

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2019

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

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
заведующий кафедрой физической органической химии
Кукушкин Вадим Юрьевич
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

доктор химических наук, профессор РАН
профессор кафедры физической химии
Лысенко Константин Александрович
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова»

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник
Торубаев Юрий Валентинович
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Ведущая организация:

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится «02» октября 2019 года в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «20» июня 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Галогенидные комплексы (галогенометаллаты, ГМ) относятся к классическим объектам координационной химии. В последние годы данная область переживает всплеск интереса, что во многом обусловлено открытием возможности использования иодидных комплексов Pb(II) в качестве светопоглощающих компонентов солнечных батарей (т.н. “Perovskite-type solar cells”). Несмотря на то, что КПД фотовольтаических устройств на основе иодоплюмбатов приближается к 25%, серьезной проблемой остается их невысокая стабильность в силу фотодеградации. В связи с этим, актуальной задачей является изучение фотовольтаических свойств иных галогенометаллатов – Bi(III), Sn(II), Ge(IV) и др.

Считается, что, в отличие от многих других классов неорганических соединений, ГМ не образуют крупные полиядерные устойчивые «строительные блоки»: в растворах присутствуют моноядерные фрагменты $\{MX_a\}^n$, вовлеченные в быстрые процессы лигандного обмена. Конденсация $\{MX_a\}^n$, ведущая к образованию полиядерных анионов, протекает только при образовании твердой фазы. Ключевым фактором, определяющим состав и строение продукта, является природа катиона, участвующего в синтезе. В ряде случаев отмечалось также влияние используемого растворителя, однако на момент начала данной работы закономерности, позволяющие связать условия проведения синтеза с составом и строением образующихся продуктов, найдены не были, что делает направленный синтез галогенометаллатов с заданной структурой и составом невозможным.

Таким образом, можно говорить о существовании комплекса взаимосвязанных нерешенных фундаментальных проблем. Для их решения требуется нахождение корреляций между: 1) условиями синтеза галогенометаллатных комплексов, в частности, природой используемого катиона, и строением образующегося аниона, 2) структурой соединений данного класса и их физико-химическими свойствами (в первую очередь, оптическими).

Другая проблема, решению которой посвящена данная работа – изучение супрамолекулярных производных ГМ, содержащих в структуре полигалогенидные фрагменты, связанные с комплексными анионами т.н. галогенной связью. Несмотря на то, что некоторые подобные соединения (в частности, комплексы Pt, Cu, Zn) были описаны ранее, данный класс веществ не изучался систематически: не были разработаны общие синтетические подходы и, как правило, отсутствовали спектральные данные, а природа контактов галоген...галоген не изучалась теоретическими методами. Незученным оставался вопрос о том, от чего зависит образование полигалогенид-галогенометаллатов либо отсутствие такового при тех или иных условиях, а также о том, что определяет крайне изменчивую геометрию таких

супрамолекулярных ассоциатов. Все это позволяет утверждать, что данная область, будучи тесно связанной с химией ГМ, достойна отдельного исследования, что имеет как фундаментальное значение для неорганической химии в целом, так и может 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 Vi) 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. 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 $\langle [\text{MX}_6]^{n-} + \text{HX} + \text{cationX}_a + \text{дигалоген} \rangle$, где $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi(III)}, \text{Te(IV)}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, дигалоген = Br_2, 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 $\text{X} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с использованием теоретических методов;

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

Объекты исследования: галогенидные (за исключением фторидных) комплексы Sb, Bi и 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 Bi(III) (12 соедине-

ний, 6 структурных типов), а также значительно расширен ряд полигалогенид-бромотеллуридов(IV) (13 комплексов, 3 структурных типа). Систематически изучены реакции типа “[SbBr₆]ⁿ⁻ + Br₂ + CationBr” (cation = органический катион). Показано, что в большинстве случаев продуктами являются бромантимонаты(V), нередко образующие полибромид-бромантимонаты(V) различного состава и строения (соотношение Br/Sb может достигать 11). Получено и охарактеризовано более 100 новых галогенидных комплексов Bi(III), Sb(V) и 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 ширины запрещенной зоны 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 галогенвисмутатов(III), принадлежащих к новым структурным типам;
- 2) закономерности, описывающие взаимосвязь между условиями синтеза галогенвисмутатов(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-галогенвисмутатов(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, 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 использованы 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 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 к.х.н. П.А. Абрамовым, к.х.н. Д.Г. Самсоненко и к.х.н. А.И. Смоленцевым, измерение спектров люминесценции – в соавторстве с к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой и к.ф.-м.н. О.В. Антоновой, рентенофазовый анализ – с И.В. Корольковым, измерение спектров диффузного отражения и изучение термохромных свойств – с к.ф.-м.н. В.Р. Шаяповым и И.В. Юшиной, термогравиметрический анализ – с к.х.н. Е.Ю. Семитутом и к.х.н. П.Е. Плюсниним. Квантово-химические расчеты проводились д.ф.-м.н. С.Г. Козловой и к.х.н. А.С. Новиковым (Институт химии СПбГУ); интерпретация данных проводилась совместно с автором. Эксперименты по созданию фотовольтаических устройств, а также изучение фотохромных свойств проводились коллективом под руководством профессора П.А. Трошина (ИПХФ РАН / Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)).

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Апробация работы. Материалы работы 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), 42nd 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), 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Сендай, 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 рецензируемых российских и 31 – международных рецензируемых журналах (все издания индексируются Scopus и Web of Science).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 256 страницах, содержит 114 рисунков, 35 таблиц и 321 литературную ссылку. Работа состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы (краткий комментарий), обсуждение результатов, заключение, выводы, экспериментальная часть, список литературы.

Диссертационная работа выполнялась в рамках планов НИР ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов Российского научного фонда (№№ 14-23-00013 и 18-73-10040).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности работы и выбор объектов исследования. В данном разделе сформулирована цель и задачи работы, а также научная новизна.

Первая глава представляет собой краткую историческую справку о структурной химии галогенометаллатов 15 и 16 групп, а также полигалогенид-галогенометаллатов. Отмечается, что автором были написаны и опубликованы подробные обзоры в рецензируемых журналах, посвященные данным темам и освещающие современное положение дел (см. список литературы), в силу чего развернутый литературный обзор не был включен в состав диссертации.

Вторая глава (обсуждение результатов) содержит описание полученных автором экспериментальных данных о химии, строении и свойствах галогенометаллатов и их полигалогенидных производных и их детальное обсуждение. Данная глава состоит из двух разделов, каждый из которых включает в себя несколько подразделов. Ниже перечислено краткое содержание каждого из них в порядке появления в тексте работы.

Галогенометаллаты Хлоро- и бромовисмутаты(III)

Ключевой проблемой в химии ГМ 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. Очевидно, что в процессе синтеза возникает 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. Проведенный анализ литературы показал, что каждый из них может быть важным, однако наиболее существенное влияние оказывает природа используемого катиона. Учет одновременно *всех* факторов делает поиск корреляций между условиями реакций и их результатами трудноосуществимым, если не невозможным («комбинаторный взрыв»). Соответственно, логично предположить, что возможное решение данной задачи – сбор исходных данных при условиях, когда значительно меняется лишь один из параметров. В качестве «стандартных условий» нами была выбрана следующая схема синтеза:



где НХ – водные растворы галогенводородных кислот с концентрацией 2М. Данная схема проста, весьма удобна (НХ выступает одновременно в качестве растворителя и источника галогенид-лиганда) и потому применяется достаточно часто, 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).

Наибольшее число экспериментов было проведено с катионами – производными пиридина, что связано доступностью замещенных пиридинов

и легкостью их модифицирования (N-алкилирование), позволяющего получать серии структурно схожих катионов и почти «пошагово» отслеживать, как незначительные изменения строения катиона влияют на структуру образующегося ГВ-аниона. В рамках работы было получено 15 новых хлоро- (ХВ) и 33 бромовисмутатных (БВ) комплексов, охарактеризованных РСА.

Анализ полученных данных позволил установить следующее. Для ХВ весьма характерно образование кристаллогидратов (32% от изученных структур), а также дискретных комплексов с ядерностью выше 2. Для БВ наиболее типичными продуктами являются соединения, содержащие анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$, а также $\{[\text{BiBr}_4]_n\}^n$ (Рис. 1).

Анализ расширенного массива данных позволил установить некоторые корреляции. Из 83 комплексов, содержащих биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ (X = Cl, Br, I), 33 (39,8%) выделены в виде кристаллогидратов. Для соединений с анионами $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ ситуация отличается: из 75 структур лишь в 3 (4%) присутствует кристаллизационная H_2O .

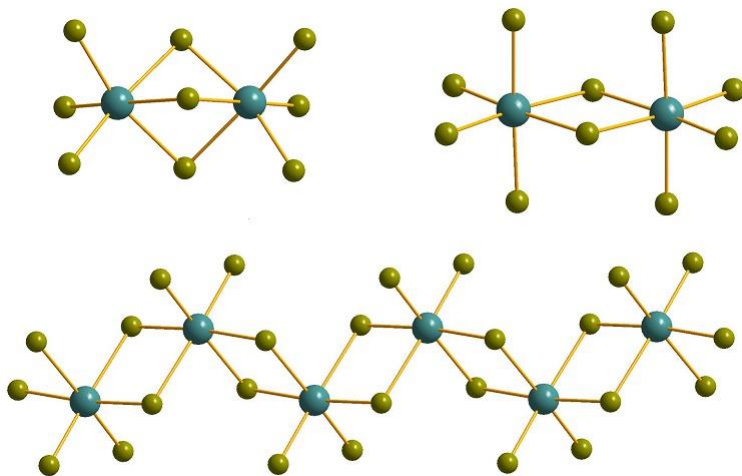


Рис. 1. Строение анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ (вверху слева), $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ (вверху справа) и $\{[\text{BiBr}_4]\}^-$ (внизу)

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 $\text{EH}\cdots\text{X}$ (E = N, реже C, X = Cl, Br, 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, мож-

но предположить, что 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 H_2O оказываются вовлечены в систему водородных связей с участием как катионов ($\text{NH}\cdots\text{O}$), так и анионов ($\text{X}\cdots\text{HOH}$).

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 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 на данном этапе видится проблематичным.

Анализ кристаллических структур методом поверхностей Хиршфелда (HSA) часто встречается в литературе, посвященной галогенометаллатам. Мы предположили, что изучение данных HSA для больших выборок ГВ может привести к нахождению дополнительных корреляций; с этой целью HSA был выполнен для 26 кристаллических структур БВ. Полученные данные свидетельствует о том, что во всех случаях доминирующими являются контакты $\text{H}\cdots\text{Br}$, однако диапазоны, в которых варьируются вклады различных контактов, пересекаются для различных структурных типов. Таким образом, достоверных отличий между данными HSA для разных структурных типов, которые имели бы общий характер, обнаружить не удается.

Иодовисмутаты(III)

При анализе структурных данных галогенометаллатов, представленных в КБСД, 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/Bi . Данные факты, 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 галогеноводородных 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, диметилформамид (ДМФА), реже – диметилсульфоксид, хлористый метилен, хлороформ):



Данная часть работы в большей степени ориентировалась на получение соединений, пригодных для использования в качестве компонентов солнечных батарей. В силу этого нами было принято решение следовать схеме (2) с использованием в качестве растворителей ацетонитрила и ДМФА и изучением влияния соотношения реагентов на состав продуктов. В общей сложности было получено 22 иодовисмутата(III). При использовании в качестве прекурсоров иодидов 1-MePy^+ либо 1-EtPy^+ были получены одномерные полимеры типа $\beta\text{-}\{[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$ (см. ниже) либо дискретные биядерные комплексы с анионами $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, соответственно. Строение и состав продуктов в данном случае зависят от соотношения реагентов; детальное изучение данных реакций привело к результатам, приведенным в Таблице 1 (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.

Т а б л и ц а 1

**Продукты реакции BiI_3 и 1-RPyI ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)
при разных соотношениях реагентов**

| BiI_3 | 1-RPyI | Результат |
|----------------|-----------------|--|
| 3 | 1 | чистая фаза $\text{cat}\{[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]\}$ |
| 2 | 1 | чистая фаза $\text{cat}\{[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]\}$ |
| 1 | 1 | Неидентифицированные продукты |
| 1 | 2 | Фаза $\text{cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ и неидентифицированные продукты |
| 1 | 3 | Чистая фаза $\text{cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ |
| 2 | 3 | Чистая фаза $\text{cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ |

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, причем в случае ряда катионов попытки получе-

ния соединений с более конденсированными анионами путем снижения соотношения CationI/BiI₃ оказались безуспешными.

Основываясь на приведенных выше данных, можно отметить следующее. При проведении синтезов 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 CationI/BiI₃ соответствует большему соотношению I/Bi в продукте. Вместе с тем, хотя некоторым соотношениям CationI/BiI₃ теоретически соответствуют анионы, существование которых подтверждается литературными данными (1:2 = Cation₂{[Bi₄I₄]}, 2:1 = Cation₄{[Bi₂I₁₀] и т.д.), образование таких соединений не наблюдается. Для высоких соотношений CationI/BiI₃ типичными продуктами являются биядерные комплексы с анионом [Bi₂I₉]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 X/Bi, однако данный принцип работает не во всех случаях. Как и для хлор- и бромовисмутатов, получаемых в растворах галогеноводородных кислот, каждая система CationX_n/BiX₃ требует отдельного изучения. Общие закономерности, описывающие их поведение, не могут быть найдены эмпирическими методами.

Новые структурные типы галогеновисмутатов(III) (ГВ)

К моменту окончания данной работы был известен 41 структурный тип галогеновисмутат(III)-анионов. Пять из них были впервые описаны нами; два из них являются дискретными (тетра- и октаядерные), три – полимерными (2 одномерных и 1 двухмерный).

Охарактеризованный ранее [α-Bi₄X₁₈]⁶⁻, X = Cl, Br) может быть представлен как результат димеризации двух фрагментов {Bi₂X₁₀} за счет обобществления двух изначально терминальных галогенидных лигандов, в результате чего атомы Bi образуют прямоугольник (Рис. 2, *слева*). Используя бромидную соль катиона (3,5-MePyC₂)²⁺ (1,1'-(этан-1,2-диил)бис(3,5-диметилпиридиний)), нами был выделен комплекс (3,5-MePyC₂)₃[β-Bi₄Br₁₈] (Рис. 2, *справа*). Фактически структура аниона [β-Bi₄Br₁₈]³⁻ представляет собой фрагмент цепочечного полимера {[BiBr₄]}⁻, состоящий из четырех звеньев. Длины связей Bi-Br_{term} составляют 2.706-2.871 Å, Bi-μ₂-Br – 2.831-3.096 Å.

Анион [β-Bi₈I₂₈]⁴⁻ выделен в виде тетрабутиламмонийной соли. Ранее был описан иной изомер, соответствующий формуле [Bi₈X₂₈]⁴⁻ (все известные комплексы являются иодовисмутатами). Его строение представлено на

рис. 3 (слева); атомы Вi выстроены в 2 параллельные линии (4 + 4), соединяясь μ_2 - и μ_3 -мостиковыми иодидными лигандами. В случае бета-изомера атомы две группировки $\{Bi_4\}$ сдвинуты друг относительно друга таким образом, что атомы Вi выстроены в зигзагообразные линии (Рис. 3, справа). Расстояния Bi-I в $[\beta-Bi_8I_{28}]^{4-}$ типичны для иодовисмутатов: $Bi-I_{term} = 2.834-2.880 \text{ \AA}$, $Bi-\mu_2-I = 2.920-3.427 \text{ \AA}$, $Bi-\mu_3-I = 3.029-3.401 \text{ \AA}$. В обоих изомерах все атомы Вi лежат в одной плоскости.

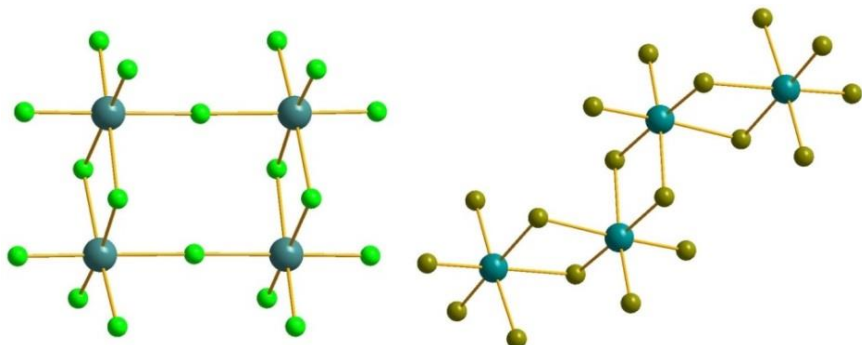


Рис. 2. Строение $[\alpha-Bi_4X_{18}]^{6-}$ (слева) и $[\beta-Bi_4X_{18}]^{6-}$ (справа)

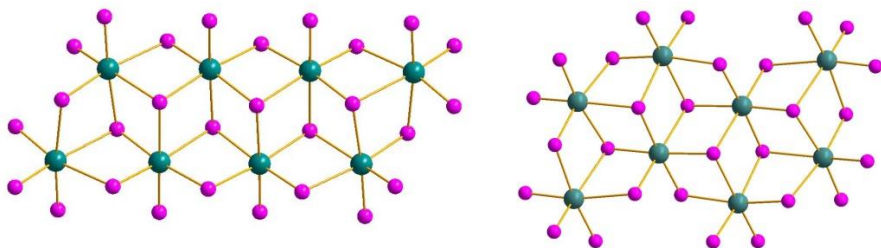


Рис. 3. Строение $[\alpha-Bi_8I_{28}]^{4-}$ (слева) и $[\beta-Bi_8I_{28}]^{4-}$ (справа)

Распространенной разновидностью одномерных ГВ являются *катена-анионы* $\{[BiX_5]_n\}^{2n-}$, в которых связывание октаэдров $\{BiX_6\}$ происходит за счет двух общих вершин (μ_2 -мостиковых галогенидных лигандов). При этом возможно образование различных мотивов, три из которых были представлены ранее. Анион, представляющий ранее неизвестный четвертый изомер $\{[BiX_5]_n\}^{2n-}$, был выделен нами в составе комплекса, содержащего также мооядерные $[BiBr_6]^{3-}$. В данном случае связывание осуществляется за счет 1 аксиального и 1 экваториального бромидных лигандов; фрагменты $\{BiBr_6\}$ образуют спиралевидную цепь с шагом $\approx 10 \text{ \AA}$ (Рис. 4).

Ранее (2015г.) *Heine et al.* был описан комплекс, содержащий анион $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$. Структура данного ГВ является родственной описанным ранее $[\{\text{Bi}_4\text{I}_{14}\}_n]^{2n-}$, которые 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. 5).

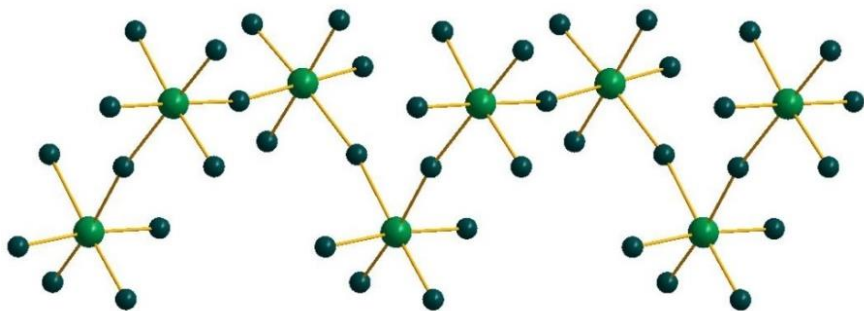


Рис. 4. Полимерный анион $\delta\text{-}[\{\text{BiX}_5\}_n]^{2n-}$

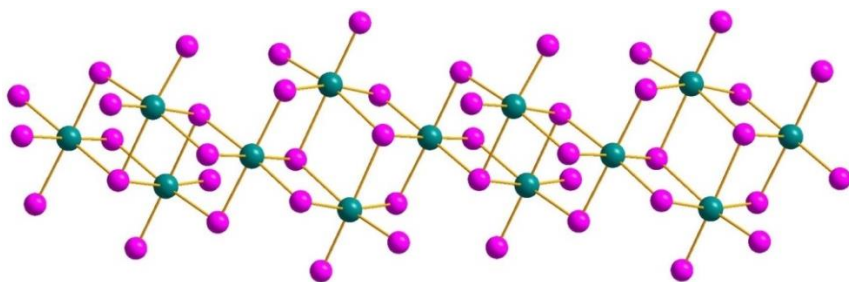


Рис. 5. Строение иодовисмутат-аниона $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$

Нами были получены два комплекса, 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: тетраядерные 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. 6). В результате в структуре присутствует 2 типа атомов Bi с различным координационным окружением (2 терминальных, 2 μ_2 -, 2 μ_3 -

либо 4 μ_2 и 2 μ_2 -йодидных лиганда, соответственно). Длины связей в $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$ схожи с таковыми для альфа-изомера.

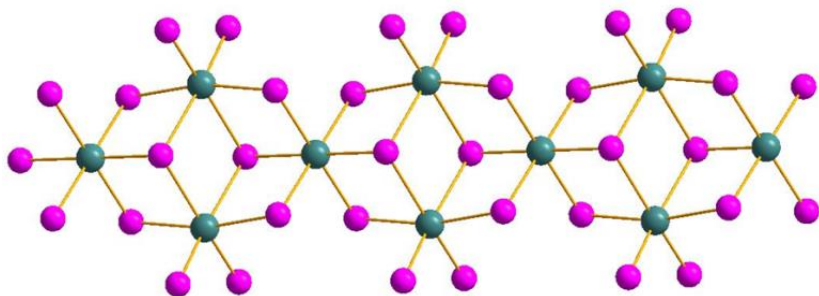


Рис. 6. Строение $\{\beta\text{-}[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]_n\}^{n-}$

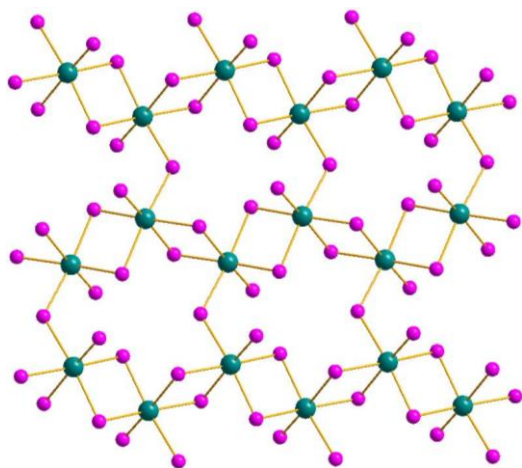


Рис. 7. Строение $\{[\text{Bi}_2\text{I}_7]_n\}^{n-}$

В отличие от галогеноплюмбатов(II), ГВ в целом в меньшей степени склонны к образованию полимерных анионов и, как правило, обладают меньшей размерностью: известно более 10 типов одномерных ГВ и лишь одно соединение, в котором ГВ образует двухмерную слоистую структуру; трехмерные ГВ неизвестны. Второе соединение подобного рода получено нами.

Его строение может быть описано следующим образом: параллельные цепочки $\{[\text{BiI}_4]_n\}^{n-}$ соединяются между собой благодаря обобществлению терминальных йодидных лигандов (по 1 на каждый $\{\text{BiI}_4\}$), которые становятся μ_2 -мостиковыми (Рис. 7). При этом наблюдается характерное для $\mu_x\text{-I}$ удлинение соответствующих связей Bi-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 $\text{Bi-I}_{\text{term}}$, соответственно).

Оптические свойства галогенвисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридинами

При получении серии ГВ с катионами пиридиниевого типа обнаружено, что при использовании 2-бромпиридина образуется полимерный комплекс $\{(2\text{-BrPy})_2\text{H}\}\{[\text{BiBr}_4]\}$ (**D1**), обладающий характерной для бромовисмутатов(III) бледно-желтой окраской. Изучение структурных данных выявило две необычные особенности: 1) вопреки ожиданиям, катионная часть состояла не из 2-BrPyH^+ , а из димеров $\{(2\text{BrPy})_2\text{H}\}^+$, 2) расстояния между терминальными бромидными лигандами аниона и атомами Вг катиона оказались несколько короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.613-3.648 vs 3.66 Å) (Рис. 8).

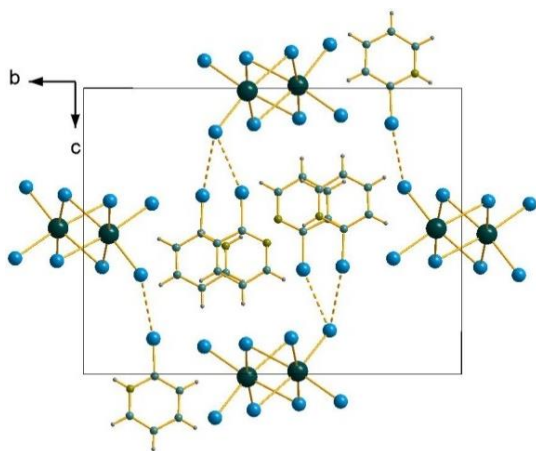


Рис. 8. Фрагмент кристаллической упаковки в структуре $\{(2\text{-BrPy})_2\text{H}\}\{[\text{BiBr}_4]\}$. Контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ показаны пунктиром

При отделении осадка от маточного раствора на стеклянном фильтре и его высушивании происходит изменение цвета с бледно-желтой на темно-вишневую. 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.

При наблюдении за упариванием маточного раствора мы заметили, что вишнево-красные кристаллы растут непосредственно на поверхности твердой фазы **D1** в момент, когда растворитель удален практически полностью, но образец еще остается влажным. Согласно данным РСА, данные кристаллы представляют собой комплекс $(2\text{-BrPyH})_2\{[\text{BiBr}_5]\}$ (**D2**), содержащий линейные цепочки $\{[\text{BiBr}_5]_n\}^n$. Исходя из общих знаний о химии ГВ, 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, Рис. 9). Мы предположили, что именно это является ответ-

ственным за изменение окраски. Для проверки данной гипотезы электронная структура **D1** и **D2** была изучена теоретическими методами (DFT-расчеты и топологический анализ распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера). В результате было установлено, что энергии взаимодействий $\text{Br}\cdots\text{Br}$, в зависимости от метода оценки, составляют 1.6 либо 1.4 и 2.5 и 2.4 ккал/моль, соответственно, т.е. различие составляет в среднем 1 ккал/моль. В обоих случаях данные взаимодействия носят исключительно нековалентный характер. Вид экспериментально полученного спектра UV-Vis в целом согласуется с теоретическим, что является дополнительным подтверждением выдвинутой гипотезы. Согласно данным расчетов, взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в **D2** обуславливают появление переноса заряда с аниона на катион ($\text{HP}(\text{Br}_{\text{term}}) \rightarrow \sigma^*(\text{Br}-\text{C})$).

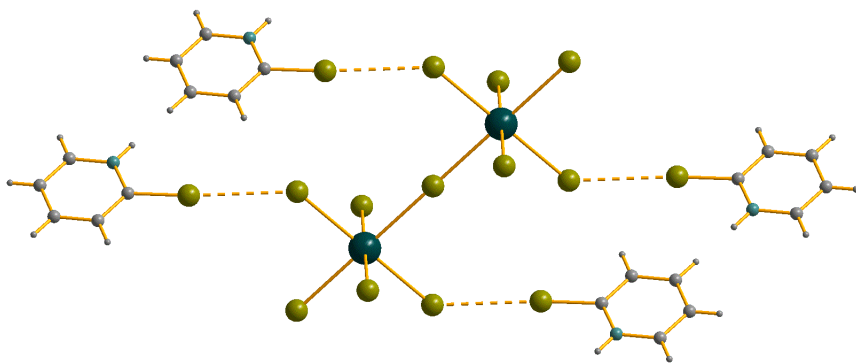


Рис. 9. Фрагмент кристаллической упаковки в структуре $(2\text{-BrPyH})_2\{[\text{BiBr}_5]\}$.
Контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ показаны пунктиром

Полученный результат позволил предположить, что подобные эффекты могут возникать: 1) не только в бром-, но и в хлорвисмутатных комплексах (в этом случае изменение окраски должно быть более заметным, т.к. ХВ(III) в отсутствие хромофоров в катионной части бесцветны), 2) в соединениях, содержащих иные катионы на основе галогенированных пиридинов. В соответствии с этим, нами был проведен скрининг реакций $[\text{BiX}_6]^{3-}$ в HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с 2-, 3- и 4-бромпиридинами; результаты представлены в табл. 2. Во всех случаях в кристаллических структурах D3-D11 присутствуют контакты $\text{X}\cdots\text{Br}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), энергии которых лежат в диапазоне 1.3-3.6 ккал/моль. При этом корреляции между наличием либо 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. Аналогичные наблюдения сделаны

нами при сопоставлении энергий подобных контактов в структурах опубликованных ранее родственных (*Fuhr et al.*, 2016) бром- и иодоплюмбатов с их оптическими свойствами.

Исходя из вышесказанного, можно отметить следующее: 1) образование контактов галоген...галоген, которые могут быть характеризованы как галогенная связь, типично для ГВ с катионами – галогензамещенными производными пиридиния. 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. Можно предположить, что таким фактором являются водородные связи, энергии которых могут быть сопоставимы или даже превышать таковые для галогенных связей.

Т а б л и ц а 2

Галогеновисмутатные комплексы с катионами – галогенированными производными пиридиния

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

Термохромные свойства иодовисмутатов(III) и бромтеллуратов(IV)

Способность иодовисмутатов к обратимому изменению окраски при охлаждении/нагревании отмечалась ранее в нескольких работах. Можно выделить следующие подходы к обсуждению данного явления: 1) Констатация факта без детальной дискуссии («...цвет изменяется с темно-красного при

20°C до оранжевого при -123°C»); 2) Попытки связать термически индуцированные изменения геометрических параметров анионов), найденные с помощью РСА, с изменениями электронной структуры, что, в свою очередь, влияет на оптические свойства; 3) Гипотеза о влиянии катионов (перенос заряда с ГМ-анионов на ароматические катионы при низких температурах). С методологической точки зрения все опубликованные ранее работы отличаются двумя существенными недостатками. Во-первых, изучение оптических свойств (измерение спектров диффузного отражения) проводилось, как правило, не более чем при двух значениях температур (как правило, комнатной и 150-155К), 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 Vi(III) , как отмечалось выше, характерно разнообразие структурных типов ГВ-анионов, и логично предположить, что различия в строении должны сказываться 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. Была выбрана серия из 20 новых иодовисмутатов(III) – представителей различных структурных типов, а также 16 мооядерных бромотеллуридов(IV) ($\text{cat}_2[\text{TeBr}_6]$), для которых были измерены спектры диффузного отражения в широком интервале температур (не менее 20 значений). В результате было установлено следующее. При комнатной температуре значения ширины запрещенной зоны, рассчитанных по спектральным данным, составляют 1,70-2,13 и 2,08-2,19 эВ для иодовисмутатов и бромотеллуридов, соответственно; при этом для первых ключевым фактором, определяющим ШЗЗ, является соотношение I/Vi в анионе, но не его структурный тип. При понижении температуры во всех случаях наблюдается смещение края поглощения в сторону меньших длин волн (т.к. «синий сдвиг»), что свидетельствует об увеличении ШЗЗ (Рис. 10).

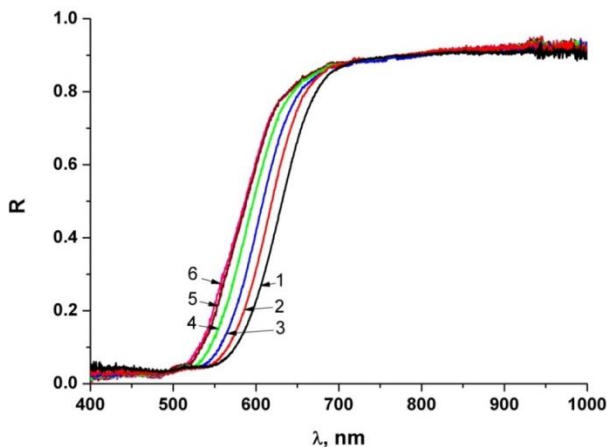


Рис. 10. Спектры диффузного отражения $(1\text{-MeDMAP})_2\{[\text{Bi}_4\text{I}_4]\}$ при 22 (1), -14 (2), -52 (3), -100 (4), -146 (5) и -176°C (6)

В большинстве случаев наблюдается линейная зависимость ШЗЗ от температуры, однако для иодовисмутатов в некоторых случаях она реализуется во всем исследованном интервале, а в некоторых – до определенных значений T , после чего наблюдается выход на плато ШЗЗ, т.е. отсутствие изменений при дальнейшем охлаждении, причем данный эффект наблюдается, как правило, для соединений с меньшей ШЗЗ. Влияние природы катиона на характер термохромизма изученной серии образцов не обнаруживается. Температурные коэффициенты изменения ШЗЗ составляют $-1.6 \dots -1.1$ и $-1.6 \dots -1.0$ мЭв/°С для иодовисмутатов и бромтеллуратов, соответственно.

Полигалогенид-галогенометаллаты Полибромид-бромовисмутаты(III)

Следует отметить, что получение нами первого представителя этого класса соединений было счастливой случайностью, предопределившей дальнейшие работы в данном направлении. Целью изначального эксперимента была характеристика бромовисмутатного комплекса, образующегося в присутствии 1-MePy^+ . В результате был получен одномерный полимерный бромовисмутат $(1\text{-MePy})\{[\text{BiBr}_4]\}$. После отбора части вещества для идентификации образец, состоящий из осадка $(1\text{-MePy})\{[\text{BiBr}_4]\}$ и маточного раствора (2М HBr), был оставлен на свету. По истечении нескольких недель изначальное бесцветный раствор приобрел светло-оранжевую окраску и запах, характерный для Br_2 , что позволило предположить частичное фотоиндуцированное окисление HBr в присутствии 1-MePy^+ .

Одновременно с этим, бледно-желтые кристаллы $(1\text{-MePy})\{[\text{BiBr}_4]\}$ изменили цвет и форму, превратившись в темно-оранжевые, хорошо огра-

ненные призматические кристаллы, пригодные для РСА. В структуре вновь полученного соединения $(1\text{-MePy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$ (**F1**) присутствуют биядерные анионные фрагменты $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$. 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 (Рис. 11). 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) и позволяет предположить образование галогенной связи $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Связь Br-Br в $\{\text{Br}_2\}$ несколько удлинена в сравнении с таковой в кристаллическом Br_2 (2.341 Å и 2.27 Å, соответственно).

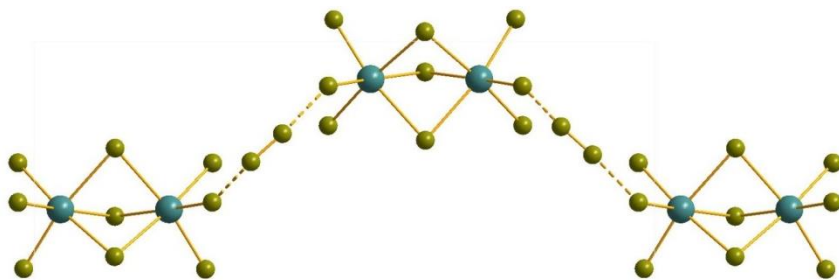


Рис. 11. Строение полимерного аниона $\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}_n^{3n-}$.
Здесь и далее взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$ показаны пунктиром

Исходя из полученных данных, нами были сделаны следующие предположения:

- данный пример, вероятно, не является уникальным – аналогичные по своей природе соединения могут быть получены для 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 Br_2 в растворе химическими, в частности, фотохимическими методами – раствор готового Br_2 в HBr может быть использован в качестве реагента.

Основываясь на этом, нами была разработана общая схема эксперимента:



где cation = органический катион. Основная часть опытов проводилась с использованием производных пиридина, хинолина, изохинолина и алки-

ламмонийных солей. Для каждого из катионов проводилась серия экспериментов с варьированием нескольких параметров (концентрации и соотношения реагентов и объемы растворителей).

В случае cation = PyH^+ , 4-MePyH^+ и TEA^+ (**F2-F4**) получены соединения с общей формулой $(\text{cation})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)\}$, строение полибромид-анионной части которых аналогично описанному выше для **F1** и может быть отнесено к *туня I* (по порядку получения). 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.

Образующийся в случае cation = 1-EtPy^+ комплекс $(1\text{-EtPy})_3\{[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{Br}_2)_2\}$ (**F5**) является пока единственным представителем структурного *туня 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 μ_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. 12).

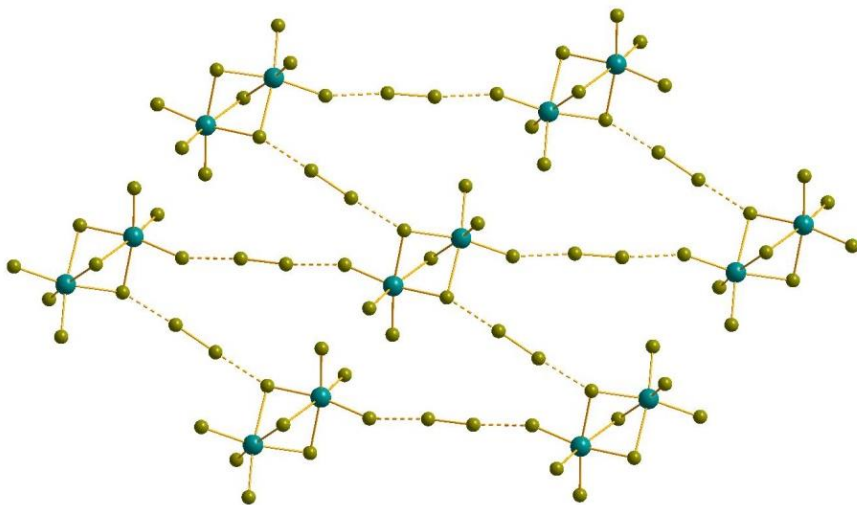


Рис. 12. Строение анион-полибромидной структуры типа II

В случаях $\text{cation} = \text{H}_2\text{bpe}^{2+}$ (**F6**), $\text{H}_2\text{bpp}^{2+}$ (**F7**) и 3-ClPyH^+ (**F8**) образуются комплексы *mina III*. В структуре данных комплексов присутствуют одномерные зигзагообразные цепочечные бромовисмутат-анионы $\{[\text{BiBr}_5]_n\}^{2n-}$, соединенные фрагментами $\{\text{Br}_2\}$ через терминальные бромидные лиганды в двухмерные слои.

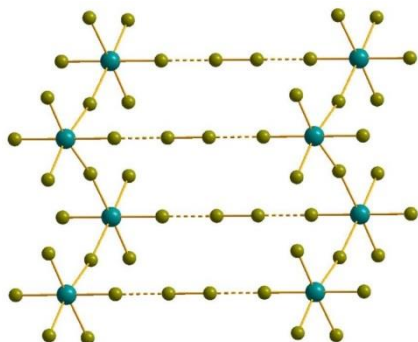


Рис. 13. Строение анион-полибромидной структуры типа III

Фрагмент $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_2 \cdots \text{Br}_{\text{term}}$ может иметь несколько различное строение. Так, в **F6** расстояния $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ составляют 3.069 Å, а угол $\text{Br}_{\text{term}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2}$ лишь незначительно отличается от развернутого (179.0°), в то время как в **F7** эти параметры равны 3.087-3.232 Å и $162.2\text{-}166.9^\circ$, соответственно. В случае **F8** отличия еще более значимы: расстояния $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ увеличены до 3.330 Å, угол $\text{Br}_{\text{term}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2}$ сжат до 155.6° ; фрагмент $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_2 \cdots \text{Br}_{\text{term}}$ имеет форму равнобедренной трапеции.

Таким образом, можно говорить о возможности большего или меньшего искажения структуры, которому сопутствует незначительное изменение длины связи Br-Br (2.355, 2.328 и 2.319 Å, соответственно).

Структурный *min IV*, найденный в $(\text{C}_4\text{Py})_2\{[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)](\text{Br}_3)(\text{Br}_2)\}$ (**F9**), весьма необычен с точки зрения химии ГВ; он же является наиболее «богатым» бромом – соотношение между формальными фрагментами $\{\text{Br}_2\}$ и Bi в данном случае достигает 3. В структуре присутствуют моноядерные комплексные анионы, в которых координационная сфера Bi(III) состоит из 5 бромидных (Bi-Br = 2.751-2.865 Å) и одного трибромидного лиганда. Связь Bi- Br_{Br_3} удлинена (3.022 Å); фрагмент Br_3^- является асимметричным (Br-Br = 2.419 и 2.749 Å), что позволяет предположить наличие сравнительного слабого ковалентного связывания. Каждый из трибромидных лигандов взаимодействует с терминальным атомом Br другого фрагмента $\{\text{Br}_3\}^-$ (Br-Br = 2.486-2.618 Å, $\text{Br} \cdots \text{Br} = 3.284$ Å), который имеет контакты также с $\{\text{Br}_2\}$ (Br-Br = 2.360 Å, $\text{Br} \cdots \text{Br} = 3.078$ Å). В свою очередь, данный фрагмент $\{\text{Br}_2\}$ взаимодействует с бромидным лигандом соседнего $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$ (3.362 Å). Таким образом, совокупность контактов $\text{Br} \cdots \text{Br}$ ведет к образованию одномерной структуры (Рис. 14, слева). Ее 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° в пределах погрешности.

Другим необычным фактом является то, что угол Bi-Br-Br во фрагменте $\{\text{Bi}(\text{Br}_3)\}$ (152.10°) сильно отличается от почти прямого, характерного для подобных триодидных- и трибромидных гетеролептических комплексов.

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 нековалентные контакты между анионами $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$ (рис. 14, справа). Расстояния Bi-Br_{term} лежат в диапазоне 2.693-2.965 Å, при этом наиболее короткая связь соответствует лиганду, находящемуся в *транс*-положении к $\{\text{Br}_3\}^-$. Расстояние Bi-Br_{Br3} несколько больше (3.068 Å); как и в **F9**, трибромидный фрагмент асимметричен, хотя различие длин связей Br-Br выражено в меньшей степени (2.431 и 2.641 Å). В отличие от **F9**, геометрия фрагмента $\{\text{Bi}(\text{Br}_3)\}$ более типична для комплексов с тригалогенидными лигандами (Bi-Br-Br = 107.9°).

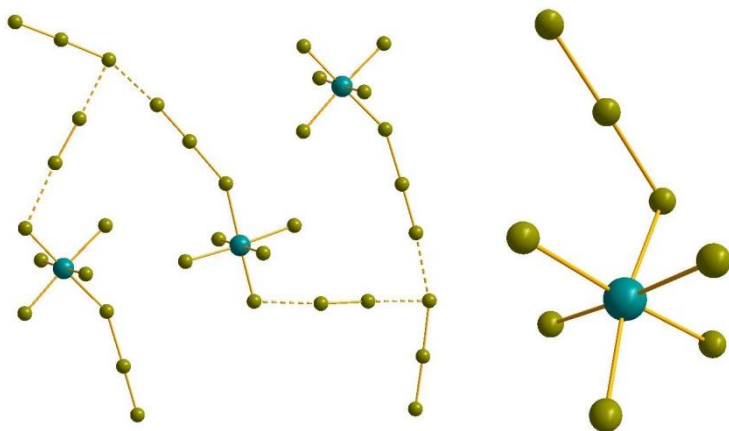


Рис. 14. Строение анион-полибромидной структуры типа IV (слева) и аниона $[\text{BiBr}_5(\text{Br}_3)]^{3-}$ типа V (справа)

Помимо вышеописанных, были получены соединения, принадлежащие к редким типам VI и VII, соответственно (по одному комплексу на тип).

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 скрининг по схеме (3) с использованием солей более чем 80 катионов. Каждый из экспериментов, включая «неудачные» (не ведущие к образованию желаемых продуктов), был выполнен не менее 3 раз. Основываясь на полученных данных, можно сделать следующие наблюдения и выводы:

- 1) образование полибромид-бромовисмутатов является сравнительно распространенным явлением (не менее 17%, исключая случаи, в которых природа продукта не была определена достоверно);
- 2) варьирование соотношения реагентов (в частности, количества Br_2) в не слишком широких пределах не оказывает значимого влияния на состав продуктов, 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 Br_2 , не наблюдается;
- 4) не удастся обнаружить очевидной взаимосвязи между размером катиона и/или его зарядом и образованием/не-образованием полибромид-бромовисмутата;
- 5) несмотря на то, что, как отмечалось выше, система катион-анионных контактов типа $\text{СН}\cdots\text{X}$ 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.

Наиболее проблемными 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. Наиболее надежным методом, позволяющим судить о природе таких фаз, остается РСА, что послужило причиной появления некоторых побочных результатов: нами было структурно охарактеризовано 10 полибромидных солей различных катионов (три-, пента-, гепта- и октабромиды). Данные примеры наглядно демонстрируют синтетический потенциал системы « $\text{HBr} + \text{Br}_2$ », которую можно рассматривать как виртуальную динамическую библиотеку полибромидных форм.

Как правило, полибромид-бромовисмутаты(III) демонстрируют сравнительно высокую термическую стабильность (по меньшей мере, до 100°C); при нагревании первый этап распада соответствует потере дибром-фрагментов.

Полибромид-хлоровисмутаты (III) и полииодид-бромовисмутаты(III)

Получение данных соединений являлось логичным развитием серии экспериментов серии **F**. В самом деле, рассмотрение общей схемы синтеза ($[\text{BiBr}_6]^{3-} + \text{HBr} + \text{Br}_2$) + ($\text{CationBr}_x + \text{HBr}$) (**3**) позволяет предположить, что:

а) замена HBr на HCl при использовании в качестве источника висмута Bi_2O_3 должна приводить к образованию в растворе моноядерных форм $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, которые могут как претерпевать самосборку в хлоровисмутат-анионы различной ядерности и строения, так и образовывать аналоги полибромид-бромовисмутатов(III);

б) соответственно, замена Br_2 на I_2 может приводить к образованию полииодид-бромовисмутатов.

Полибромид-хлоровисмутаты(III). В случае $\text{cation} = \text{PyH}^+$ и $\text{H}_2\text{bpr}^{2+}$ были выделены комплексы **G1** и **G2** $\{[\text{BiCl}_5](\text{Br}_2)\}_n^{2n-}$, принадлежащие к вышеописанному типу III. Расстояния $\text{Cl}\cdots\text{Br}$ в **G1** и **G2** составляют 2.917-3.155 и 3.285 Å, соответственно; они значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов для соответствующих атомов (3.58 Å). При использовании $\text{cation} = \text{Me}_3\text{PhN}^+$ был получен комплекс **G3**, относящийся к новому структурному *типу VIII*. Анионная часть соединения представлена биядерными фрагментами $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, на каждый из которых приходится один фрагмент $\{\text{Br}_2\}$, разупорядоченный по двум позициям с заселенностью 0.5:0.5. В зависимости от ориентации $\{\text{Br}_2\}$ ($\text{Br}-\text{Br} = 2.304\text{-}2.317$ Å), он взаимодействует с одним из терминальных хлоридных лигандов $\{\text{Bi}_2\text{Cl}_9\}$ ($\text{Cl}\cdots\text{Br} = 3.103$ Å) либо одновременно с одним из Cl_{term} и $\mu\text{-Cl}$ соседних хлоровисмутатных фрагментов ($\text{Cl}\cdots\text{Br} = 2.922$ и 3.064 Å, соответственно); при этом образуется одномерная цепочечная структура (Рис. 15).

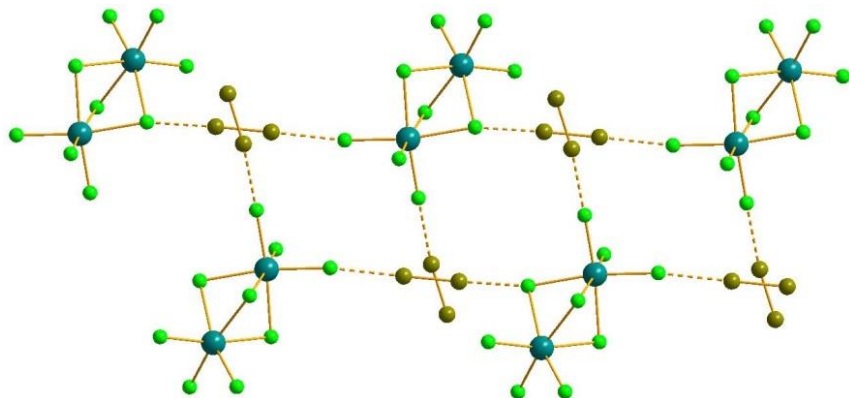


Рис. 15. Строение фрагмента анион-полибромидной структуры в **G3**

В отличие от полибромид-бромовисмутатов, **G1-G3** демонстрируют низкую стабильность при выдерживании вне 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.

Полиодид-бромовисмутаты (III). В случае cation = H₂bpe образуется комплекс **Н1** структурного типа III. Фрагменты {BiBr₆} в цепочках {[BiBr₅]_n}²ⁿ⁻ разупорядочены по двум позициям; расстояния Br···I составляют 3.081-3.127 Å, I-I – 2.697 Å. В случае cation = TMA⁺ образуется анион {[Bi₂Br₉](I₂)₃}³ⁿ⁻ типа I.

Основываясь на полученных данных, были сделаны 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⁻ не наблюдается, хотя подобный сценарий (“halogen scrambling”) реализуется в некоторых полигалогенидах;
- 2) использование в синтезе одного и того же катиона может вести к комплексам разного строения в случае полибромид-бromo- и хлоровисмутатов;
- 3) по всей видимости, полибромид-хлоровисмутаты отличаются меньшей стабильностью в сравнении с бромидными аналогами.

Энергии взаимодействия галоген···галоген. Для оценки энергий данных контактов в структурах полигалоген-галогеновисмутатов(III) 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). 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. Корреляция между данными характеристиками и эмпирически оцененной стабильностью соединений отсутствует. Очевидно, это связано с тем, что, помимо контактов галоген···галоген, в твердом теле во всех случаях присутствуют характерные для ГМ в целом EH···X (E = C, N), энергии которых могут быть выше или, по меньшей мере, сопоставимы.

Бромостантонаты (V) и полибромид-бромостантонаты (V)

Первые статьи, посвященные изучению реакций, соответствующих общей схеме:



были опубликованы более 80 лет назад. Уже в одной из первых работ на данную тему отмечалось, что продукты таких реакций зависят от природы катиона, соль которого используется в синтезе. Было описано более 10 соединений, многие из которых имели «аномальные» формулы, отличающиеся необычно высоким числом атомов Br: “(C₅H₄CH₃NH)₂SbBr₉”,

“(C₅H₂(CH₃)₃NH)₃Sb₂Br₁₅” (sic!) и др. Работа содержит наблюдения 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 1960-1970 годам XX в, когда была опубликована серия работ, в каждой из которых описывалось строение одного комплекса, определенное методом РСА. Хотя их общее число было невелико (12), полученные данные позволили сделать ряд важных выводов. Природа катиона, участвующего в реакции, предопределяет не только строение анионной части образующихся соединений, но и степень окисления Sb. В большинстве случаев продукты содержат моноядерные бромантимонат(V)-анионы [Sb^VBr₆]⁻, однако в комплексе, выделенном для cation = PyH⁺, в структуре одновременно присутствуют [Sb^{III}Br₆]³⁻ и [Sb^VBr₆]⁻, а для cation = TMA⁺ образуются производные [Sb^{III}₂Br₉]³⁻. Во всех случаях реакции проводились в схожих условиях (избыток Br₂ в HBr), что позволяет исключить возможное влияние изначального соотношения Br₂/Sb. Несмотря на то, что полученные результаты представляли очевидный интерес с точки зрения химии как координационных соединений, так и полигалогенидов, мы обнаружили, что данная работа не получила развития (по меньшей мере, отслеживаемого с использованием открытых источников).

Таким образом, анализ литературы позволяет 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 полное или частичное окисление до бромантимонатов (V). В состав кристаллических фаз могут входить дополнительные полибромидные фрагменты. Логично предположить, что 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. Все это позволяет утверждать, что по схеме (4) могут быть получены комплексы ранее неизвестного (и непредсказуемого) состава и строения. Кроме того, полученные ранее соединения не были охарактеризованы достаточно полно: отсутствовали данные об их термической стабильности, спектральные данные были обрывочны и бессистемны.

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

- расширенный скрининг $[\text{SbBr}_6]^{3-} + \text{Br}_2 + \text{HBr} + \text{cationBr}_x$ (4) с использованием широкого спектра катионов, определение структуры продуктов;
- определение термической стабильности полученных соединений методом ТГА;
- определение природы взаимодействий типа $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в кристаллических структурах квантовохимическими методами.

В общей сложности было проведено более 40 экспериментов. В 13 случаях были получены комплексы типа $\text{Cat}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$.

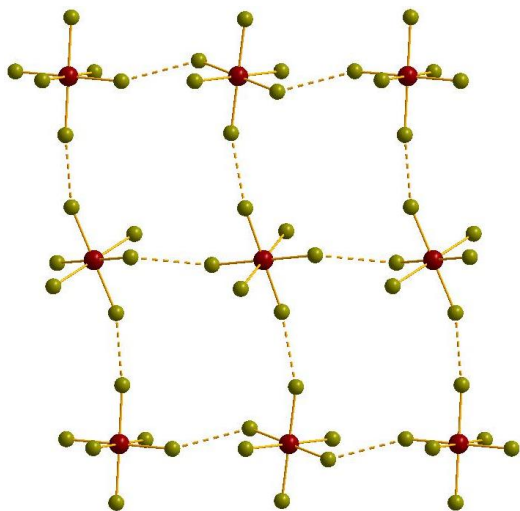


Рис. 16. Двухмерный слой, образованный анионами $[\text{SbBr}_6]^-$ в кристаллической структуре $(1-n\text{-PrPy})[\text{SbBr}_6]$. Контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ показаны пунктиром

При анализе структур было установлено, что расстояния между бромидными лигандами соседних фрагментов $[\text{SbBr}_6]^-$ в некоторых случаях меньше суммы соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.66 Å).

Таким образом, в твердом теле присутствуют специфические невалентные взаимодействия $\text{Br}\cdots\text{Br}$, приводящие к образованию супрамолекулярных структур различной размерности и топологии (одно-, двух- или трехмерные, см. напр. рис. 16).

Комплексы состава $\text{Cation}_2[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ могут быть разделены на несколько типов. Везде структурными единицами, составляющими анионную часть, являются анионы $[\text{SbBr}_6]^-$ и Br_3^- , а отличие заключается в их взаимной ориентации и системе контактов $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Первый (*тип 1*) является наиболее распространенным среди продуктов реакций, проводимых по схеме (4); каждый из фрагментов $\{\text{SbBr}_6\}$ взаимодействует с двумя трибромид-анионами посредством пары противоположных Br^- -лигандов таким образом, что они образуют одномерные цепочки (Рис. 17) с геометрией, относительно близкой к линейной (угол $\text{Br}_{\text{term}}-\text{Br}_{\text{Br}_3}-\text{Br}_{\text{Br}_3}$ более 135°)

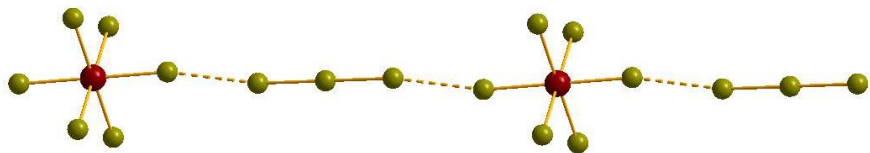


Рис. 17. Одномерные цепочки $\{[Sb^V Br_6](Br_3)\}$ в комплексах *tuna I*

Tun II характеризуется значениями угла $Br_{term}-Br_{Br_3}-Br_{Br_3}$, в большей степени близкими к прямому (менее 135°). Отличительная особенность *tuna III* – отсутствие взаимодействия между $\{Br_3\}$ ($Br-Br = 2.550 \text{ \AA}$) и $\{SbBr_6\}$. *Tun IV* представлен единственным соединением; в данной двухмерной структуре между бромидными лигандами соседних октаэдров $\{SbBr_6\}$ наблюдаются сильно удлиненные контакты (3.618 \AA), связывающие их в линейные цепочки, которые, в свою очередь, связываются $\{Br_3\}$ ($Br \cdots Br = 3.574$ и 3.624 \AA) в слое (Рис. 18, *слева*). Наиболее сложное строение имеет *tun V*: в структуре имеются цепочки $\{SbBr_6\}$ ($Br \cdots Br = 3.353 \text{ \AA}$) и $\{Br_3\}_n$ ($Br-Br = 2.548 \text{ \AA}$, $Br \cdots Br = 3.494 \text{ \AA}$), взаимодействующие между собой ($3.574-3.657 \text{ \AA}$), причем в образовании контактов участвуют только центральные атомы Br трибромидных фрагментов, и каждый из них связывается одновременно с двумя соседними цепочками $\{[SbBr_6]\}_n$, что приводит к трехмерной структуре (Рис. 18, *справа*).

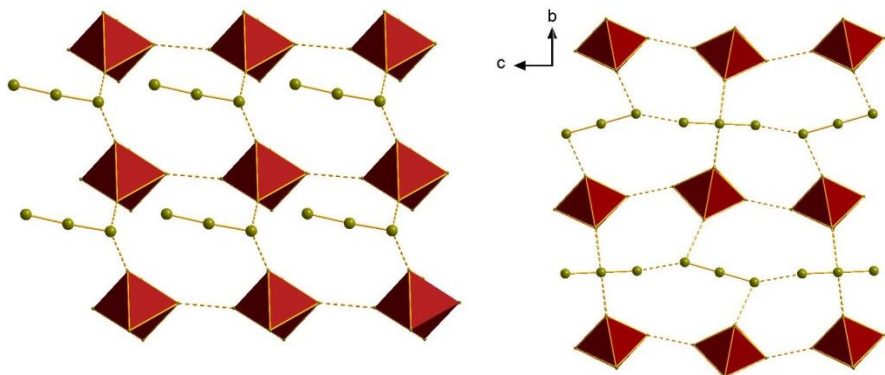


Рис. 18. $\{[Sb^V Br_6](Br_3)\}_n^{2n-}$, структурные типы IV (*слева*) и V (*справа*)

Полибромид-бромоантимонаты, имеющие состав анион-полибромидной части, отличный от “ $SbBr_6$ ” и “ $SbBr_9$ ”, сравнительно редки, а их строение, как правило, является уникальным – определенные мотивы встречаются в единичных соединениях.

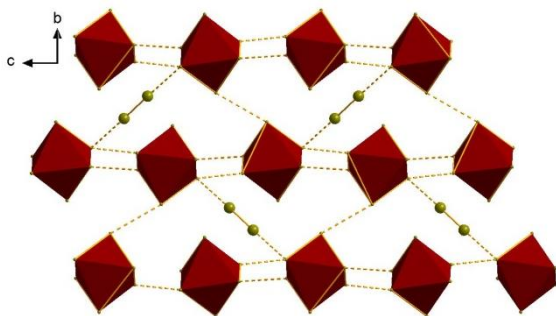


Рис. 19. Фрагмент структуры (2,4,6-MePy)SbBr₇

Соотношению “SbBr₇” соответствует (2,4,6-MePy)SbBr₇; в данном случае октаэды {SbBr₆} образуют трехмерную структуру (Br··Br = 3.351-3.589 Å, Рис. 19); помимо этого, в структуре присутствуют дибром-фрагменты (формально 0.5 на один [SbBr₆], Br··Br = 3.267 Å).

В единственном соединении типа “SbBr₁₀” [SbBr₆] образуют цепочки (Br··Br = 3.264 Å), связанные между собой (3.592 Å, Br-Br-Br = 122.66°) октабромидными ассоциатами (Рис. 20). Последние состоят их 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).

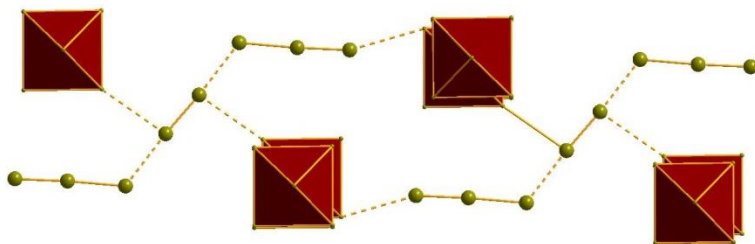


Рис. 20. Фрагмент структуры (1-Bz-4-MePy)₂[SbBr₆]{(Br₃)(Br₂)_{0.5}}

Два соединения, соответствующих соотношению “SbBr₁₁”, являются наиболее богатыми бромом среди полибромид-бромантимонатов (V) вообще. В первом из них одномерная структура (рис. 21) состоит из [SbBr₆], 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°). Во втором случае образуется симметричный димер (Рис. 22) из двух [SbBr₆] и двух пентабромид-анионов (Br-Br = 2.388-2.772 Å). Расстояния Br··Br между бромидными лигандами и {Br₅}⁻ составляют 3.412 Å, а между двумя фрагментами {Br₅}⁻ – 3.241 Å. В двух случаях были выделены смешанновалентные бромантимонаты(III, V).

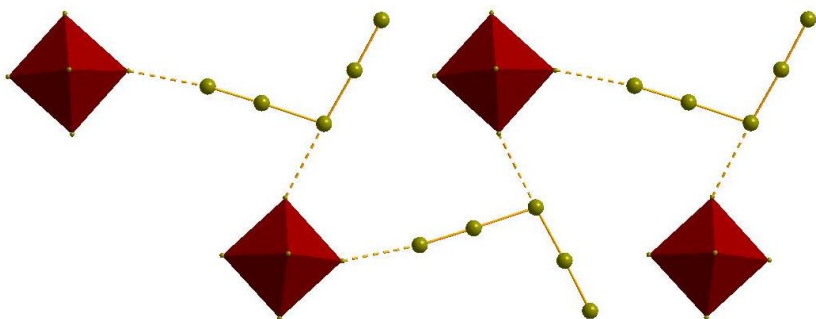


Рис. 21. Фрагмент структуры $(2,6\text{-MePyH})_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_5)\}$

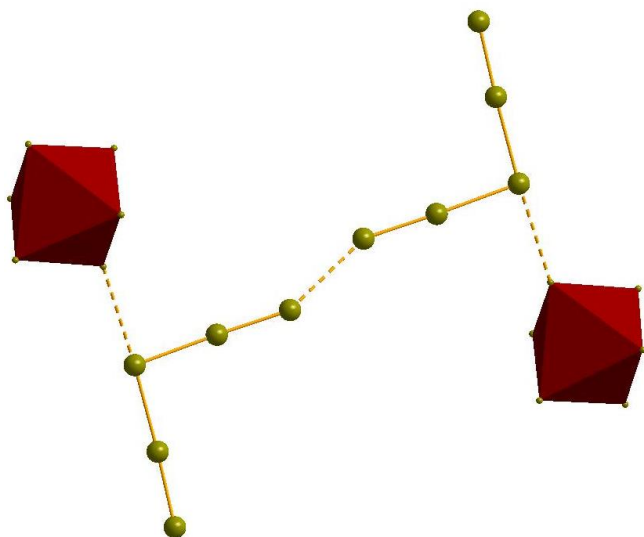


Рис. 22. Фрагмент структуры $((4\text{-MePy})\text{C}_3)_2\{[\text{SbBr}_6](\text{Br}_5)_2\}$

Согласно данным квантовохимических расчетов, контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в соединениях $\text{cation}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$ 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. 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 $\text{Br}_{\text{term}}\cdots\text{Br}_{\text{term}}$ оказываются даже более сильными. Можно предположить, что именно наличие контактов $\text{Br}\cdots\text{Br}$ в соединениях $\text{cation}[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6]$, в некоторых случаях приводящее к образованию трехмерных супрамолекулярных каркасов, оказывает влияние на фотовольтаические свойства данных соединений.

Полиiodид-бромoантимонаты(III)

Нами были изучены реакции типа:



предполагая, что: а) в отличие от Br_2 , I_2 не способен окислить Sb(III) до Sb(V) , 2) гипотетические полиiod-бромoантимонаты (III) должны демонстрировать оптические свойства, привлекательные с точки зрения фотовольтаики (малые значения ШЗЗ). Эксперименты с использованием около 20 солей различных катионов привели к желаемым продуктам в трех случаях. $\text{TMA}_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$ (**J1**) и $(4\text{-MePyH})_3\{[\text{Sb}_2\text{Br}_9](\text{I}_2)\}$ (**J2**) имеют идентичный состав полиiodид-бромoантимонатной части, но различное строение. В обоих случаях структурoобразующими фрагментами являются анионы $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$, которые соединяются $\{\text{I}_2\}$ в одномерные цепочки, мотивы которых аналогичны типам I и VII для полибромид-бромовисмутатов (III), т.е., отличие обуславливается взаимной ориентацией $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ и $\{\text{I}_2\}$. Расстояния $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{I}_2$ в **J1** и **J2** составляют 3.145 и 3.461 Å, соответственно.

В случае $\text{cation} = \text{C}_2\text{Py}^{2+}$ 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 в *транс*-позиции к неподеленной паре Sb . Наиболее удаленный от атома Sb бромидный лиганд ($\text{Sb-Br} = 2.978 \text{ Å}$) взаимодействует с фрагментом $\{\text{I}_2\}$ ($\text{I-I} = 2.751 \text{ Å}$), причем расстояния $\text{Br} \cdots \text{I}$ являются достаточно короткими (2.978 Å, $\text{Br-I-I} = 174.6^\circ$), что может рассматриваться двояко – как супрамолекулярное взаимодействие либо как слабое ковалентное связывание.

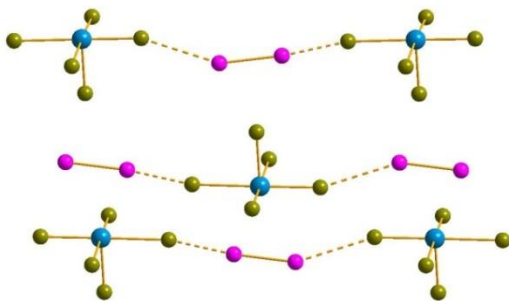


Рис. 23. Строение цепочек $\{[\text{SbBr}_5](\text{I}_2)\}$ в **J3**

Каждый из фрагментов $\{\text{BrI}_2\}^-$ взаимодействует также с одним из бромидных лигандов соседнего фрагмента $\{\text{SbBr}_5\}$ ($\text{I} \cdots \text{Br} = 3.621 \text{ Å}$), формируя, таким образом, бесконечные линейные цепочки (Рис. 23). Расстояния между $\{\text{I}_2\}$ и атомами Sb соседних цепочек составляют 4.186–4.235 Å.

Полибромид-бромотеллураты(IV)

Эксперименты проводились по общей схеме:



Из 25 экспериментов в 17 случаях продуктами реакции являлись мооядерные бромотеллураты(IV) $\text{Cation}_2[\text{TeBr}_6]$ (в некоторых случаях были выделены сольваты). В случаях $\text{cation} = \text{PyH}^+$, 4-MePyH^+ , TMA^+ , TEA^+ и 2-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-K5** присутствуют октаэдрические мооядерные фрагменты $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и $\{\text{Br}_2\}$, которые образуют зигзагообразные цепочки (Рис. 24). Октаэдры $\{\text{TeBr}_6\}$ являются искаженными; наблюдается удлинение связей Te-Br для бромидных лигандов, взаимодействующих с $\{\text{Br}_2\}$. Расстояния $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_{\text{Br}_2}$ составляют 3.037-3.231 Å; длины связей Br-Br в $\{\text{Br}_2\}$ схожи (2.325-2.340 Å). Во всех случаях фрагмент $\text{Br}_{\text{term}} \cdots \text{Br}_2$ имеет искаженное линейное строение ($\text{Br}_{\text{term}}\text{-Br}_{\text{Br}_2}\text{-Br}_{\text{Br}_2} = 171.0\text{-}177.6^\circ$).

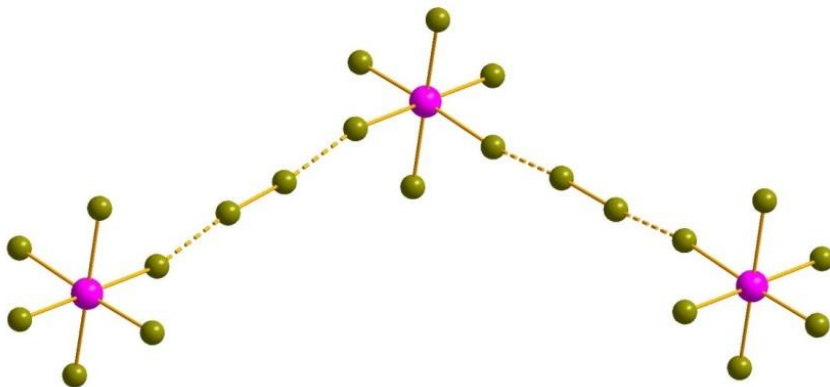


Рис. 24. Строение $\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}^{2n-}$ типа I

Соединения, принадлежащие к структурному *типу II*, имеют аналогичный состав, но иное строение, обусловленное отличной взаимной ориентацией фрагментов $\{\text{TeBr}_6\}$ и $\{\text{Br}_2\}$ – в данном случае они образуют линейные цепочки (Рис. 25)

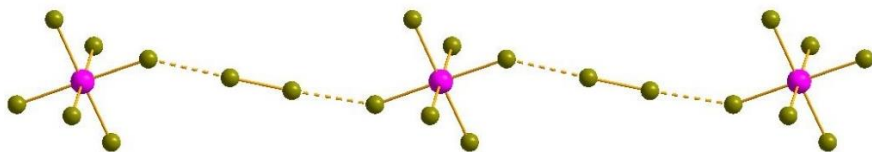


Рис. 25. Строение $\{[TeBr_6](Br_2)\}^{2n-}$ типа II

Было выделено два комплекса данного типа (cation = 1-MePy⁺ (**K6**), 2-MePyH⁺ (**K7**)). Их особенностью являются менее выраженные различия длин связей Te-Br в $\{TeBr_6\}$ (2.643-2.728 Å). Расстояния Br_{term}-Br_{Br2}, а также углы Br_{term}-Br_{Br2}-Br_{Br2} в **K6** и **K7** сопоставимы с таковыми в **K1-K5**.

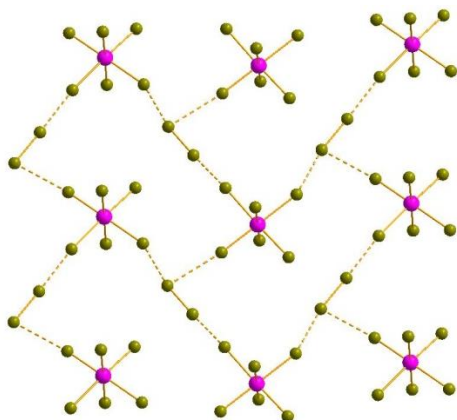


Рис. 26. Строение $\{[TeBr_6](Br_2)\}^{2n-}$ типа III

В случае cation = Me₃NH⁺ (**K8**) состав анион-полигалогенидной части аналогичен типам I и II. Ее строение обнаруживает сходство с типом I, однако помимо контактов Br_{term}-Br₂ (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. 26). Это позволяет выделить новый структурный тип III.

Нами были обнаружены существенные различия в устойчивости соединений данного типа, содержащих замещенные пиридиниевые и алкиламмонийные катионы. Первые претерпевают разложение с потерей $\{Br_2\}$ и образованием соответствующих бромотеллуратов (IV) при удалении дибромсодержащего маточного раствора, причем данный процесс начинается практически мгновенно и легко детектируется визуально (характерное изменение окраски). Во всех случаях природа продукта разложения подтверждается данными ЭА и/или РФА. Комплексы второй группы стабильны вне маточного раствора при комнатной температуре, по меньшей мере, в течение нескольких дней, что позволило провести более полную характеристику (ТГА, спектры КР). Причина столь сильных отличий в поведении, которых не наблюдается для родственных комплексов Vi(III), неочевидна.

Полиодид-бромотеллураты(IV)

Как и для родственных комплексов Vi(III) , гипотеза о возможности синтеза смешанных полигалогенид-галогентеллуратов(IV) требовала экспериментальной проверки. По схеме:



нами было получено 7 комплексов состава $\text{cation}_2\{\{\text{TeBr}_6\}\{\text{I}_2\}\}$, относящиеся к типам I и II. 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-бромотеллуратах; связи Te-Br в большинстве случаев удлинены для лигандов, участвующих в контактах $\text{Br} \cdots \text{I}$. 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 провести их характеризацию методами ТГА и КР-спектроскопии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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-галогенометаллаты»), связанные между собой системой галогенных связей. Показано, что данный подход позволяет получать соответствующие комплексы Vi(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-бромотеллуратов(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 Br_2 в HBr бромантимонаты(III), как правило, претерпевают полное или, реже, частичное окисление. При

- этом могут образовываться как бромантимонаты(V), так и их полигалогенидные производные, содержащие до 11 атомов Br на 1 атом Sb. Впервые показано, что для моноядерных комплексов $[SbBr_6]^-$ 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 галогеноводородных 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 $[Bi_2Br_9]^{3-}$, $[Bi_2Br_{10}]^{4-}$ либо одномерные полимерные $\{[BiBr_4]_n\}^{n-}$; найдены корреляции между природой катиона и предпочтительным образованием аниона определенного типа. Для бромотеллуратов (IV) в аналогичных условиях образуются исключительно моноядерные комплексы $[TeBr_6]^{2-}$.
- б) При проведении синтеза иодовисмутатов(III) в органических растворах 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 бромотеллуратов(IV) эмпирически установлены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для обоих классов соединений.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Обзоры

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi (III): from structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V.312. P. 1-21.
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bismuth (III) halide complexes: new structural types and new application areas // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V.62. P. 1789-1796.
3. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V.367. P. 1-17.

Статьи

1. 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. V.419. P. 19-25.
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korol'kov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. Luminescent properties of 4,4'-bipyridinium chlorobismuthate salt: strong influence of solvation // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V.54. P. 89-91.
3. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Korol'kov 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. V.39. P. 5529-5533.
4. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. Binuclear Bi(III) halide complexes containing 4,4'-vinylenepyridinium cation: synthesis, structure and luminescence in solid state // *Polyhedron* 2015. V.98. P. 1-4.
5. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I., Pishchur D.P., Korol'kov I.V., Kozlova S.G., Fedin V.P. Binuclear bromide complex of Bi(III): thermally induced changes in optical properties // *J. Mol. Struct.* 2016. V.1112. P. 21-24.
6. 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 properties // *Inorg. Chim. Acta* 2016. V.450. P. 232-235.
7. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Plyusnin P.E., Sokolov M.N., Fedin V.P. Trapping molecular bromine: a one-dimensional bromobismuthate complex with Br₂ as a linker // *Dalton Trans.* 2016. V.45. P. 3691-3693.

8. 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. V. 52. P. 5061-5063.
9. 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 complex as {Br₂} source // RSC Adv. 2016. V.6. P. 62011-62013.
10. Адонин С.А., Горох И.Д., Самсоненко Д.Г., Корольков И.В., Соколов М.Н., Федин В.П.. Новый структурный тип в химии полиядерных галогенидных комплексов Bi(III). (H₃O)₃(diquat)₆{[BiBr₅]}₆[BiBr₆]·2H₂O: синтез и кристаллическая структура // Журн. неорг. химии. 2016. Т.61, №8. С. 1006-1011.
11. Адонин С.А., Самсоненко Д.Г., Соколов М.Н., Федин В.П.. Полимерный хлоровисмутатный комплекс *катена*-{((Me,Me)bppe)[BiCl₅]}_n: синтез и кристаллическая структура // Коорд. химия. 2016. Т.42, №1. С. 29-33.
12. Адонин С.А., Горох И.Д., Самсоненко Д.Г., Юшина И.В., Соколов М.Н., Федин В.П. Биядерные галогенидные комплексы висмута (N-Me(2,2'-BipyH))₂[Bi₂X₁₀] (X = Cl, Br): синтез, кристаллическая структура и оптические свойства // Коорд. химия. 2016. Т.42 (11). С. 659-664.
13. Адонин С.А., Горох И.Д., Самсоненко Д.Г., Корольков И.В., Соколов М.Н., Федин В.П.. Кристаллические структуры биядерных хлоридных и бромидных комплексов Bi(III) с некоторыми катионами – алкилированными производными пиридина // Журн. структ. химии 2017. Т.58 (4). С. 751-756.
14. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen contacts-induced unusual coloring in Bi(III) bromide complex: anion-to-cation charge transfer via Br··Br interactions // Chem. Eur. J. 2017. V.23 (62). P. 15612-15616.
15. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. One-dimensional polymeric polybromotellurates(IV): structural and theoretical insights into halogen··halogen contacts // CrystEngComm 2017. V.19 (39). P. 5934-5939.
16. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chlorobismuthates trapping dibromine: formation of two-dimensional supramolecular polyhalide networks with Br₂ linkers // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 42. P. 4925-4929.
17. 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. V.469. P. 32-37.
18. 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. V.469. P. 583-587.
19. 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 interactions // *Polyhedron* 2018. V.139. P. 282-288.
 20. 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 Mat.* 2018. V. 8. P. 1701140.
 21. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. A novel polybromide complex of bismuth – $(Et_4N)\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$: synthesis and structural features // *Mendeleev Commun.* 2018. V.28. P. 39-40.
 22. 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 V.47. P.2683-2689.
 23. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Samsonenko D.G., Semitut E.Yu., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromide complexes of Sb(V): crystal structures and thermal behavior // *J. Mol. Struct.* 2018. V.1160. P. 102-106.
 24. 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. Eur. J.* 2018. V.24. P. 10165-10170.
 25. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. 1D and 2D polybromotellurates (IV): structural studies and thermal stability // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V.27. P. 3264-3269.
 26. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromotellurates (IV) with pyridinium-type cations: structures and thermal stability // *Polyhedron* 2018. V.151. P. 498-502.
 27. Adonin S.A., Udalova L.I., Abramov P.A., Novikov A.S., Yushina I.V., Korolkov I.V., Semitut E.Yu., Derzhavskaya T.A., Stevenson K.J., Troshin P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. A novel family of polyiodo-bromoantimonate (III) complexes: cation-driven self-assembly of photo-conductive metal-polyhalide frameworks // *Chem. Eur. J.* 2018. V.24. P. 14707-14711.
 28. Gorokh I.D., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. New structural type in polybromide-bromometalate hybrids: $(Me_3NH)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ – crystal structure and theoretical studies

- of non-covalent Br \cdots Br interactions // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. V.98. P. 169-173.
29. 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. V.20. P. 7766-7772.
 30. Горох И.Д., Адонин С.А., Самсоненко Д.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. Моно- и биядерные хлоридные и бромидные комплексы Bi(III) с двухзарядными катионами на основе пиридина: синтез и кристаллическая структура // *Коорд. химия.* 2018. Т.44. С. 250-254.
 31. 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 Br \cdots Br interactions // *J. Mol. Struct.* 2019. V.1179. P.725-731.
 32. 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. V.21. P. 850-856.
 33. 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. V.159. P. 318-322.
 34. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D.V., Korolkov I.V., Luchkin S.Yu., Dremova N.D., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. Polymeric iodobismuthates {[Bi₃I₁₀]} and {[BiI₄]} with n-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // *J. Mat. Chem. A* 2019. V.7. P. 5957-5966.
 35. Адонин С.А., Бондаренко М.А, Абрамов П.А., Корольков И.В., Плюснин П.Е., Соколов М.Н., Федин В.П. Моноядерные бромидные комплексы Sb (V) с 3-галогенпиридиниевыми катионами: синтез, структура и термическая устойчивость // *Коорд. химия.* 2019. Т.45. С. 115-119.
 36. 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. V.43. P. 3927-3930.

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,
- Российскому научному фонду (РНФ) – за щедрую финансовую поддержку исследований.

*Памяти деда – **Вениамина Викторовича Каменского** (1928-2018)
и во исполнение его воли*

АДОНИН Сергей Александрович

**ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 15 И 16 ГРУПП
И ИХ ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “TimesNewRoman”

Подписано к печати и в свет 19.06.2019.

Печать оперативная. Печ. л. 2,5. Уч.-изд. л. 2,3. Тираж 120. Заказ №153

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090