вишневые кристаллы **IA20**. Выход 82%. Для C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NBr<sub>6</sub>ClSb вычислено, %: C, 8.4; H, 0.7; N, 2.0; найдено, %: C, 8.4; H, 0.8; N, 2.1.

**(2-BrPyH)[SbBr<sub>6</sub>] (IA21).** Процедура аналогична **IA20**, используя 2-BrPy (33 мкл, 0.17 ммоль). Смесь выдерживали 12 ч при 6°C; образуются темно-вишневые кристаллы **IA21**. Выход 87%. Для C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NBr<sub>7</sub>Sb вычислено, %: C, 7.9; H, 0.7; N, 1.8; найдено, %: C, 7.9; H, 0.8; N, 1.8.

**(2-IPyH)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)} (IA22).** Процедура аналогична **IA20**, используя 28.5 мг (0.098 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 4.5 мл HBr и 21 мкл (0.196 ммоль) 2-IPy в 1 мл HBr. Смесь выдерживали 12 ч при 6°C; образуются темно-вишневые кристаллы **IA22**. Выход 86%. Для C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub>I<sub>2</sub> вычислено, %: C, 9.7; H, 0.8; N, 2.3; найдено, %: C, 9.6; H, 0.9; N, 2.2.

**(3-ClPyH)[SbBr<sub>6</sub>] (IA23).** Процедура аналогична **IA20**, используя 3-ClPy (33 мкл, 0.17 ммоль). Смесь выдерживали 24 ч при 6°C; образуются темно-вишневые кристаллы **IA23**. Выход 80%. Для C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NBr<sub>6</sub>ClSb вычислено, %: C, 8.4; H, 0.7; N, 2.0; найдено, %: C, 8.4; H, 0.6; N, 2.1.

**(3-BrPyH)[SbBr<sub>6</sub>] (IA24).** Процедура аналогична **IA20**, используя 3-BrPy (33 мкл, 0.17 ммоль). Смесь выдерживали 24 ч при 6°C; образуются темно-вишневые кристаллы **IA24**. Выход 75%. Для C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NBr<sub>7</sub>Sb вычислено, %: C, 7.9; H, 0.7; N, 1.8; найдено, %: C, 7.9; H, 0.8; N, 1.9.

**(4-BrPyH)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)} (IA25).** Процедура аналогична **IA20**, используя 4-BrPy·HCl (20 мг, 0.103 ммоль) в 1 мл HBr и 15 мг (0.05 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 2 мл HBr. Вишнево-черные кристаллы **IA25** образуются через 24 ч при комнатной температуре. Выход 85%. Для C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>11</sub> вычислено, %: C, 10.5; H, 0.9; N, 2.4; найдено, %: C, 10.5; H, 1.1; N, 2.5.

**(2-Br-5-MePyH)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} (IA26).** Процедура аналогична **IA20**, используя 12.7 мг (0.044 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 3.5 мл HBr и 15 мг (0.088 ммоль) 2-Br-5-MePy в 1 мл

HBr. Вишнево-черные кристаллы **IA26** образуются через 2 суток при комнатной температуре. Выход 82%. Для  $C_{12}H_{12}N_2SbBr_{11}$  вычислено, %: C, 12.3; H, 1.0; N, 2.4; найдено, %: C, 12.2; H, 1.1; N, 2.4.

**(1-Et-4-MePy)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (IA27)**. Процедура аналогична **IA2**, используя 20 мг (0.08 ммоль) 1-Et-4-MePyI, 16.4 мг (0.097 ммоль) AgNO<sub>3</sub> и 11.7 мг (0.04 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 мл HBr). Темно-вишневые кристаллы **IA27** образуются в течение 12 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 72%. Для  $C_{16}H_{24}N_2SbBr_9$  вычислено, %: C, 17.9; H, 2.2; N, 2.6; найдено, %: C, 18.0; H, 2.3; N, 2.7.

**(1-Et-2,6-MePy)[SbBr<sub>6</sub>] (IA28)**. Процедура аналогична **IA2**, используя 20 мг (0.076 ммоль) 1-Et-2,6-MePyI, 15.5 мг (0.01 ммоль) AgNO<sub>3</sub> и 11.1 мг (0.038 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Темно-вишневые кристаллы **IA28** образуются в течение 5 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 66%. Для  $C_9H_{14}NSbBr_6$  вычислено, %: C, 14.8; H, 1.9; N, 1.9; найдено, %: C, 14.7; H, 1.9; N, 2.0.

**(1-Bz-2-MePy)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (IA29)**. Процедура аналогична **IA10**, используя 8.3 мг (0.028 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 10 мл HBr и 15 мг (0.057 ммоль) 1-Bz-2-MePyBr в 5 мл HBr. Вишнево-черные кристаллы **IA29** образуются в течение 3 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 86%. Для  $C_{26}H_{28}N_2SbBr_9$  вычислено, %: C, 26.0; H, 2.4; N, 2.3; найдено, %: C, 25.9; H, 2.5; N, 2.4.

**(1-(4-BrBz)Py)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>) (IA30)**. Процедура аналогична **IA10**, используя 13.4 мг (0.046 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мл HBr) и 30 мг (0.092 ммоль) 1-(4-BrBz)PyBr (5 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IA30** образуются в течение 2 суток при комнатной температуре. Выход 88%. Для  $C_{24}H_{22}N_2SbBr_{11}$  вычислено, %: C, 21.7; H, 1.7; N, 2.1; найдено, %: C, 21.9; H, 1.7; N, 2.2.

**(2,6-BrPyH)<sub>2</sub>[SbBr<sub>6</sub>]{(Br<sub>2</sub>)Br} (IA31)**. Процедура аналогична **IA10**, используя 30.8 мг (0.106 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мл HBr) и 50 мг (0.211 ммоль) 2,6-BrPy (1 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IA31** образуются в течение 2 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 79%. Для  $C_{10}H_8N_2SbBr_{13}$  вычислено, %: C, 9.2; H, 0.6; N, 2.1; найдено, %: C, 9.3; H, 0.6; N, 2.2.



**(C<sub>2</sub>Py){[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3 Процедура аналогична **IA7**, используя 16.8 мг (0.058 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мл HBr) и 20 мг (0.058 ммоль) C<sub>2</sub>PyBr<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB1** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 79%. Для C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 14.2; H, 1.4; N, 2.8; найдено, %: C, 14.4; H, 1.4; N, 2.8.</sub>**

**(C<sub>3</sub>Py)<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>][SbBr<sub>6</sub>] (IB2).** Процедура аналогична **IA7**, используя 17 мг (0.059 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9 мл HBr) и 22 мг (0.059 ммоль) C<sub>3</sub>PyBr<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-красные кристаллы **IB2** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 81%. Для C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>Br<sub>15</sub> вычислено, %: C, 16.0; H, 1.7; N, 2.9; найдено, %: C, 16.1; H, 1.7; N, 3.0.

**(C<sub>4</sub>Py){[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3 Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мл HBr) и 26 мг (0.069 ммоль) C<sub>4</sub>PyBr<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB3** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 70%. Для C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 16.1; H, 1.7; N, 2.7; найдено, %: C, 16.3; H, 1.8; N, 2.7.</sub>**

**((4-MePy)C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>][SbBr<sub>6</sub>] (IB4).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 мл HBr) и 26 мг (0.069 ммоль) (4-MePy)C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-красные кристаллы **IB4** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 81%. Для C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>Br<sub>15</sub> вычислено, %: C, 17.0; H, 1.8; N, 2.8; найдено, %: C, 16.9; H, 1.8; N, 2.9.

**((4-MePy)C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (IB5).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 мл HBr) и 27 мг (0.069 ммоль) (4-MePy)C<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB5** образуются в течение 2 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 77%. Для C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>11</sub> вычислено, %: C, 14.8; H, 1.7; N, 2.3; найдено, %: C, 15.2; H, 1.7; N, 2.4.

**((4-MePy)C<sub>5</sub>)[SbBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (IB6).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл HBr) и 29 мг (0.069 ммоль) (4-MePy)C<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (2 мл HBr). Вишнево-красные кристаллы **IB6** образуются в течение 12 ч при выдерживании смеси при

6°C. Выход 79%. Для  $C_{17}H_{24}N_2Sb_2Br_{12}$  вычислено, %: С, 14.1; Н, 1.7; N, 1.9; найдено, %: С, 14.1; Н, 1.8; N, 1.9.

**$((3\text{-MePy})C_2)\{[SbBr_6](Br_3)\}$  (IB7).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль)  $Sb_2O_3$  (6 мл HBr) и 26 мг (0.069 ммоль)  $(3\text{-MePy})C_2Br_2$  (2 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB7** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при комнатной температуре. Выход 86%. Для  $C_{14}H_{18}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 16.1; Н, 1.7; N, 2.7; найдено, %: С, 16.3; Н, 1.8; N, 2.7.

**$((3\text{-MePy})C_3)\{[SbBr_6](Br_3)\}$  (IB8).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль)  $Sb_2O_3$  (5 мл HBr) и 27 мг (0.069 ммоль)  $(3\text{-MePy})C_3Br_2$  (3 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB8** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при комнатной температуре. Выход 82%. Для  $C_{15}H_{20}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 17.0; Н, 1.9; N, 2.6; найдено, %: С, 17.2; Н, 1.9; N, 2.7.

**$((3\text{-MePy})C_4)\{[SbBr_6](Br_3)\}$  (IB9).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль)  $Sb_2O_3$  (6 мл HBr) и 28 мг (0.069 ммоль)  $(3\text{-MePy})C_4Br_2$  (4 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB9** образуются в течение 18 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 85%. Для  $C_{16}H_{22}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 17.9; Н, 2.1; N, 2.6; найдено, %: С, 18.0; Н, 2.1; N, 2.6.

**$((3\text{-MePy})C_5)\{[SbBr_6](Br_3)\}$  (IB10).** Процедура аналогична **IA7**, используя 20 мг (0.069 ммоль)  $Sb_2O_3$  (15 мл HBr) и 29 мг (0.069 ммоль)  $(3\text{-MePy})C_5Br_2$  (5 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IB10** образуются в течение 3 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 81%. Для  $C_{17}H_{24}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 18.8; Н, 2.2; N, 2.6; найдено, %: С, 18.9; Н, 2.2; N, 2.6.

**$(N\text{-MeQuin})_2\{[SbBr_6](Br_3)\}$  (IC2).** Процедура аналогична **IA2**, используя 30 мг (0.11 ммоль) N-MeQuinI, 25 мг (0.147 ммоль)  $AgNO_3$  и 16.1 мг (0.055 ммоль)  $Sb_2O_3$  (7 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IC2** образуются в течение 3 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 85%. Для  $C_{20}H_{20}N_2SbBr_9$  вычислено, %: С, 21.4; Н, 1.8; N, 2.5; найдено, %: С, 21.8; Н, 1.8; N, 2.6.

**(N-Melsoquin)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}** (**IC3**). Процедура аналогична **IA2**, используя 30 мг (0.11 ммоль) N-MelsoquinI, 25 мг (0.147 ммоль) AgNO<sub>3</sub> и 16.1 мг (0.055 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 мл HBr). Вишнево-черные кристаллы **IC3** образуются в течение 3 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 82%. Для C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 21.4; H, 1.8; N, 2.5; найдено, %: C, 21.6; H, 1.8; N, 2.6.

**(N-EtQuin)[SbBr<sub>6</sub>]** (**IC4**). Процедура аналогична **IA2**, используя 15 мг (0.064 ммоль) N-EtQuinBr (3 мл HBr) и 9 мг (0.032 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 мл HBr). Вишнево-красные кристаллы **IC4** образуются в течение 2 суток при выдерживании смеси при 6°C. Выход 83%. Для C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NSbBr<sub>6</sub> вычислено, %: C, 17.5; H, 1.6; N, 1.9; найдено, %: C, 17.6; H, 1.6; N, 1.9.

**(n-Pr<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>{[SbBr<sub>6</sub>](Br<sub>3</sub>)}** (**ID3**). Процедура аналогична **IA2**, используя 15 мг (0.052 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 мл HBr) и 53 мг (0.2 ммоль) n-Pr<sub>4</sub>NBr. Вишнево-черные кристаллы **ID3** образуются в течение 12 ч при выдерживании смеси при 6°C. Выход 87%. Для C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>SbBr<sub>9</sub> вычислено, %: C, 23.9; H, 4.7; N, 2.3; найдено, %: C, 24.2; H, 4.6; N, 2.4.

### Полиидрид-бромантимонаты (серия J)

**Общая схема изначального скрининга.** Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50-100 мг) растворяли в 7-12 мл HBr (здесь и далее в серии J – концентрированной), добавляли 40-80 мг I<sub>2</sub> и перемешивали при нагревании (50-60°C) до полного растворения реагентов. Затем добавляли раствор, содержащий бромид органического катиона (молярное соотношение к Sb 1:1) в концентрированной HBr (от 2 до 8 мл). Смесь выдерживали при комнатной температуре либо, если образование осадка не происходило в течение нескольких ч, при 6°C. Для каждого из катионов-прекурсоров проводили не менее 3 экспериментов (см. выше для серии F).

**TMA<sub>3</sub>{[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](I<sub>2</sub>)}** (**J1**). 50 мг (0.17 ммоль) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в 7 мл HBr, добавляли 44 мг (0.17 ммоль) I<sub>2</sub> и перемешивали при нагревании (50-60°C) до полного растворения I<sub>2</sub> (≈ 1 ч, раствор 1), после чего добавляли раствор TMABr (44

мг, избыток 10%) в 2 мл HBr (2). Смесь охлаждали и выдерживали при 6°C в течение 12 ч; образуется темный кристаллический осадок **J1**. Выход 82%. Для  $C_{12}H_{36}N_3Br_9I_2Sb_2$  вычислено, %: C, 10.0; H, 2.5; N, 2.9; найдено, %: C, 10.0; H, 2.6; N, 3.0.

**(4-MePyH)<sub>3</sub>{[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](I<sub>2</sub>)}** (**J2**). Процедура аналогична **J1**, используя раствор 4-MePy (28 мкл) в 2 мл HBr. Оцениваемый выход 81%.

**C<sub>2</sub>Py{[SbBr<sub>5</sub>](I<sub>2</sub>)}** (**J3**). Процедура аналогична **J1**; для приготовления раствора 1 использовали 88 мг (0.34 ммоль) I<sub>2</sub> и 11 мл HBr, для раствора 2 – 118 мг C<sub>2</sub>PyBr<sub>2</sub> в 4 мл HBr. Выход 85%. Для  $C_{12}H_{14}N_2Br_5I_2Sb$  вычислено, %: C, 15.0; H, 1.5; N, 2.9; найдено, %: C, 15.1; H, 1.6; N, 3.0.

#### **Полибромид-бромотеллулаты (серия K)**

Для синтеза нижеперечисленных соединений использовался водный раствор HBr (2M), содержащий Br<sub>2</sub> (0.2 M), далее обозначенный "HBr/Br<sub>2</sub>".

**Общая схема изначального скрининга.** От 40 до 60 мг TeO<sub>3</sub> растворяли в HBr/Br<sub>2</sub> (от 2 до 6 мл) и добавляли раствор, содержащий бромид органического катиона (мольное соотношение к Te 2:1), в HBr (от 2 до 7 мл). Смесь выдерживали при комнатной температуре либо, если образование осадка не происходило в течение нескольких ч, при 6°C. Для каждого из катионов-прекурсоров проводили не менее 3 экспериментов, варьируя отдельные параметры (загрузка TeO<sub>2</sub>, объемы растворителя).

**(PyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)}** (**K1**). 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub>; добавляли раствор 40 мкл (0.5 ммоль) Py в 2 мл 2M HBr. Смесь выдерживали при 70°C в течение 30 минут, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры; образуются красно-коричневые кристаллы **K1**, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

**(4-MePyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)} (K2).** Процедура аналогична **K1**, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 4-MePy вместо Py; образуются красно-коричневые кристаллы **K2**, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

**(TMA)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)} (K3).** 40 мг (0,25 ммоль) TeO<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 16 мл HBr/Br<sub>2</sub> в 2М HBr; добавляли раствор 78 мг (0,5 ммоль) TMABr в 4 мл 2М HBr. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры; образуются красно-коричневые кристаллы **K3**. Выход 79 %. Для C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>TeBr<sub>8</sub> вычислено, %: С 10.6; Н 2.6; N 3.1; найдено, %: С 10.5; Н 2.7; N 3.1.

**(TEA)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)} (K4).** Процедура аналогична **K3**, используя 106 мг (0.5 ммоль) TEABr; образуются красно-коричневые кристаллы **K4**. Выход: 83 %. Для C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>TeBr<sub>8</sub> вычислено, %: С 18.7; Н 3.9; N 2.7; найдено, %: С 18.8; Н 3.9; N 2.8.

**(2-ClPyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)} (K5).** Процедура аналогична **K1**, используя 47 мкл (0.5 ммоль) 2-ClPy вместо Py. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выдерживали при 6°C в течение 12 ч. Образуются красно-коричневые кристаллы **K5**, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

**(1-MePy){[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)} (K6).** 110 мг (0.5 ммоль) 1-MePyI растворяли в 4 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 102 мг (0.6 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл 2М HBr и повторно фильтровали раствор (1) для удаления AgBr. Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 5 мл HBr/Br<sub>2</sub> и добавляли раствор 1. Реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Образуются красно-коричневые кристаллы **K6**, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

**(2-MePyH){[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)}<sub>n</sub> (K7).** Процедура аналогична **K1**, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 2-MePy вместо Py; образуются красно-коричневые кристаллы **K7**, разлагающиеся на воздухе вне маточного раствора.

**(NMe<sub>3</sub>H)<sub>2n</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)}<sub>n</sub> (K8).** 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> растворяли в 10 мл HBr/Br<sub>2</sub>; добавляли раствор 43 мг (0.5 ммоль) Me<sub>3</sub>NHCl в 3 мл 2М HBr. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Образуются красно-коричневые кристаллы **K8**. Выход 76%. Для C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>TeBr<sub>8</sub> вычислено, %: С 8.1; Н 2.3; N 3.2; найдено, %: С 8.2; Н 2.4; N 3.3.

### Полиидид-бромотеллураты (серия L)

**(PyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)} (L1).** 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> и 64 мг (0.25 ммоль) I<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 8 мл 2М HBr. После полного растворения реагентов добавляли раствор 40 мкл (0.5 ммоль) Py в 2 мл 2М HBr. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Образуются черные кристаллы **L1**. Выход 65 %. Для C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: С 11.8; Н 1.2; N 2.7; найдено, %: С 11.5; Н 1.1; N 2.8.

**(4-MePyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)} (L2).** Процедура аналогична **L1**, используя 49 мкл 4-MePy вместо Py; образуются черные кристаллы **L2**. Выход 62%. Для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.6; Н 1.6; N 2.6.

**(1-MePy)<sub>2n</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)}<sub>n</sub> (L3).** 110 мг (0.5 ммоль) 1-MePyI растворяли в 4 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 102 мг (0.6 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 2 мл 2М HBr, повторно фильтровали для удаления AgBr (раствор 1). Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> и 64 мг (0.25 ммоль) I<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 8 мл 2М HBr. После полного растворения реагентов добавляли раствор 1. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры; образуются черные кристаллы **L3**. Выход 61 %. Для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: С 13.7; Н 1.5; N 2.7; найдено, %: С 13.8; Н 1.7; N 2.5.

**(TMA)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)} (L4).** Процедура аналогична **L1**, используя 78 мг (0.5 ммоль) TMABr вместо Py; образуются черные кристаллы **L4**. Выход: 68 %. Для C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: C 9.5; H 2.4; N 2.8; найдено, %: C 9.6; H 2.4; N 2.6.

**(3-MePyH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)} (L5).** Процедура аналогична **L1**, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 3-MePy вместо Py; образуются черные кристаллы **L5**. Выход 68 %. Для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: C 13.7; H 1.5; N 2.7; найдено, %: C 13.6; H 1.7; N 2.7.

**(1-MeDMAP)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)} (L6).** 132 мг (0.5 ммоль) MeBMAPI растворяли в 5 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли 102 мг (0.6 ммоль) AgNO<sub>3</sub>. Через 15 мин осадок иодида серебра отфильтровывали на бумажном фильтре. К полученному раствору прибавляли 3 мл 2М HBr, после чего повторно фильтровали раствор для удаления AgBr (раствор 1). Отдельно 40 мг (0.25 ммоль) TeO<sub>2</sub> и 64 мг (0.25 ммоль) I<sub>2</sub> растворяли при нагревании (70°C) в 10 мл 2М HBr; после полного растворения реагентов добавляли раствор 1 и 2М HBr до общего объема 30 мл. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры; образуются черные кристаллы **L6**. Выход 72 %. Для C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: C 16.9; H 2.3; N 4.9; найдено, %: C 16.6; H 2.2; N 4.7.

**(2-MePyH)<sub>2n</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](I<sub>2</sub>)}<sub>n</sub> (L7).** Процедура аналогична **L1**, используя 49 мкл (0.5 ммоль) 2-MePy вместо Py; образуются черные кристаллы **L7**. Выход 66 %. Для C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>I<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> вычислено, %: C 13.7; H 1.5; N 2.7; найдено, %: C 13.6; H 1.5; N 2.6.

## 7. Список литературы

1. Werner A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen // Z. Anorg. Chem. 1893. N 1. P. 267–330.
2. Campbell G.F. Über die Doppel-Chloride, -Bromide und -Jodide des Cäsiums mit Kobalt und Nickel // Z. Anorg. Chem. 1895. N 1. P. 126–128.
3. Gutbier A., Müller M. Studien über Chloro-bismutate // Z. Anorg. Allg. Chem. 1923. N 1. P. 137–152.
4. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. N 17. P. 6050–6051.
5. Roldán-Carmona C., Gracia 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. N 12. P. 3550–3556.
6. 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. N 6. P. 1989–1997.
7. 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. 2015. N 5. P. 852–857.
8. Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns<sup>2</sup> containing solar absorbers // Chem. Commun. 2017. N 1. P. 20–44.
9. 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. N 13. P. 5824–5833.
10. Leblanc N., Allain M., Mercier N., Sanguinet L. Stable Photoinduced Separated Charge State in Viologen Halometallates: Some Key Parameters // *Cryst. Growth Des.* 2011. N 6. P. 2064–2069.
  11. Lin R., Xu G., Wang M., Lu G., Li P., Guo G. Improved Photochromic Properties on Viologen-Based Inorganic–Organic Hybrids by Using  $\pi$ -Conjugated Substituents as Electron Donors and Stabilizers // *Inorg. Chem.* 2013. N 3. P. 1199–1205.
  12. 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. N 11. P. 5538–5545.
  13. 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. N 18. P. 3249–3251.
  14. Wang Y.-J., Xu L. Synthesis and optical properties of two novel chlorobismuthate(III) complexes:  $[\text{8-Hydroxyquinolinium}]_4\text{K}_2[\text{BiCl}_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1) and  $[\text{8-hydroxyquinolinium}]_6[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}][\text{BiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) // *J. Mol. Struct.* 2008. N 1–3. P. 570–576.
  15. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Binuclear Bi(III) halide complexes with 4,4'-ethylenepyridinium cations: Luminescence tuning by reversible solvation // *New J. Chem.* 2015. N 39. P. 5529–5533.
  16. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korolkov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. Luminescent properties of 4,4-bipyridinium chlorobismuthate salt: Strong influence of solvation // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. N 54. P. 89–91.

17. Adonin S.A., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Hybrid salts of binuclear Bi(III) halide complexes with 1,2-bis(pyridinium)ethane cation: Synthesis, structure and luminescent behavior // *Inorg. Chim. Acta*. 2016. N 450. P. 232-235.
18. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Antonova O.V., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halobismuthates with bis(pyridinium)alkane cations: Correlations in crystal structures and optical properties // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. N 469. P. 32-37.
19. Piecha-Bisiorek A., Jakubas R., Medycki W., Florek-Wojciechowska M., Wojciechowski M., Kruk D. Dynamics of Ferroelectric Bis(imidazolium) Pentachloroantimonate(III) by Means of Nuclear Magnetic Resonance  $^1\text{H}$  Relaxometry and Dielectric Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. 2014. N 20. P. 3564–3571.
20. Wojciechowska M., Szklarz P., Białońska A., Baran J., Janicki R., Medycki W., Durlak P., Piecha-Bisiorek A., Jakubas R. Enormous lattice distortion through an isomorphous phase transition in an organic–inorganic hybrid based on haloantimonate(III) // *CrystEngComm*. 2016. N 33. P. 6184–6194.
21. Przesławski J., Piecha-Bisiorek A., Jakubas R. Specific heat anomaly in ferroelectric: Bis(imidazolium) pentachloroantimonate(III)  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{SbCl}_5]$  // *J. Mol. Struct.* 2016. P. 97–101.
22. Chański M., Białońska A., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A. Structural characterization and properties of bis (1,4-H2-1,2,4-triazolium) pentachlorobismuthate(III) and cocrystal of ammonium chloride with tris (1,4-H2-1,2,4-triazolium) hexachlorobismuthate(III) // *Polyhedron* 2014. P. 69–74.
23. Węclawik M., Gągor A., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A., Medycki W., Baran J., Zieliński P., Gałązka M. Structure–property relationships in hybrid  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$  and  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  isomorphs // *Inorg. Chem. Front.* 2016. N 10. P. 1306–1316.

24. Wagner B., Dehnhardt N., Schmid M., Klein B.P., Ruppenthal L., Müller P., Zugermeier M., Gottfried J.M., Lippert S., Halbich M.-U., Rahimi-Iman A., Heine J. Color Change Effect in an Organic–Inorganic Hybrid Material Based on a Porphyrin Diacid // *J. Phys. Chem. C*. 2016. N 49. P. 28363–28373.
25. 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. N 312. P. 1-21.
26. Mercier N., Louvain N., Bi W. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids // *CrystEngComm*. 2009. N 5. P. 720-734.
27. 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  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. N 9. P. 2057-2062.
28. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mono- and binuclear Bi(III) iodide complexes containing 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline: Synthesis and structure // *J. Struct. Chem.* 2015. N 4. P. 708-713.
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  $\text{Br}_2$  as a linker // *Dalton Trans.* 2016. N 9. P. 3691-3693.
30. Cavallo G., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Sansotera M., Terraneo G. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // *Chem. Soc. Rev.* 2010. N 10. P. 3772-3783.
31. Bertani R., Sgarbossa P., Venzo A., Lelj F., Amati M., Resnati G., Pilati T., Metrangolo P., Terraneo G. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // *Coord. Chem. Rev.* 2010. N 5–6. P. 677–695.
32. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. The Halogen Bond // *Chem. Rev.* 2016. N 4. P. 2478–2601.

33. 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. N 367. P. 1-17.
34. Tiekink E.R.T. Supramolecular assembly based on “emerging” intermolecular interactions of particular interest to coordination chemists // *Coord. Chem. Rev.* 2017. N 345. P. 209–228.
35. Wang G.-E., Xu G., Liu B.-W., Wang M.-S., Yao M.-S., Guo G.-C. Semiconductive Nanotube Array Constructed from Giant  $[\text{Pb}^{\text{II}}_{18}\text{I}_{54}(\text{I}_2)_9]$  Wheel Clusters // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. N 2. P. 514–518.
36. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A. V., Kuznetsov A.N., Bykov M.A., Grigorieva A. V., Utochnikova V. V., Lepnev L.S., Shevelkov A. V. From isolated anions to polymer structures through linking with  $\text{I}_2$ : Synthesis, structure, and properties of two complex bismuth(III) iodine iodides // *Inorg. Chem.* 2018. N 7. P. 4077–4087.
37. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A., Bykov M.A., Grigorieva A. V., Wei Z., Dikarev E. V., Shevelkov A. V. Role of  $\text{I}_2$  Molecules and Weak Interactions in Supramolecular Assembling of Pseudo-Three-Dimensional Hybrid Bismuth Polyiodides: Synthesis, Structure, and Optical Properties of Phenylenediammonium Polyiodobismuthate(III) // *Cryst. Growth Des.* 2018. N 4. P. 2572–2578.
38. Fisher G.A., Norman N.C. The Structures of the Group 15 Element(III) Halides and Halogenoanions // *Adv. Inorg. Chem.* 1994. P. 233–271.
39. Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. Structural overview and structure–property relationships of iodoplumbate and iodobismuthate // *Coord. Chem. Rev.* 2009. N 23–24. P. 2787–2804.
40. Sharutin V. V., Egorova I. V., Sharutina O.K., Dorofeeva O.A., Molokov A.A., Fukin G.K. Synthesis and Structure of Phosphorus-Containing Complexes  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2 +$

- $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2 + [\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$  // Russ. J. Coord. Chem. 2005. N 10. P. 752–756.
41. Sharutin V. V., Egorova I. V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_2 + [\text{BiI}_{3.5}\text{Br}_{1.5}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_4 + [\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ , and  $[\text{Ph}_3(\text{iso-Am})\text{P}]_4 + [\text{Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. N 11. P. 1768–1778.
  42. Sharutin V. V., Egorova I. V., Sharutina O.K., Boyarkina E.A. Synthesis and structure of bismuth-containing complexes  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_2 + [\text{BiI}_5]^{2-}$  and  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]_2 + [\text{BiI}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{2-} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  // Russ. J. Coord. Chem. 2008. N 6. P. 461–465.
  43. Sharutin V. V., Yegorova I. V., Klepikov N.N., Boyarkina E. a., Sharutina O.K. Synthesis and structure of bismuth complexes  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6 + [\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-} [\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3 + [\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3 + [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ ,  $[\text{Ph}_3(\text{iso-Pr})\text{P}]_3 + [\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-} \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ , and  $[\text{Ph}_4\text{Bi}]_3 + [\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$  // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. N 1. P. 52–68.
  44. 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. N 14. P. 1789–1796.
  45. Haller H., Riedel S. Recent Discoveries of Polyhalogen Anions - from Bromine to Fluorine // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. N 7. P. 1281–1291.
  46. Fabjan C., Drobits J. Bromine-Storage Materials // Handbook of Battery Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. P. 197–217.
  47. Terraneo G., Resnati G., Metrangolo P. Iodine and Halogen Bonding // Iodine Chemistry and Applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2014. P. 159–194.
  48. 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. P. 1–21.
  49. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Korol'kov I.V., Sokolov M.N., Fedin

- V.P. Crystal structures of binuclear Bi(III) chloride and bromide complexes with some cations — Alkylated pyridine derivatives // *J. Struct. Chem.* 2017. N 4. P. 718-723.
50. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Yushina I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Binuclear bismuth halide complexes (N-Me(2,2'-BipyH))<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>X<sub>10</sub>] (X = Cl, Br): Syntheses, crystal structures, and optical properties // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. N 11. P. 695-700.
51. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bi(III) halide complexes containing 4,4'-vinylenedipyridinium cation: Synthesis, structure and luminescence in solid state // *Polyhedron.* 2015. N 98. P. 1-4.
52. Gorokh I.D., Adonin S.A., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mono- and Binuclear Chloride and Bromide Complexes of Bi(III) with Double-Charged Cations Based on Pyridine: Syntheses and Crystal Structures // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. N 8. P. 502–506.
53. Adonin S.A., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polymer chlorobismuthate complex catena-(((Me,Me)Bpe)[BiCl<sub>5</sub>]): Synthesis and crystal structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. N 1. P. 27-31.
54. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bromobismuthates: Cation-induced structural diversity and Hirshfeld surface analysis of cation–anion contacts // *Polyhedron.* 2018. N 139. P. 282-288.
55. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Novikov A.S., Korolkov I. V., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Binuclear and polymeric bromobismuthate complexes: Crystal structures and thermal stability // *Polyhedron.* 2019. N 159. P. 318–322.
56. Gorokh I.D., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. New structural type in polybromide-bromometalate hybrids:

- (Me<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub>{[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>](Br<sub>2</sub>)} – Crystal structure and theoretical studies of non-covalent Br...Br interactions // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. N 98. P. 169–173.
57. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Korol'kov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. New structural type in the chemistry of bismuth(III) polynuclear halide complexes: Synthesis and crystal structure of (H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> (diquat)<sub>6</sub>{[BiBr<sub>5</sub>]}<sub>6</sub> [BiBr<sub>6</sub>] • 2H<sub>2</sub>O // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. N 8. P. 958-963.
  58. McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chem. Commun.* 2007. N 37. P. 3814-3816.
  59. Bouchene R., Lecheheb Z., Belhouas R., Bouacida S. Synthesis, X-ray diffraction and Hirshfeld surface analysis of two new hybrid dihydrate compounds: (C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>)[SnCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and (C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>)[SnCl<sub>6</sub>]Cl // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2018. P. 206–211.
  60. Hajbi M., Abdi M., Loukil M. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectroscopic studies, electric and dielectric properties of the new Hg(II) complex with N,N-dimethy-p-toluidine ligand: [C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N]HgCl<sub>3</sub> // *Ionics.* 2018. N 8. P. 2355–2366.
  61. Ben Saad I., Hannachi N., Roisnel T., Hlel F. Ionic organic-inorganic (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)(Hg<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O compound: Structural study, hirshfeld surface, thermal behavior and spectroscopic studies // *J. Mol. Struct.* 2019. N 1178. P. 201–211.
  62. Mrad M.L., Feddaoui I., Abdelbaky M.S.M., García-Granda S., Ben Nasr C. Synthesis, crystal structure, vibrational and optical properties of a new Pb(II) complex (2-hydroxyethyl)piperazine-1,4-dium tetrachloroplombate(II) C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OPbCl<sub>4</sub> // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. N 476. P. 38–45.
  63. BelhajSalah S., Abdelbaky M.S.M., García-Granda S., Essalah K., Ben Nasr C., Mrad M.L. Synthesis, crystal structure, vibrational, optical properties, thermal analysis and theoretical study of a new Sn(IV) complex (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [SnCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O // *Solid*

State Sci. 2018. N 86. P. 77–85.

64. Ben Moussa O., Chebbi H., Zid M.F. Synthesis, crystal structure, vibrational study, optical properties and Hirshfeld surface analysis of bis(2,6-diaminopyridinium) tetrachloridocobaltate(II) monohydrate // J. Mol. Struct. 2019. P. 72–80.
65. Ouerghi Z., Roisnel T., Fezai R., Kefi R. Physico-chemical characterization, Hirshfeld surface analysis and opto-electric properties of a new hybrid material: Tris (2-amino-5-chloropyridinium) hexachlorobismuthate(III) // J. Mol. Struct. 2018. P. 439–447.
66. Ishihara H., Yamada K., Okuda T., Weiss A. The Structures of  $M_2X_9^{3-}$  (M = Bi ; X = Cl, Br) Ions Determined by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. N 2. P. 380–383.
67. Zaleski J., Jakubas R., Galewski Z., Sobczyk L. Structural Phase Transitions in  $[(C_2H_5)_4N]_3Sb_2Br_9$  and  $[(C_2H_5)_4N]_3Bi_2Br_9$  // Z. Naturforsch. A. 1989. P. 1102–1106.
68. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Kozyukhin S.A. Synthesis, thermal stability, crystal structure and optical properties of 1,1'-(1,n-alkanediyl)bis(4-methylpyridinium) bromobismuthates // Polyhedron 2017. N 137. P. 122–126.
69. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E., Ilyukhin A.B., Kotov V.Y. 1D-Bromobismuthates of Dipyridinoalkane Derivatives // Russ. J. Coord. Chem. 2018. N 6. P. 373–379.
70. Kotov V.Y., Simonenko N.P., Ilyukhin A.B. Hybrid halobismuthates: a coordinated  $BrIBr^-$  anion // Mendeleev Commun. 2017. N 5. P. 454–455.
71. Piecha A., Kinzhybalo V., Jakubas R., Baran J., Medycki W. Structural characterization, molecular dynamics, dielectric and spectroscopic properties of tetrakis(pyrazolium) bis( $\mu_2$ -bromo-tetrabromobismuthate(III)) dihydrate,  $[C_3N_2H_5]_4[Bi_2Br_{10}] \cdot 2H_2O$  // Solid State Sci. 2007. N 11. P. 1036–1048.
72. Aloui Z., Ferretti V., Abid S., Lefebvre F., Rzaigui M., Ben Nasr C. Synthesis,



- structural and vibrational investigation for Tetrakis(2,6-diethylanilinium) decabromodibismuthate(III) hexahydrate  $[C_{10}H_{16}N]_4Bi_2Br_{10}\cdot 6H_2O$  // *J. Mol. Struct.* 2016. N 1106. P. 76–81.
73. 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:  $[NH_2(C_2H_4)_2O]MX_4$ . Crystal structure, phase transitions and dynamics of molecules // *Dalton Trans.* 2013. N 42. P. 15069.
74. Ben Ahmed A., Feki H., Abid Y. Synthesis, crystal structure, vibrational spectroscopy, optical properties and theoretical studies of a new organic–inorganic hybrid material:  $[(CH_3)_2NH_2]^+[(BiBr_6)^{3-}]_2$  // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. P. 357–364.
75. Pandey S., Nair A., Andrews A.P., Venugopal A. 2,6-Diisopropylanilinium Bromobismuthates // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. N 4. P. 798–804.
76. Dammak H., Feki H., Boughzala H., Abid Y. Crystal structure, vibrational spectra and non-linear optical properties of diethylenetriammonium hexabromobismuthate:  $C_4H_{16}N_3BiBr_6$  // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. P. 1235–1243.
77. Li F., Yin H.-D., Zhai J., Wang D.-Q., IUCr. Bis(4,4'-bipyridinium) di- $\mu$ -bromo-bis[tetrabromobismuthate(III)] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2006. N 6. P. m1387–m1389.
78. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Klepikov N.N., Sharutina O.K. Synthesis and structure of cadmium complexes  $[Ph_3EtP]_2^+[Cd_2I_6]^{2-}\cdot Me_2C=O$ ,  $[Ph_3(iso-Pr)P]_2^+[CdI_4]^{2-}$ ,  $[Ph_3(isoBu)P]_{2n}^+[Cd_2I_6]_n^{2-}$  and  $[Ph_4P]_2^+[Cd_2I_6]^{2-}$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. N 6. P. 922–929.
79. Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N., Boyarkina E.A., Sharutina O.K. Bismuth compounds  $[Ph_3BuP]_n^+I^-$ ,  $[Ph_3BuP]_2^+[Bi_2I_8\cdot 2Me_2C=O]^{2-}$ , and  $[Ph_3BuP]_2^+[Bi_2I_8\cdot$

- $2\text{Me}_2\text{S}=\text{O}]^{2-}$ : Syntheses and crystal structures // Russ. J. Coord. Chem. 2009. N 3. P. 186–190.
80. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A., Baran J., Medycki W., Kruk D. Structural characterization, thermal, dielectric, vibrational properties and molecular motions in  $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]_6[\text{Bi}_4\text{Br}_{18}]$  // J. Solid State Chem. 2009. N 11. P. 2949–2960.
81. Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalov V., Medycki W. Crystal structure, dielectric properties and molecular motions of molecules in thiazolium halometalates(III):  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS})_6\text{M}_4\text{Br}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Sb, Bi) // J. Mol. Struct. 2012. N 1013. P. 55–60.
82. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A. Phase transitions and electric properties of imidazolium chlorobismuthate(III):  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  // J. Mol. Struct. 2007. N 1–3. P. 149–154.
83. Piecha A., Jakubas R., Pietraszko A., Baran J. Structural characterization and spectroscopic properties of imidazolium chlorobismuthate(III):  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_6[\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}]$  // J. Mol. Struct. 2007. P. 132–139.
84. Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalov V., Lis T. Structural and dielectric properties of thiazolium chlorobismuthate(III) and chloroantimonate(III) // J. Mol. Struct. 2008. N 1–3. P. 194–200.
85. 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 // Inorg. Chim. Acta. 2014. N 419. P. 19–25.
86. Krautscheid H. Synthese und Kristallstrukturen von  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$ ,  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Bi}_2\text{I}_7]$  und  $(\text{Et}_3\text{PhN})_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$  - Iodobismutate mit isolierten bzw. polymeren Anionen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. N 12. P. 2049–2054.
87. Ouasri A., Jeghnou H., Rhandour A., Roussel P. Structures and phases transition in hexylenediammonium pentachlorobismuthate (III)  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{BiCl}_5$  crystal // J. Solid State Chem. 2013. N 200. P. 22–29.

88. Ferjani H., Boughzala H., Driss A., Poly[bis(1-carbamoylguanidinium) [tri- $\mu$ -chlorido-dichloridobismuthate(III)]] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2012. N 5. P. m615–m615.
89. Ru Z.-L., IUCr. *catena*-Poly[(*S*)-2-methylpiperazine-1,4-dium [[trichloridobismuthate(III)]-di- $\mu$ -chlorido]] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2010. N 9. P. m1079–m1079.
90. Jin Z.-M., Li H.Y., Wang H. Bin, Feng W.J. The directional polymeric chain of  $[(\text{BiCl}_5)^{2-}]_n$  in 2,2'-Bi(2-1H-imidazolium) pentachlorobismuthate dihydrate // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. N 4. P. 594–597.
91. Mitzi D.B., Brock P. Structure and Optical Properties of Several Organic–Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra // Inorg. Chem. 2001. N. 40. P. 2096-2104.
92. Ouasri A., Rhandour A., Saadi M., El Ammari L. *catena* - Poly[heptylenediammonium [[tetrachloridobismuthate(III)]- $\mu$ -chlorido]] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2013. N 8. P. m437–m437.
93. Bi W., Leblanc N., Mercier N., Auban-Senzier P., Pasquier C. Thermally Induced Bi(III) Lone Pair Stereoactivity: Ferroelectric Phase Transition and Semiconducting Properties of (MV)BiBr<sub>5</sub> (MV= methylviologen) // Chem. Mater. 2009. N 18. P. 4099–4101.
94. Heine J. A step closer to the binary: the  $1^\infty[\text{Bi}_6\text{I}_{20}]^{2-}$  anion // Dalton Trans. 2015. N 21. P. 10069–10077.
95. 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. N 19. P. 5806–5812.
96. Hrizi C., Chaari N., Abid Y., Chniba-Boudjada N., Chaabouni S. Structural characterization, vibrational and optical properties of a novel one-dimensional organic–inorganic hybrid based-iodobismuthate(III) material,  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_3]\text{BiI}_4$  //

- Polyhedron 2012. N 1. P. 41–46.
97. Niu Y.-Y., Zhang N., Hou H.-W., Ng S.W. *catena* -Poly[ *N* -[4-(1 *H* -benzimidazol-3-yl)butyl]benzimidazolium [[diiodobismuthate(III)]-di- $\mu_2$  -iodo]] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2005. N 12. P. m2534–m2535.
  98. Toma O., Mercier N., Allain M., Botta C. Protonated *N*-oxide-4,4'-bipyridine: from luminescent Bi(III) complexes to hybrids based on H-bonded dimers or H-bonded open 2D square supramolecular networks // CrystEngComm. 2013. N 42. P. 8565.
  99. Williams D.J., Pennington W.T., VanDerveer D., Anderton J.T., White K.M. The preparation and structural characterization of 1-methylimidazolium and 1,3-dimethylimidazolium tetrachlorobismuthate(III) // J. Chem. Crystallogr. 2003. N 5/6. P. 465–472.
  100. Jóźków J., Medycki W., Zaleski J., Jakubas R., Bator G., Ciunik Z. Structure, phase transition and molecular motions in (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)BiCl<sub>4</sub> // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. N 15. P. 3222–3228.
  101. Dobrzycki L., Woźniak K. Inorganic–organic hybrid salts of diaminobenzenes and related cations // CrystEngComm. 2008. N 5. P. 577.
  102. Płowaś I., Szklarz P., Jakubas R., Bator G. Structural, thermal and dielectric studies on the novel solution grown (4-dimethylaminopyridinium) chloroantimonate(III) and chlorobismuthate(III) crystals // Mater. Res. Bull. 2011. N 8. P. 1177–1185.
  103. Kushch N.D., Dyachenko O.A., Gritsenko V. V., Cassoux P., Faulmann C., Kobayashi A., Kobayashi H. Two new cation radical bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) salts,  $\alpha$ -(BETS)<sub>6</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>·PhCl and (BETS)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>: synthesis, structure and conducting properties. First characterisation of the new trinuclear anion [Bi<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. N 4. P. 683–688.
  104. Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. Cationic, arylbismuth(III) complexes of the form [BiR<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [BiRL<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> where L is a neutral two-electron donor ligand // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. N 4. P. 443–454.

105. Teulon P., Delaplane R.G., Olovsson I., Rozière J., Structure of the  $\beta$  phase of 4-aminopyridinium hemiperchlorate,  $[\text{H}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]\text{ClO}_4$  // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1985. N 3. P. 479–483.
106. Kitanovski N., Golobič A., Čeh B. Synthesis and crystal structure of novel mononuclear Mo(IV) and Mo(III) complexes containing bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate anion as ligand // Inorg. Chem. Commun. 2011. N 3. P. 470–473.
107. Montis R., Hursthouse M.B. Crystalline adducts of some substituted salicylic acids with 4-aminopyridine, including hydrates and solvates: contact and separated ionic complexes with diverse supramolecular synthons // CrystEngComm. 2012. N 21. P. 7466-7478.
108. Ascherl L., Nordheider A., Arachchige K.S.A., Cordes D.B., Karaghiosoff K., Bühl M., Slawin A.M.Z., Woollins J.D. The activation of Woollins' reagent. Isolation of pyridine stabilised  $\text{PhPSe}_2$  // Chem. Commun. 2014. N 47. P. 6214–6216.
109. Kong S., Borissova A.O., Lesnichin S.B., Hartl M., Daemen L.L., Eckert J., Antipin M.Y., Shenderovich I.G. Geometry and Spectral Properties of the Protonated Homodimer of Pyridine in the Liquid and Solid States. A Combined NMR, X-ray Diffraction and Inelastic Neutron Scattering Study // J. Phys. Chem. A. 2011. N 27. P. 8041–8048.
110. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen Contacts-Induced Unusual Coloring in  $\text{Bi}^{\text{III}}$ Bromide Complex: Anion-to-Cation Charge Transfer via  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  Interactions // Chem. - A Eur. J. 2017. N 62. P. 15612-15616.
111. Leblanc N., Mercier N., Zorina L., Simonov S., Auban-Senzier P., Pasquier C. Large Spontaneous Polarization and Clear Hysteresis Loop of a Room-Temperature Hybrid Ferroelectric Based on Mixed-Halide  $[\text{BiI}_3\text{Cl}_2]$  Polar Chains and Methylviologen Dication // J. Am. Chem. Soc. 2011. N 38. P. 14924–14927.
112. Leblanc N., Mercier N., Allain M., Toma O., Auban-Senzier P., Pasquier C. The

- motley family of polar compounds  $(MV)[M(X_{5-x}X'_x)]$  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. N 195. P. 140–148.
113. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* 1991. N 5. P. 893–928.
  114. Novikov A.S. Theoretical confirmation of existence of  $X\cdots Au$  non-covalent contacts // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. N 471. P. 126–129.
  115. 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  $\mu$  (S,N–H) Cl Contacts on Dimerization of  $Cl(carbene)Pd^{II}$  Species // *Inorg. Chem.* 2018. N 6. P. 3420–3433.
  116. Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I. V., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. Electrophilic–Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward  $Ni\cdots I$  Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via  $\sigma$ -Hole // *Inorg. Chem.* 2017. N 21. P. 13562–13578.
  117. 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 // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 2017. N 12. P. 797–805.
  118. Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Ananyev I. V., Romanova A.A., Boyarskiy V.P., Haukka M., Kukushkin V.Y.  $H_2 C(X)-X\cdots X^-$  ( $X = Cl, Br$ ) Halogen Bonding of Dihalomethanes // *Cryst. Growth Des.* 2017. N 3. P. 1353–1362.
  119. Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N., Suslonov V. V. Intermolecular hydrogen bonding  $H\cdots Cl^-$  in the solid palladium(II)-diaminocarbene complexes // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 2017. N 4. P. 299–305.
  120. Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Dar'in D. V., Starova G.L., Kukushkin V.Y. Difference in Energy between Two

- Distinct Types of Chalcogen Bonds Drives Regioisomerization of Binuclear (Diaminocarbene)Pd<sup>II</sup> Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. N 42. P. 14129–14137.
121. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E., Novikov A.S., Kukushkin V.Y., Haukka M. Metallophilic interactions in polymeric group 11 thiols // *Solid State Sci.* 2016. N. 60. P. 92–98.
122. Andrusenko E. V., Novikov A.S., Starova G.L., Bokach N.A. Three-dimensional hydrogen bonding network in the structures of (dimethylcyanamide)cobalt(II) complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. N. 447. P. 142–149.
123. Afanasenko A.M., Avdontceva M.S., Novikov A.S., Chulkova T.G. Halogen and hydrogen bonding in cis-dichlorobis(propionitrile)platinum(II) chloroform monosolvate // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 2016. N 7. P. 435–440.
124. Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I. V., Kirina Y. V., Kukushkin V.Y. Halogen bonding between metal centers and halocarbons // *Chem. Commun.* 2016. N 32. P. 5565–5568.
125. Ding X., Tuikka M.J., Hirva P., Kukushkin V.Y., Novikov A.S., Haukka M. Fine-tuning halogen bonding properties of diiodine through halogen–halogen charge transfer – extended [Ru(2,2'-bipyridine)(CO)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·I<sub>2</sub> systems (X = Cl, Br, I) // *CrystEngComm.* 2016. N 11. P. 1987–1995.
126. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* North-Holland. 1998. N 3–4. P. 170–173.
127. 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. N 29. P. 2303–2309.
128. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Yushina I. V., Sokolov

- M.N., Fedin V.P. Halobismuthates with halopyridinium cations: appearance or non-appearance of unusual colouring // *CrystEngComm*. 2018. N 48. P. 7766–7772.
129. Bartashevich E. V, Tsirelson V.G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* 2014. N 12. P. 1181–1203.
130. Stewart J.M., McLaughlin K.L., Rossiter J.J., Hurst J.R., Haas R.G., Rose V.J., Ciric B.E., Murphy J.A., Lawton S.L. Preparation, characterization, and crystallographic data of some substituted-pyridinium antimony(III) bromide salts // *Inorg. Chem.* 1974. N 11. P. 2767–2769.
131. Gómez V., Fuhr O., Ruben M. Structural diversity in substituted-pyridinium iodo- and bromoplumbates: a matter of halide and temperature // *CrystEngComm*. 2016. P. 8207–8219.
132. Awwadi F.F., Taher D., Haddad S.F., Turnbull M.M. Competition between Hydrogen and Halogen Bonding Interactions: Theoretical and Crystallographic Studies // *Cryst. Growth Des.* 2014. N 4. P. 1961–1971.
133. Kelley A., Akkina S., Devarapally G.K., Nalla S., Pasam D., Madhabushi S., Bond M.R. Nine compounds containing high-nuclearity  $[\text{Cu}_n \text{X}_{2n+2}]^{2-}$  ( $n = 4, 5$  or  $7$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) quasi-planar oligomers // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2011. N 1. P. m22–m34.
134. Awwadi F.F., Willett R.D., Twamley B. The Aryl Chlorine–Halide Ion Synthons and Its Role in the Control of the Crystal Structures of Tetrahalocuprate(II) Ions // *Cryst. Growth Des.* 2007. N. 7. P. 624–632.
135. Linden A., James B.D., Liesegang J., Gonis N. Polynuclear chloromercurate(II) systems in their chloropyridinium salts // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1999. N 3. P. 396–409.
136. Wang A., Wang R., Kalf I., Dreier A., Lehmann C.W., Englert U. Charge-Assisted



Halogen Bonds in Halogen-Substituted Pyridinium Salts: Experimental Electron Density // Cryst. Growth Des. 2017. N 5. P. 2357–2364.

137. Herringer S.N., Turnbull M.M., Landee C.P., Wikaira J.L. Synthesis, structure, and magnetic properties of *bis* (3-amino-2-chloropyridinium)tetrahalocuprate(II) [halide = Cl or Br] // J. Coord. Chem. 2009. N 6. P. 863–875.
138. Fersi M.A., Hajji R., Chaabane I., Gargouri M. Synthesis, crystal structure and electrical properties of the new organic-inorganic hybrid compound bis(1-chlorido-4-aminopyridinium) octachlorodiantimoinate // Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures. 2017. P. 167–173.
139. Karâa N., Hamdi B., Ben Salah A., Zouari R. Synthesis, Infra-red, CP/MAS-NMR characterization, structural study and electrical properties of the bis(4-amino-2-chloropyridinium) tetrachlorozincate (II) monohydrate // J. Mol. Struct. 2013. N. 1049. P. 48–58.
140. Wikaira J.L., Landee C.P., Ludy S.J., Turnbull M.M. Tetrahalocuprate salts of substituted 4-aminopyridines: Synthesis, structure and magnetic properties // Polyhedron. 2013. N. 52. P. 770–780.
141. Karaa N., Hamdi B., Oueslati A., Ben Salah A., Zouari R. Preparation, Infra-red, MAS-NMR and Structural Characterization of a New Copper Based Inorganic–Organic Hybrid Compound:  $[C_5H_6N_2Cl]_2CuCl_4$  // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2010. N 4. P. 746–754.
142. Guo B., Wang R.-Y., Yu J.-H., Xu J.-N., Xu J.-Q. Role of incorporated  $SCN^-$  or  $SO_4^{2-}$  in organically templated chlorocadmates: synthesis, structural characterization and photoluminescence property // Polyhedron. 2017. N. 127. P. 176–185.
143. Wang A., Englert U. N—H...X (X = Cl and Br) hydrogen bonds in three isomorphous 3,5-dichloropyridinium salts // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2017. N 10. P. 803–809.
144. Brammer L., Mínguez Espallargas G., Adams H. Involving metals in halogen–

halogen interactions: second-sphere Lewis acid ligands for perhalometallate ions (M–X···X'–C) // *CrystEngComm*. 2003. N 60. P. 343–345.

145. Wikaira J.L., Li L., Butcher R., Fitchett C.M., Jameson G.B., Landee C.P., Telfer S.G., Turnbull M.M. Transition metal complexes of 2-amino-3-chloro-5-trifluoromethylpyridine: syntheses, structures, and magnetic properties of [(TMCAPH)<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub>] and [(TMCAPH)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>] // *J. Coord. Chem.* 2010. N 17. P. 2949–2964.
146. Willett R.D., West D.X., IUCr. Structures of catalytically related species involving copper(II) halides. IV. Bis(2,6-diamino-3,5-dichloropyridinium) tetrachlorocuprate(II) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1987. N 12. P. 2300–2303.
147. Mínguez Espallargas G., Zordan F., Arroyo Marín L., Adams H., Shankland K., van de Streek J., Brammer L. Rational Modification of the Hierarchy of Intermolecular Interactions in Molecular Crystal Structures by Using Tunable Halogen Bonds // *Chem. - A Eur. J.* 2009. N 31. P. 7554–7568.
148. Tremelling G.W., Foxman B.M., Landee C.P., Turnbull M.M., Willett R.D. Transition metal complexes of 2-amino-3,5-dihalopyridines: Syntheses, structures and magnetic properties of (3,5-diCAPH)<sub>2</sub>CuX<sub>4</sub> and (3,5-diBAPH)<sub>2</sub>CuX<sub>4</sub> // *Dalton Trans.* 2009. N 47. P. 10518-10526.
149. Abdalrahman M., Landee C.P., Telfer S.G., Turnbull M.M., Wikaira J.L. Copper(II) halide coordination complexes and salts of 3-halo-2-methylpyridines: Synthesis, structure and magnetism // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. N. 389. P. 66–76.
150. Hammar P.R., Dender D.C., Reich D.H., Albrecht A.S., Landee C.P. Magnetic studies of the two-dimensional, S=1/2 Heisenberg antiferromagnets (5CAP)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> and (5MAP)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> // *J. Appl. Phys.* 1998. N 8. P. 4615.
151. Mghandef M., Boughzala H. Crystal structure of bis(2-amino-5-chloropyridinium) tetrachloridocobaltate(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2015. N

5. P. 555–557.
152. Kefi R., Jeanneau E., Lefebvre F., Ben Nasr C., IUCr. Bis(2-amino-5-chloropyridinium) tetrachloridozincate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2011. N 3. P. m355–m356.
153. Mínguez Espallargas G., Brammer L, van de Streek J., Shankland K., Florence A.J., Adams H. Reversible Extrusion and Uptake of HCl Molecules by Crystalline Solids Involving Coordination Bond Cleavage and Formation // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. N 128. P. 9584-9585.
154. Krasinski C.A., Solomon B.L., Awwadi F.F., Landee C.P., Turnbull M.M., Wikaira J.L. Copper(II) halide salts and complexes of 4-amino-2-fluoropyridine: synthesis, structure and magnetic properties // *J. Coord. Chem.* 2017. N 5. P. 914–935.
155. Anagnostis J., Cipi J., Landee C.P., Tremelling G.W., Turnbull M.M., Twamley B., Wikaira J.L. Transition metal salts of 2-amino-3,5-dihalopyridine - dimers: syntheses, structures and magnetic properties of (3,5-diCAPH)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> and (3,5-diBAPH)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>6</sub> // *J. Coord. Chem.* 2017. N 23. P. 3892–3906.
156. Zordan F., Purver S.L., Adams H., Brammer L. Halometallate and halide ions: nucleophiles in competition for hydrogen bond and halogen bond formation in halopyridinium salts of mixed halide–halometallate anions // *CrystEngComm*. 2005. N 57. P. 350.
157. Zora J.A., Seddon K.R., Hitchcock P.B., Lowe C.B., Shum D.P., Carlin R.L. Magnetochemistry of the tetrahaloferrate(III) ions. 1. Crystal structure and magnetic ordering in bis[4-chloropyridinium tetrachloroferrate(III)]-4-chloropyridinium chloride and bis[4-bromopyridinium) tetrachloroferrate(III)]-4-bromopyridinium chloride // *Inorg. Chem.* 1990. N 18. P. 3302–3308.
158. Cao L., Englert U., Li Q. Bis(4-chloropyridinium) tetrachloridonickelate(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2008. N 2. P. m377–m377.
159. Jin L., Wu D.-H. Poly[bis(4-chloropyridinium) tetra-μ<sub>2</sub>-chlorido-

- tetrachloridotrimercurate(II)] // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2013. N 2. P. 142–145.
160. Zordan F., Espallargas G.M., Brammer L. Unexpected structural homologies involving hydrogen-bonded and halogen-bonded networks in halopyridinium halometallate salts // CrystEngComm. 2006. N 5. P. 425.
161. Mínguez Espallargas G., Brammer L., Sherwood P. Designing Intermolecular Interactions between Halogenated Peripheries of Inorganic and Organic Molecules: Electrostatically Directed M-X...X'-C Halogen Bonds // Angew. Chemie Int. Ed. 2006. N 3. P. 435–440.
162. Haddad S.F., Al-Far R.H. Crystal Structure of Three Isomorphous Compounds of 2,5-Dibromopyridine with Tetrahalometalate(II) Ions // J. Chem. Crystallogr. 2008. N 9. P. 663–669.
163. Willett R.D., Awwadi W., Butcher R., Haddad S., Twamley B. The Aryl Bromine–Halide Ion Synthone and Its Role in the Control of the Crystal Structures of Tetrahalocuprate(II) Ions // Cryst Growth Des. 2003. N 2. P. 301–311.
164. Ali B.F., Al-Far R., Haddad S.F. Bis(2-bromopyridinium) hexachloridostannate(IV) // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2008. N 5. P. m637–m638.
165. Al-Far R.H., Haddad S.F., Ali B.F. Three isomorphous 2,6-dibromopyridinium tetrabromidometallates:  $(C_5H_4Br_2N)_2[MBr_4] \cdot 2H_2O$  ( $M = Cu, Cd$  and  $Hg$ ) // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2009. N 11. P. m451–m454.
166. Linden A., Petridis A., James B.D. Structural Diversity in Thallium Chemistry. Part V // Helv. Chim. Acta. 2003. N 3. P. 711–725.
167. Ali B.F., Al-Far R.H., Haddad S.F. Bis(2-bromopyridinium) hexabromidostannate(IV) // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2008. N 6. P. m749–m750.
168. Al-Far R., Ali B.F., Haddad S.F. Crystal supramolecularity of polymeric and monomeric organic–inorganic hybrid complexes containing 2,5-

- dibromopyridinium Cd(II)-chloride // *Main Group Chem.* 2008. N 4. P. 301–309.
169. Ali B.F., Al-Far R. 2,5-Dibromopyridinium hexabromidostannate(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2007. N 3. P. m892–m894.
170. Mínguez Espallargas G., Florence A.J., van de Streek J., Brammer L. Different structural destinations: comparing reactions of  $[\text{CuBr}_2(3\text{-Brpy})_2]$  crystals with HBr and HCl gas // *CrystEngComm.* 2011. N 13. P. 4400.
171. Woodward F., Landee C., Giantsidis J., Turnbull M., Richardson C. Structure and magnetic properties of  $(5\text{BAP})_2\text{CuBr}_4$ : magneto-structural correlations of layered  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnets // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. N 1–2. P. 324–330.
172. Al-Far R., Ali B.F. Noncovalent supramolecular interactions in the crystal structure of 2-amino-3,5-dibromo-4,6-dimethylpyridinium tetrabromocadmate(II) // *J. Chem. Crystallogr.* 2007. N 5. P. 333–341.
173. AlDamen M.A., Haddad S.F. The nonclassical noncovalent interactions control: A case study of the crystal structure of 3,5-dibromo-2-amino-4,6-dimethylpyridinium tetrahalocuprate  $[\text{3,5-DBr-2-A-4,6-DMPH}]_2\text{CuX}_4$  ( $X = \text{Cl}$ , and  $\text{Br}$ ) // *J. Mol. Struct.* 2011. N 1. P. 27–33.
174. Grigereit T.E., Ramakrishna B.L., Place H., Willett R.D., Pellacani G.C., Manfredini T., Menabue L., Bonomartini-Corradi A., Battaglia L. Pietro. Structures and magnetic properties of trinuclear copper(II) halide salts // *Inorg. Chem.* 1987. N 14. P. 2235–2243.
175. Willett R.D., Haddad S.F., Twamley B., Bis(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) tetrabromocuprate(II) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2000. N 10. P. e437–e437.
176. Al-Far R., Ali B.F. Bis(2-amino-3,5-dibromo-4,6-dimethylpyridinium) hexabromidostannate(IV) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2007. N 4. P. m137–m139.

177. Al-Far R.H., Haddad S.F., Ali B.F. Bis(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) hexabromidostannate(IV) // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2009. N 5. P. m583–m584.
178. Liu S.H., Chen J.D., Liou L.S., Wang J.-C. Synthesis and Crystal Structures of  $(C_5H_7N_3Br)_3CuBr_4$  and  $(C_5H_8N_3)CuBr_2$ : An Isolated Tetrahedral  $CuBr_4^{3-}$  Anion. // Inorg. Chem. 2001. N 40. P. 6499-6501.
179. Al-Far R.H., Haddad S.F., Ali B.F. Three-dimensional framework structures: isomorphous bis(2,6-diamino-3,5-dibromopyridinium) tetrabromidometallate(II) salts with  $Cd^{II}$  and  $Mn^{II}$  // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2009. N 8. P. m321–m324.
180. Awwadi F., Haddad S.F., Willett R.D., Twamley B. The Analogy of C–Br $\cdots$ Br–C, C–Br $\cdots$ Br–Fe, and Fe–Br $\cdots$ Br–Fe Contacts: Crystal Structures of (26DAPH)FeBr $_4$  and (26DA35DBPH) $_2$  FeBr $_4 \cdot Br$  // Cryst. Growth Des. 2010. N 1. P. 158–164.
181. Haddad S., Awwadi F., Willett R.D. A Planar Bibridged  $Cu_{10}Br_{22}^{2-}$  Oligomer: Dimensional Reduction and Recombination of the  $CuBr_2$  Lattice via the N–H $\cdots$ Br- and the C–Br $\cdots$ Br- Synthons // Cryst. Growth Des. 2003. N 3. P. 501-505.
182. Mínguez Espallargas G., van de Streek J., Fernandes P., Florence A.J., Brunelli M., Shankland K., Brammer L. Mechanistic Insights into a Gas-Solid Reaction in Molecular Crystals: The Role of Hydrogen Bonding // Angew. Chemie Int. Ed. 2010. N 47. P. 8892–8896.
183. Zordan F., Brammer L. Water molecules insert into N–H $\cdots$ Cl—  $M$  hydrogen bonds while  $M$  —Cl $\cdots$  X —C halogen bonds remain intact in dihydrates of halopyridinium hexachloroplatinates // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2004. N 5. P. 512–519.
184. Willett R.D. Structure of catalytically related species involving copper(II) halides. V.  $C_5H_6BrN_2O^+Br^-$  and  $2C_5H_6BrN_2O^+ \cdot Cu_2Br_6^{2-} \cdot 2H_2O$  // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1988. N 3. P. 450–453.
185. Awwadi F.F., Taher D., Maabreh A., Alwedian F.Z., Al-Ebaisat H., Ruffer T., Lang H.

- The role of Fe–X···X–Fe contacts in the crystal structures of [(2-iodopyridinium)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub>]X (X = Cl, Br) // *Struct. Chem.* 2013. N 2. P. 401–408.
186. Takahashi Y., Obara R., Nakagawa K., Nakano M., Tokita J., Inabe T. Tunable Charge Transport in Soluble Organic–Inorganic Hybrid Semiconductors // *Chem. Mater.* 2007. N 25. P. 6312–6316.
  187. Giantsidis J., Galeriu C., Landee C., Turnbull M. Transition Metal Halide Salts of 2-Amino-5-Substituted-Pyridines: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Polymorphs of (5-IAP)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> [5-IAP = 2-Amino-5-Iodopyridinium] // *J. Coord. Chem.* 2002. N 7. P. 795–803.
  188. Li L., Turnbull M.M., Landee C.P., Jornet J., Deumal M., Novoa J.J., Wikaira J.L. Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of Bis(2-amino-5-fluoropyridinium) Tetrachlorocuprate(II) // *Inorg. Chem.* 2007. N 46. P. 11254-11265.
  189. Toma O., Mercier N., Botta C. *N*-Methyl-4,4'-bipyridinium and *N*-Methyl-*N'*-oxide-4,4'-bipyridinium Bismuth Complexes - Photochromism and Photoluminescence in the Solid State // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. N 7. P. 1113–1117.
  190. Rao A.S., Baruah U., Das S.K. Stabilization of [BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> with various organic precursors as cations leading to inorganic–organic supramolecular adducts: Syntheses, crystal structures and properties of [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BiCl<sub>6</sub>], [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>][C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>][BiCl<sub>6</sub>] and [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] // *Inorg Chim. Acta.* 2011. N 1. P. 206–212.
  191. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. Binuclear bromide complex of Bi(III): Thermally induced changes in optical properties // *J. Mol. Struct.* 2016. N. 1112. P. 21-24.
  192. Sorg J.R., Wehner T., Matthes P.R., Sure R., Grimme S., Heine J., Müller-Buschbaum K. Bismuth as a versatile cation for luminescence in coordination

- polymers from BiX<sub>3</sub>/4,4'-bipy: understanding of photophysics by quantum chemical calculations and structural parallels to lanthanides // Dalton Trans. 2018. N 23. P. 7669–7681.
193. 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 [Bi<sub>3</sub>I<sub>11</sub>]<sup>2-</sup> Anion and of Isolated I<sup>-</sup> Anions // J. Am. Chem. Soc. 2011. N 3. P. 603–612.
194. 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 [1,2-diethyl-3,4,5-trimethyl-pyrazolium]<sub>4</sub>[Bi<sub>4</sub>I<sub>16</sub>] and [1,10-phenanthroline][BiI<sub>4</sub>]·(H<sub>2</sub>O) // Solid State Sci. 2007. N 5. P. 410–420.
195. Hrzi C., Trigui A., Abid Y., Chniba-Boudjada N., Bordet P., Chaabouni S. α- to β-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>10</sub> reversible solid-state transition, thermochromic and optical studies in the p-phenylenediamine-based iodobismuthate(III) material // J. Solid State Chem. 2011. N 12. P. 3336–3344.
196. Gągor A., Węclawik M., Bondzior B., Jakubas R. Periodic and incommensurately modulated phases in a (2-methylimidazolium)tetraiodobismuthate(III) thermochromic organic–inorganic hybrid // CrystEngComm. 2015. N 17. P. 3286–3296.
197. García-Fernández A., Marcos-Cives I., Platas-Iglesias C., Castro-García S., Vázquez-García D., Fernández A., Sánchez-Andújar M. Diimidazolium Halobismuthates [Dim]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>X<sub>10</sub>] (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, or I<sup>-</sup>): A New Class of Thermochromic and Photoluminescent Materials // Inorg. Chem. 2018. N 13. P. 7655–7664.
198. Brandt R.E., Kurchin R.C., Hoyer R.L.Z., Poindexter J.R., Wilson M.W.B., Sulekar S., Lenahan F., Yen P.X.T., Stevanović V., Nino J.C., Bawendi M.G., Buonassisi T. Investigation of Bismuth Triiodide (BiI<sub>3</sub>) for Photovoltaic Applications // J. Phys. Chem. Lett. 2015. N 21. P. 4297–4302.



199. Komatsu T., Kaifu Y. Optical Properties of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals. I Interband Transitions // J. Phys. Soc. Japan. 1976. N 4. P. 1062–1068.
200. Chai W.-X., Wu L.-M., Li J.-Q., Chen L. Silver Iodobismuthates: Syntheses, Structures, Properties, and Theoretical Studies of  $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{I}_{10}^{2-}]_n$  and  $[\text{Bi}_4\text{Ag}_2\text{I}_{16}^{2-}]_n$  // Inorg. Chem. 2007. N 4. P. 1042–1044.
201. Bodnar I.V. Thermal expansion of  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  single crystals and the temperature dependence of their band gap // Semiconductors. 2012. N 5. P. 602–605.
202. Bodnar' I.V., Pavlyukovets S.A., Danilchik A.V., Lutsenko E.V. Temperature dependence of the bandgap width in  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  single crystals // J. Appl. Spectrosc. 2011. N 5. P. 755–758.
203. Bodnar I.V., Pavlukovets S.A. Temperature dependence of the band gap of  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  single crystals // Semiconductors. 2011. N 11. P. 1395–1398.
204. 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. N 4. P. 498–502.
205. Brignell P.J., Jones P.E., Katritzky A.R. The kinetics and mechanism of electrophilic substitution of heteroaromatic compounds. part XXI. bromination of 2-aminopyridines // J. Chem. Soc. B Phys. Org. 1970. P. 117–121.
206. Xu T., Zhou W., Wang J., Li X., Guo J.-W., Wang B. A mild method for the regioselective bromination of 2-aminopyridines // Tetrahedron Lett. 2014. N 36. P. 5058–5061.
207. Roslan I.I., Ng K.-H., Chuah G.-K., Jaenicke S. 2-Aminopyridines as an  $\alpha$ -Bromination Shuttle in a Transition Metal-Free One-Pot Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridines // Adv. Synth. Catal. 2016. N 3. P. 364–369.
208. Grandberg I.I., Faizova G.K., Kost A.N. Comparative basicities of substituted pyridines and electronegativity series for substituents in the pyridine series //

- Chem. Heterocycl. Compd. 1967. N 4. P. 421–425.
209. 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. N 9. P. 3927–3930.
210. Bhachu D.S., Moniz S.J.A., Sathasivam S., Scanlon D.O., Walsh A., Bawaked S.M., Mokhtar M., Obaid A.Y., Parkin I.P., Tang J., Carmalt C.J. Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity // *Chem. Sci.* 2016. N 8. P. 4832–4841.
211. Pässler R. Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors // *Phys. status solidi.* 1997. N 1. P. 155–172.
212. Okrut A., Feldmann C.  $\{[P(o\text{-tolyl})_3]Br\}_2[Cu_2Br_6](Br_2)$ : An Ionic Compound Containing Molecular Bromine // *Inorg. Chem.* 2008. N 8. P. 3084–3087.
213. Donohue J., Goodman S.H. Interatomic distances in solid chlorine // *Acta Crystallogr.* 1965. N 3. P. 568–569.
214. 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. N 6. P. 62011-62013.
215. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bi(III) polybromides: A new chapter in coordination chemistry of bismuth // *Chem. Commun.* 2016. N 52. P. 5061-5063.
216. 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. N 28. P. 39-40.
217. 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 // *Dalton Trans.* 2018. N 47. P. 2683-2689.

218. Tuikka M., Niskanen M., Hirva P., Rissanen K., Valkonen A., Haukka M. Concerted halogen and hydrogen bonding in  $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{CO})_2] \cdot \text{I}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdots \text{I}_2 \cdots [\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{CO})_2]$  // Chem. Commun. 2011. N 12. P. 3427.
219. Hausmann D., Feldmann C. Bromine-rich Zinc Bromides:  $\text{Zn}_6\text{Br}_{12} (\text{18-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_5$ ,  $\text{Zn}_4\text{Br}_8 (\text{18-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_3$ , and  $\text{Zn}_6\text{Br}_{12} (\text{18-crown-6})_2 \times (\text{Br}_2)_2$  // Inorg. Chem. 2016. N 12. P. 6141–6147.
220. Bigoli F., Deplano P., Devillanova F.A., Ferraro J.R., Lippolis V., Lukes P.J., Mercuri M.L., Pellinghelli M.A., Trogu E.F., Williams J.M. Syntheses, X-ray Crystal Structures, and Spectroscopic Properties of New Nickel Dithiolenes and Related Compounds // Inorg. Chem. 1997. N 36. P. 1218-1226.
221. Gorokh I.D., Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A., Korolkov I.V., Semitut E.Y., Fedin V.P. Polybromide salts of tetraalkyl and N-heterocyclic cations: New entries into the structural library // Inorg. Chim. Acta. 2018. N. 469. P. 583-587.
222. Gorokh I.D., Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Polybromides of pyridinium and quinolinium-type cations: Cation-induced structural diversity and theoretical analysis of  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  interactions // J. Mol. Struct. Elsevier. 2019. N. 1179. P. 725–731.
223. Vitske V., Herrmann H., Enders M., Kaifer E., Himmel H.-J. Wrapping an Organic Reducing Reagent in a Cationic Boron Complex and Its Use in the Synthesis of Polyhalide Monoanionic Networks // Chem. - A Eur. J. 2012. N 44. P. 14108–14116.
224. Fromm K.M., Bergougnant R.D., Robin A.Y. Di-Benzo-18-Crown-6 and its Derivatives as Ligands in the Search for Ion Channels // Z. Anorg. Allg. Chemie. 2006. N 5. P. 828–836.
225. Robertson K.N., Bakshi P.K., Cameron T.S., Knop O. Polyhalide Anions in Crystals. 3. The  $\text{Br}_8^{2-}$  anion in diquinuclidinium octabromide, the crystal structures of  $\text{Me}_4\text{PBr}_3$  and quinuclidinium tribromide, and Ab initio calculations on polybromide

- anions // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. N 1–6. P. 104–114.
226. Wolff M., Okrut A., Feldmann C.  $[(\text{Ph})_3\text{PBr}][\text{Br}_7]$ ,  $[(\text{Bz})(\text{Ph})_3\text{P}]_2[\text{Br}_8]$ ,  $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}]_2[\text{Br}_{20}]$ ,  $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ , and  $[(\text{Ph})_3\text{PCl}]_2[\text{Cl}_2\text{I}_{14}]$ : Extending the Horizon of Polyhalides via Synthesis in Ionic Liquids // Inorg. Chem. 2011. N 22. P. 11683–11694.
227. Haller H., Hog M., Scholz F., Scherer H., Krossing I., Riedel S.  $[\text{HMIM}][\text{Br}_9]$ : a Room-temperature Ionic Liquid Based on a Polybromide Anion // Z. Naturforsch. B. 2013. N 10. P. 1103–1107.
228. Haller H., Ellwanger M., Higelin A., Riedel S. Investigation of Polybromide Monoanions of the Series  $[\text{NAlk}_4][\text{Br}_9]$  (Alk = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. N 3–4. P. 553–558.
229. Brückner R., Pröhm P., Wiesner A., Steinhauer S., Müller C., Riedel S. Structural Proof for the First Dianion of a Polychloride: Investigation of  $[\text{Cl}_8]^{2-}$  // Angew. Chemie Int. Ed. 2016. N 36. P. 10904–10908.
230. Brückner R., Haller H., Steinhauer S., Müller C., Riedel S. A 2D Polychloride Network Held Together by Halogen-Halogen Interactions // Angew. Chemie Int. Ed. 2015. N 51. P. 15579–15583.
231. Sonnenberg K., Pröhm P., Steinhauer S., Wiesner A., Müller C., Riedel S. Formation and Characterization of  $[\text{BrC}(\text{NMe}_2)_2][\text{Br}_3]$  and  $[\text{BrC}(\text{NMe}_2)_2]_2[\text{Br}_8]$  in Ionic Liquids // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. N 1. P. 101–105.
232. Wolff M., Meyer J., Feldmann C.  $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ : Ionic-Liquid-Based Synthesis of a Three-Dimensional Polybromide Network // Angew. Chemie Int. Ed. 2011. N 21. P. 4970–4973.
233. Bauer G., Drobits J., Fabjan C., Mikosch H., Schuster P. Raman spectroscopic study of the bromine storing complex phase in a zinc-flow battery // J. Electroanal. Chem. 1997. N 1–2. P. 123–128.
234. Cathro K.J., Cedzynska K., Constable D.C., Hoobin P.M. Selection of quaternary

- ammonium bromides for use in zinc/bromine cells // *J. Power Sources*. 1986. N 4. P. 349–370.
235. Cedzynska K. Some properties of zinc-bromine cell electrolytes containing symmetrical ammonium bromides // *Electrochim. Acta*. 1989. N 10. P. 1439–1442.
236. Eustace D.J. Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1980. N 3. P. 528.
237. Jeon J.-D., Yang H.S., Shim J., Kim H.S., Yang J.H. Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance // *Electrochim. Acta*. 2014. P. 397–402.
238. Eissen M., Lenoir D. Electrophilic Bromination of Alkenes: Environmental, Health and Safety Aspects of New Alternative Methods // *Chem.-A Eur. J.* 2008. N 32. P. 9830–9841.
239. Ruasse M.-F. Electrophilic Bromination of Carbon—Carbon Double Bonds: Structure, Solvent and Mechanism // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1993. P. 207–291.
240. Berkei M., Bickley J.F., Heaton B.T., Steiner A. Polymeric anionic networks using dibromine as a crosslinker; the preparation and crystal structure of  $[(C_4H_9)_4N]_2[Pt_2Br_{10}] \cdot (Br_2)_7$  and  $[(C_4H_9)_4N]_2[PtBr_4Cl_2] \cdot (Br_2)_6$  // *Chem. Commun.* 2002. N 18. P. 2180–2181.
241. Eich A., Köppe R., Roesky P.W., Feldmann C. Ionic-Liquid-Based Synthesis of the Bromine-Rich Bromidoplatinates  $[NBu_3Me]_2[Pt_2Br_{10}](Br_2)_2$  and  $[NBu_3Me]_2[Pt_2Br_{10}](Br_2)_3$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. N 5. P. 275–279.
242. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chlorobismuthates Trapping Dibromine: Formation of Two-Dimensional Supramolecular Polyhalide Networks with  $Br_2$  Linkers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. N 42. P. 4925–4929.
243. Petzold W. Komplexe Bromverbindungen des Antimons // *Z. Anorg. Allg. Chem.*

1933. N 1. P. 92–102.
244. Lawton S.L., Hoh D.M., Johnson R.C., Knisely A.S. Crystal structure of 4-methylpyridinium nonabromoantimonate(V),  $(4\text{-C}_6\text{H}_7\text{NH})_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_9$  // Inorg. Chem. 1973. N 2. P. 277–283.
245. Lawton S.L., Jacobson R.A. Crystal structure of di-alpha-picolinium nonabromoantimonate(V) // Inorg. Chem. 1968. N 10. P. 2124–2134.
246. Hubbard C.R., Jacobson R.A. Molecular bromine bridging of  $\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Br}_9^{3-}$  anions and the crystal structure of tetraethylammonium nonabromodiantimonate(III)-dibromine // Inorg. Chem. 1972. N 9. P. 2247–2250.
247. Lawton S.L., Jacobson R.A., Frye R.S. Crystal structure of pyridinium tetracosabromoantimon(III)triantimonate(V),  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_6\text{Sb}(\text{III})\text{Sb}(\text{V})_3\text{Br}_{24}$  // Inorg. Chem. 1971. N 4. P. 701–708.
248. Lawton S.L., Jacobson R.A. Crystal structure of quinuclidinium dodecarbromoantimon(III)antimonate(V)-2-dibromine,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH})_4\text{Sb}(\text{III})\text{Sb}(\text{V})\text{Br}_{12.2}\text{Br}_2$  // Inorg. Chem. 1971. N 4. P. 709–712.
249. Lawton S.L., McAfee E.R., Benson J.E., Jacobson R.A. Crystal structure of quinolinium hexabromoantimonate(V) tribromide,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_9$  // Inorg. Chem. 1973. N 12. P. 2939–2944.
250. Hackert M., Jacobson R., Keiderling T. Correction. The Crystal Structure of Tetraethylammonium Hexabromoantimonate(V),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSbBr}_6$  // Inorg. Chem. 1971. N 12. P. 2813–2813.
251. Hackert M., Lawton S.L., Jacobson R.A. // Proc. Iowa Acad. Sci. 1968. P. 97.
252. Niki H., Mahoe R., Okamura K., Yogi M., Terao H. Br NQR relaxation of the mixed-valence compound  $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_{12}$  // Hyperfine Interact. 2007. N 1–3. P. 9–15.
253. Adams C.J., Downs A.J. Features of the coordination chemistry of B-metals—II: Bromoantimonates(V) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. N 6. P. 1829–1840.

254. Donaldson J.D., Thomas M.J.K. A  $^{121}\text{Sb}$  Mössbauer study of the mixed valence compound pyridinium tetracosabromoantimon(III)triantimon(V)ate,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_6\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}_3^{\text{V}}\text{Br}_{24}$  // *Inorg. Nucl. Chem.* 1978. N 2–3. P. 93–95.
255. Clark R.J.H., Trumble W.R. Resonance Raman spectra of some mixed-valence halogeno-compounds of antimony and lead // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976. N 12. P. 1145.
256. de Jesus Filho M.F., Sanchez J.P., Friedt J.M.  $^{121}\text{Sb}$  mössbauer spectroscopy in some mixed-valence antimony hexachlorides // *Phys. Status Solidi.* 1979. N 2. P. 443–446.
257. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bromo- and Polybromoantimonates(V): Structural and Theoretical Studies of Hybrid Halogen-Rich Halometalate Frameworks // *Chem. - A Eur. J.* 2018. N 40. P. 10165–10170.
258. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Samsonenko D.G., Semitut E.Y., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromide complexes of Sb(V): crystal structures and thermal behaviour // *J. Mol. Struct.* 2018. N. 1160. P. 102-106.
259. 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. N 6. P. 1701140.
260. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen bonding-assisted assembly of bromoantimonate( v ) and polybromide-bromoantimonate-based frameworks // *CrystEngComm.* 2019. N 5. P. 850–856.
261. Scaife D.B., Tyrrell H.J. V. 71. Equilibrium constants for the reaction between bromine and bromide ions at 5°, 25°, and 35° in aqueous medium of constant ionic strength and acidity // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 386–392.

262. Ben Rhaiem T., Boughzala H., Driss A. Bis(1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane) di- $\mu$ -chlorido-bis[tetrachloridoantimonate(III)] dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2013. N 6. P. m330–m330.
263. Terao H., Ninomiya S., Hashimoto M., Eda K.  $^{81}\text{Br}$  NQR and crystal structure of 4-bromopyridinium pentabromoantimonate(III); 3c–4e bonding and NQR trans influence // *J. Mol. Struct.* 2010. N 1–3. P. 68–73.
264. Kulicka B., Jakubas R., Pietraszko A., Bator G., Baran J. Crystal structure, thermal, dielectric and vibrational studies of the  $[\text{4-C}_2\text{H}_5\text{PyH}]_4[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]$  crystal // *Solid State Sci.* 2004. N 11. P. 1273–1286.
265. Ishihara H., Dou S., Weiss A. NQR and X-Ray Study of Bis(4-methylpyridinium) Pentabromoantimonate(III),  $(\text{4-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH})_2\text{SbBr}_5$  // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. N 3. P. 637–640.
266. Hursthouse M.B., Malik K.M.A., Bakshi P.K., Bhuiyan A.A., Ehsan M.Q., Haider S.Z. Properties and structural characterization of a complex salt,  $2[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}]\cdot[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]$ , obtained by the reaction of thiamine (vitamin B1) with antimony trichloride // *J. Chem. Crystallogr.* 1996. N 11. P. 739–745.
267. Hrzi C., Samet A., Abid Y., Chaabouni S., Fliyou M., Koumina A. Crystal structure, vibrational and optical properties of a new self-organized material containing iodide anions of bismuth(III),  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{Bi}_2\text{I}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *J. Mol. Struct.* 2011. N 1–3. P. 96–101.
268. Kovalenko E.A., Kochelakov D. V., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Crystal structure of binuclear bismuth complexes  $[\text{H}_2\text{dabco}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{H}_2\text{dabco}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}][\text{BiBr}_6]_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  // *J. Struct. Chem.* 2017. N 3. P. 591–596.
269. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Sadovnikov A.A., Birin K.P., Simonenko N.P., Nguyen H.T., Baranchikov A.E., Kozyukhin S.A. Bis(4-cyano-1-pyridino)pentane halobismuthates. Light-harvesting material with an optical band gap of 1.59 eV // *Mendeleev Commun.* 2017. N 3. P. 271–273.



270. Essid M., Roisnel T., Marouani H. Bis(1-methylpiperazine-1,4-dium) di- $\mu$ -bromido-bis[tetrabromidobismuthate(III)] dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2014. N 6. P. m202–m203.
271. Goforth A.M., Smith M.D., †, LeRoy Peterson J., Loye H.C. Preparation and Characterization of Novel Inorganic–Organic Hybrid Materials Containing Rare, Mixed-Halide Anions of Bismuth(III) // *Inorg. Chem.* 2004. N 43. P. 7042-7049.
272. Peng Y.-H., Sun S.-F., Yang X.-H., Gao T., Li Y., Wang J. Synthesis, structure and properties of hybrid supramolecular compounds based on macrocyclic H-bonding assemblies // *J. Mol. Struct.* 2014. P. 202–208.
273. Attia S., Chaari N., Chaabouni S. Synthesis, Crystal Structure, and Dielectric Properties of (3-Aminopropyl-imidazolium) Pentachlorobismuthate (III)  $[C_6H_{13}N_3]BiCl_5$  // *J. Clust. Sci.* 2015. N 4. P. 1343–1359.
274. 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  $[Ph_4P]_4[Bi_6Br_{22}]$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. N 9. P. 2261.
275. Li H.-H., Wang M., Huang S.-W., Liu J.-B., Lin X., Chen Z.-R. Preparation and Characterization of Two Bismuth(III) Iodide Inorganic/Organic Hybrid Solids // *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 2011. N 10. P. 1351–1357.
276. Chai W.-X., Lin J., Song L., Qin L.-S., Shi H.-S., Guo J.-Y., Shu K.-Y. Three iodometalate organic-inorganic hybrid materials based on methylene blue cation: Syntheses, structures, properties and DFT calculations // *Solid State Sci.* 2012. N 8. P. 1226–1232.
277. Lindsjö M., Fischer A., Kloo L. Anionic diversity in iodobismuthate chemistry // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. N 8. P. 1497–1501.
278. Egger D.A. Intermediate Bands in Zero-Dimensional Antimony Halide Perovskites // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. N 16. P. 4652–4656.

279. Lipka A. Chloroantimonate (III), IV. Darstellung und Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat ( $C_{10}H_8N_2H_2$ )SbCl<sub>5</sub> und der metastabilen Modifikation von 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonat ( $C_{10}H_8N_2H_2$ )SbCl<sub>5</sub> // Z. Naturforsch. B. 1983. P. 1615–1621.
280. Wojtaś M., Jakubas R., Ciunik Z., Medycki W. Structure and phase transitions in [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] and [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>] // J. Solid State Chem. 2004. N 4–5. P. 1575–1584.
281. Jaschinski B., Blachnik R., Reuter H. Ethyldimethylphenylammonium-halogenoantimonate(III) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. N 4. P. 667–672.
282. Wojta M., Bator G., Jakubas R., Zaleski J. Crystal structure, phase transition and ferroelectric properties of the [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9(1-x)</sub>Br<sub>9x</sub>] (TMACBA) mixed crystals // J. Phys. Condens. Matter. 2003. N 33. P. 5765–5781.
283. Chaviara A.T., Tsipis A.C., Cox P.J., Bolos C.A. Synthesis, Structural Characterization, and Density Functional Study of Homo- and Heteropolyhalide Complexes of CuII with Dien and Dpta Ligands: Crystal Structure of [Bis(3-aminopropyl)amine](bromo)(diiodobromo)copper(II) // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. N 17. P. 3491–3502.
284. Johnson M.T., Džolić Z., Cetina M., Wendt O.F., Öhrström L., Rissanen K. Neutral Organometallic Halogen Bond Acceptors: Halogen Bonding in Complexes of PCPPdX (X = Cl, Br, I) with Iodine (I<sub>2</sub>), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene (F4DIBz), and 1,4-Diiodooctafluorobutane (F8DIBu) // Cryst. Growth Des. 2012. N 1. P. 362–368.
285. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements // Inorg. Mater. 2001. N 9. P. 871–885.
286. Janczak J., Idemori Y.M. One-Dimensional Assembling of Diiodo[phthalocyaninato(1-)] Chromate(III) Molecules through Neutral I<sub>2</sub> Molecules. Alternating Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in the Metal–Radical System. Inorg. Chem. 2002, 41, 5059.

287. Almond M.J., Drew M.G., Rice D.A., Salisbury G., Taylor M.J. Adduct formation between  $(\text{Ph}_3\text{SbI})_2\text{O}$  and  $\text{I}_2$  // *J. Organomet. Chem.* 1996. N 2. P. 265–269.
288. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. Addition of tetraethylthiuram disulfide to antimony(III) iodide; synthesis, characterization and biological activity // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. P. 141–150.
289. Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J. Crystal structure determination and vibrational spectra of  $(\text{t-BuNH}_3)_2[\text{TeBr}_6]$  and comparisons with other solids containing  $[\text{TeCl}_6]^{2-}$  or  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  ions // *Polyhedron.* 1995. N 3. P. 401–405.
290. Furukawa Y., Prabhumirashi L.S., Ikeda R., Nakamura D. Phase Transitions in Tetramethylammonium Hexachloroplatinate(IV), -tellurate(IV), and -stannate(IV) as Studied by  $^{35}\text{Cl}$  NQR and Powder X-Ray Diffraction // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982. N 4. P. 995–998.
291. Khodadad P., Viossat B., Toffoli P., Rodier N. Structure cristalline de l'hexachlorotellurate(IV) de bis(pyridinium) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1979. N 12. P. 2896–2899.
292. Sato S., Ishida H., Nagae M., Kashino S., Furukawa Y., Weiss A. Cationic motions and crystal structures of 1,3,5-trimethylpyridinium hexachlorometallates  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)]_2\text{MCl}_6$  (M is Sn and Te) studied by  $^1\text{H}$  NMR and X-ray diffraction // *J. Mol. Struct.* 1998. N 1. P. 39–46.
293. Carmalt C.J., Norman N.C., Farrugia L.J. Octahedral coordination complexes of tellurium tetrachloride // *Polyhedron.* 1995. N 11. P. 1405–1413.
294. 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  $(2\text{-Br-C}_5\text{NH}_5)_2[\text{TeX}_6]$  (X = Cl, Br) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. N 15. P. 2687–2691.
295. Ben Ghazlen M.H., Bats J.W., Bis(trimethylammonium) hexachlorotellurate(IV) //

- Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1982. N 4. P. 1308–1309.
296. Beck J., Hormel A., Koch M. 1,2-Dichalcogenolylium Ions  $(C_3Cl_3E_3)^+$  from Equilibria Involving Dichalcogen Dichlorides  $E_2Cl_2$  (E = S, Se, Te) – Syntheses and Crystal Structures of  $(C_3Cl_3S_2)Cl$ ,  $(C_3Cl_3Se_2)Cl$ , and  $(C_3Cl_3Te_2)_2[Te_2Cl_{10}]$  // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. N 9. P. 2271–2275.
297. Ryan J.N., Xu Z.  $[C_6H_5NH(CH_3)_2]_2Te_2I_{10}$ : Secondary I...I Bonds Build up a 3D Network. Inorg. Chem. 2004. N. 43. P. 4106-4108.
298. Faoro E., de Oliveira G.M., Lang E.S., Pereira C.B. Synthesis and structural features of new aryltellurenyl iodides // J. Organomet. Chem. 2010. N 10–11. P. 1480–1486.
299. Pietikäinen J., Maaninen A., Laitinen R.S., Oilunkaniemi R., Valkonen J. Halogenation of tellurium by  $SO_2Cl_2$ . Formation and crystal structures of  $(H_3O)[Te_3Cl_{13}] \cdot 1/2SO_2$ ,  $[(C_4H_8O)_2H][TeCl_5] \cdot (C_4H_8O)$ ,  $[(Me_2SO)_2H]_2[TeCl_6]$ , and  $[Ni(NCCH_3)_6][Te_2Cl_{10}]$  // Polyhedron. 2002. N 11. P. 1089–1095.
300. Krebs B., Büscher K. Dimere Halogenotellurate(IV): Darstellung und Kristallstruktur von  $[(C_6H_5)_4P]_2Te_2Br_{10}$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. N 1. P. 56–64.
301. Hammerschmidt A., Beckmann I., Läge M., Krebs B. Eine Neue Halogenochalkogen(IV)-Säure:  $[H_3O(Dibromo-benzo-15-Krone-5)]_2[SeBr_6]$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. N 2–3. P. 393–396.
302. Kuhn N., Abu-Rayyan A., Eichele K., Schwarz S., Steimann M. Weak interionic interactions in 2-bromoimidazolium derivatives // Inorg. Chim. Acta. 2004. N 6. P. 1799–1804.
303. Krebs B., Volker P. Darstellung und Eigenschaften trimerer Chlorotellurate (IV). Kristallstruktur von  $(C_6H_5)_3CTe_3Cl_{13}$  // Z. Naturforsch. B. 1979. P. 900.
304. Krebs B., Beckmann I., Bonmann S., Hasche S., Reich O. New Oxonium Halochalcogenates(IV) and -(II) // Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem. 1998. N

1. P. 513–516.
305. Haas A., Pryka M. New Pathways in Tellurium-Chalkogen-Nitrogen Chemistry: Preparations, Structures, and Properties of Telluraheterocycles // Chem. Ber. 1995. N 1. P. 11–22.
306. Drews T., Seppelt K.  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ , Darstellung, Struktur und Reaktivität // Z. Anorg. Allg. Chemie. 1991. N 1. P. 201–207.
307. Favier F., Pascal J.L., Belin C., Tillard-Charbonnel M. A New Pentachlorotellurate(IV): *catena* -Poly[hexakis(acetonitrile)aluminium tris[tetrachlorotellurate(IV)- $\mu$ -chloro] acetonitrile] // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1997. N 9. P. 1234–1236.
308. 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),  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{TeCl}_6]$ , *catena*-poly[(Di- $\mu$ -chlorobis{tetrachlorotellurate(IV)})- $\mu$ -bromine],  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{2n}[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}\cdot\text{Br}_2]_n$  and Di- $\mu$ -chlorobis{tetrachlorotellurat // Acta Chem. Scand. 1996. P. 1095–1101.
309. Hauge S., Marøy K., Persson O., Garcia F., Barré L., Hammerich O., Sjøtofte I., Långström B. Synthesis and Crystal Structures of Phenyltrimethylammonium Salts of Hexabromotellurate(IV),  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{TeBr}_6]$ , and *catena*-poly[(Di- $\mu$ -bromobis{tetrabromotellurate(IV)})- $\mu$ -bromine],  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{2n}[\text{Te}_2\text{Br}_{10}\cdot\text{Br}_2]_n$ . // Acta Chem. Scand. 1998. P. 445–449.
310. Eriksen K., Hauge S., Marøy K. SYNTHESSES AND CRYSTAL STRUCTURES OF Di- $\mu$ -CHLORO-BIS [DITHIOCYANATOSELENATE(II)] AND Di- $\mu$ -BROMO-BIS [DITHIOCYANATOSELENATE(II)] SALTS // Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem. . 2001. N 1. P. 209–221.
311. 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. N 39. P. 5934-5939.
312. 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. N 27. P. 3264–3269.
313. 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. N 17. P. 1926–1930.
314. Qiao Y.-Z., Yue J.-M., Liu X.-C., Niu Y.-Y. Three novel cation-templated metal thiocyanates with 1-2D polypseudorotaxane frameworks // *CrystEngComm*. 2011. N 22. P. 6885.
315. Chang J.-C., Ho W.-Y., Sun I.-W., Chou Y.-K., Hsieh H.-H., Wu T.-Y., Liang S.-S. Synthesis and properties of new ( $\mu$ -oxo)bis[trichloroferrate(III)] dianion salts incorporated with dicationic moiety // *Polyhedron*. 2010. N 15. P. 2976–2984.
316. Chang J.-C., Ho W.-Y., Sun I.-W., Chou Y.-K., Hsieh H.-H., Wu T.-Y. Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions // *Polyhedron*. 2011. N 3. P. 497–507.
317. Ikegami Y., Muramatsu T., Hanaya K. Photosensitive cyclomer formation of 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis(pyridinyl) diradical and its derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. N 15. P. 5782–5787.
318. Huang Y., Cheng T., Li F., Huang C.H., Hou T., Yu A., Zhao X., Xu X. Photophysical Studies on the Mono- and Dichromophoric Hemicyanine Dyes I. Photoelectric Conversion from the Dye Modified ITO Electrodes. // *J. Phys. Chem. B* 2002. N 106. P. 10020-10030.
319. Baldwin J.E., Bischoff L., Claridge T.D.W., Heupel F.A., Spring D.R., Whitehead R.C. An approach to the manzamine alkaloids modelled on a biogenetic theory //

- Tetrahedron. 1997. N 6. P. 2271–2290.
320. Seeman J.I., Galzerano R., Curtis K., Schug J.C., Viers J.W. Correlation of nonadditive kinetic effects with MINDO/3-derived molecular geometries // J. Am. Chem. Soc. 1981. N 19. P. 5982–5984.
321. Gurina G.I., Evtushenko V.D., Kobayakov A.Y., Koshkin V.M. Intercalation and photolysis of  $PbI_2$  crystals // Theor. Exp. Chem. 1986. N 6. P. 718–719.

## Благодарности

Помимо соавторов опубликованных работ, автор выражает особую благодарность:

- Максиму Наильевичу Соколову (ИНХ СО РАН) – Учителю и гуру, без которого эта работа никогда бы не была сделана,
- Владимиру Петровичу Федину (ИНХ СО РАН) – за создание поистине тепличных условий для экспериментальной работы (и особенно за предоставление доступа к монокристалльному дифрактометру!)
- Родным, близким, друзьям – за моральную поддержку, теплоту, терпение и периодические напоминания о том, что диссертация сама себя не напишет. Если вы это читаете и вы не являетесь оппонентом либо членом диссертационного совета, значит, скорее всего, речь о вас :)
- Российскому Научному Фонду (РНФ) – за финансовую поддержку исследований,
- Ряду музыкальных исполнителей, а особенно Armin van Buuren, ATB, Above&Beyond, Aly&Fila, Cosmic Gate, Marcus Schulz, David Guetta, Jean-Michel Jarre, Scooter, Genesis, Queen, Manowar, AC/DC и Rammstein – за звуковое сопровождение при написании текста работы.

**СПАСИБО!**