

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Буйкин Петр Алексеевич

**Синтез, структура и оптические свойства
галовисмутатов N-гетероциклических катионов**

1.4.1 – Неорганическая химия

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Котов В.Ю.

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
 1.1. Гибридные галометаллаты: общая характеристика и методы получения....	11
1.1.1. Гибридные галовисмутаты и их свойства	11
1.1.2. Методы получения галовисмутатов	16
 1.2. Структурное разнообразие галовисмутатов	19
1.2.1. Общая структура гибридных галовисмутатов	19
1.2.2. Структуры галовисмутат-анионов	21
1.2.3. Сольваты гибридных галовисмутатов	23
 1.3. Влияние структуры галовисмутатов на их оптические свойства	25
1.3.1. Теоретическая основа: ширина запрещенной зоны и электронная плотность состояний	25
1.3.2. Определение типа проводимости и оптической ширины запрещенной зоны на основе экспериментальных данных	27
1.3.3. Твердые растворы и факторы влияния на оптические свойства галовисмутатов	29
 1.4. Прототипы солнечных элементов на основе галовисмутатов	32
1.4.1. Строение и принцип работы перовскитных солнечных ячеек	33
1.4.2. Методы получения тонких пленок галовисмутатов	34
1.4.3. Солнечные элементы на основе галовисмутатов, их эффективность и перспективы использования	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
 2.1. Методы исследования.....	40
2.1.1. Рентгеноструктурный анализ.....	40
2.1.2. Рентгенофазовый анализ	41
2.1.3. Квантово-химические расчеты	42

2.1.4. Спектроскопия диффузного отражения.....	43
2.1.5. Растворная электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия	44
2.1.6. Термогравиметрический анализ	45
2.1.7. ЯМР спектроскопия	45
2.2. Синтетическая часть	45
2.2.1. Синтез органических прекурсоров.....	46
2.2.2. Синтез соединений и выращивание кристаллов гибридных галовисмутатов	52
2.3. Методика решения кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции	83
2.4. Методики получения тонких пленок $[MV][BiX_5]$ на оксидных подложках ...	84
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	86
3.1. Синтез новых гибридных галовисмутатов	86
3.1.1. Полученные галовисмутаты N-гетероциклических катионов.....	86
3.1.2. Влияние условий синтеза на структуру галовисмутатов	95
3.1.3. Полиморфизм галовисмутатов и фазовые переходы	101
3.2. Изучение причин многообразия галовисмутат-анионов.....	105
3.3. Изучение факторов, влияющих на оптические свойства галовисмутатов ..	111
3.3.1. Влияние катиона на оптическую ширину запрещенной зоны	111
3.3.2. Комплексы с переносом заряда	113
3.3.3. Образование полигалогенид-галогенидных соединений и их оптические свойства	117
3.4. Структура галовисмутат-аниона как определяющий фактор значения оптической ширины запрещенной зоны	118
3.4.1. Моноядерные и полиядерные галовисмутат-анионы.....	118
3.4.2. 1D-полимерные галовисмутат-анионы	119
3.4.3. Изучение причин необычно низких значений оптической ширины запрещенной зоны в соединениях с линейными 1D галовисмутат-анионами.....	127

3.5. Твердые растворы гибридных галовисмутатов.....	129
3.5.1. Однофазные твердые растворы с переменным составом галогенов	129
3.5.2. Многофазные твердые растворы с переменным составом галогенов	139
3.5.3. Твердые растворы с переменным составом органических катионов	151
3.6. Сольваты гибридных галовисмутатов	155
3.6.1. Галовисмутаты дипиридиноксилола.....	155
3.6.2. Галовисмутаты метилвиологена.....	161
3.6.3. Изучение продуктов термического разложения сольватов галовисмутатов	165
3.6.4. Решение кристаллических структур гибридных галовисмутатов методом порошковой рентгеновской дифракции.....	172
3.7. Получение тонких пленок на основе гибридных галовисмутатов.....	176
3.7.1. Тонкие пленки галовисмутатов на пористых материалах	177
3.7.2. Тонкие пленки галовисмутатов на мезопористом SnO_2	181
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	184
СПИСОК СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	187
ПУБЛИКАЦИИ, В КОТОРЫХ ОТРАЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ.....	207
ПРИЛОЖЕНИЕ	211

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В последнее время активно разрабатываются новые типы солнечных ячеек, в том числе ячейки на основе галоплюмбатов со структурой перовскита. Перовскитные солнечные батареи привлекают внимание исследователей благодаря их низкой стоимости, легкости производства, а также высокой эффективности, сопоставимой с эффективностью кремниевых солнечных батарей. Несмотря на очевидные преимущества таких ячеек, они имеют недостатки. Для соединений свинца характерна низкая гидролитическая и фотолитическая стабильность, а также токсичность, что препятствует их повсеместному применению. В связи с этим исследователи пытаются заменить соединения свинца в солнечных ячейках на более безопасные и стабильные соединения других элементов, в том числе на галогенидные соединения висмута.

Гибридные галовисмутаты являются классическими координационными соединениями, образованными органическими катионами и неорганическими анионами $[Bi_xHal_y]^{n-}$ ($Hal = Cl, Br, I$). Они обладают широким разнообразием полезных свойств, таких как люминесценция, термохромизм, фотохромизм, могут проявлять фотокаталитическую активность, сегнетоэлектрические свойства, а также представляют интерес для фотовольтаики. Гибридные галовисмутаты рассматриваются для использования в фотодетекторах, светоизлучающих диодах, устройствах резистивной памяти и конденсаторах, а также в качестве фотокатализаторов и светопоглощающих материалов для солнечной энергетики.

На момент начала данного исследования в 2016 году было известно порядка 400 галовисмутатов, значительная часть которых (около 45%) приходилась на галовисмутаты N-гетероциклических катионов. Эти соединения хорошо кристаллизуются, стабильны на воздухе и могут обладать оптическими свойствами, сходными с галоплюмбатами. В то же время связь между структурой и оптическими свойствами галовисмутатов оставалась малоизученной. Влияние катионов на оптические свойства галовисмутатов носило противоречивый характер в разных работах. Оставались существенные пробелы в изучении возможности целенаправленного синтеза галовисмутатов, определения факторов влияния на оптические свойства галовисмутатов и возможности

контролирования значений E_g получаемых соединений. Таким образом, возникла необходимость систематического изучения галовисмутатов N-гетероциклических соединений, включающего поиск альтернативных методов получения гибридных галовисмутатов, синтез новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов с необычными оптическими свойствами и выявление взаимосвязи между кристаллической структурой этих соединений и их оптическими характеристиками.

В связи с этим, **цель** данной работы состояла в разработке новых методов получения гибридных галовисмутатов и определении факторов влияния структуры и состава на оптические свойства получаемых соединений.

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

- 1) Получение новых гибридных галовисмутатов N-гетероциклических катионов, определение их кристаллической структуры и оптических свойств.
- 2) Изучение возможности целенаправленного синтеза галовисмутатов N-гетероциклических катионов с заданным составом и строением.
- 3) Определение зависимости между составом, структурой и оптическими свойствами гибридных галовисмутатов.

Научная новизна:

- Получены и структурно охарактеризованы 158 новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов.
- Впервые получены галовисмутаты с анионами $[Bi_2I_{11}]^{5-}$, $[Bi_6I_{26}]^{6-}$, $[BiBr_4(DMSO)_2]^-$, $[Bi_2Br_8(DMSO)_2]^{2-}$, $\{[BiBr_6] \cdots [BiBr_5] \cdots [BiBr_6]\}^{8-}$ и 1D-цепями $[K(Bi_2Br_{11})]^{4-}$, $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ ($X=Br,I$).
- Предложен метод получения галовисмутатов многозарядных катионов из концентрированных растворов галогеноводородных кислот. Обнаружены уникальные оптические свойства образующихся бромовисмутатов дикатионов метилпиразиния.
- Разработан метод синтеза гибридных галовисмутатов путем контролируемого разложения их сольватов.

- Показано, что энергия образования структурных единиц $\{Bi_x\}$ (сумма энергий связей $Bi-I$ в полиэдре) в иодовисмутат-анионах постоянна и не зависит от координационного числа висмута, состава и структуры анионов.
- Обнаружено, что различное заполнение галогенных позиций атомами Br и I в твердых растворах гибридных галовисмутатов может приводить к значительным отклонениям параметров решетки от закона Вегарда или фазовым переходам.
- Разработана методика решения кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Оптимизация методов синтеза позволила получить более 150 новых гибридных галовисмутатов. Предложен метод синтеза галовисмутатов из горячих концентрированных кислот, позволяющий получать нестабильные в подкисленных водных растворах соединения с необычными оптическими свойствами. Показано, что контролируемое разложение сольватов галовисмутатов позволяет получать новые соединения, которые не удается выделить из растворов.

В работе изложены принципы образования кристаллических структур гибридных галовисмутатов, изучена связь между структурой галовисмутат-анионов и оптическими свойствами соединений. Показано, что наиболее низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны (E_g) обладают галовисмутаты с линейным строением координационно-полимерного аниона. Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем для кристаллической инженерии соединений, обладающих низкими значениям E_g и пригодных для использования в качестве светопоглощающих материалов.

Результаты систематического изучения твердых растворов гибридных галовисмутатов показали, что существуют три типа таких растворов, различающихся по отклику системы на изменение галогенного состава. Полученные данные указывают на возможность тонкой настройки оптических свойств галовисмутатов.

Предложена методика решения кристаллических структур гибридных галовисмутатов с известным химическим составом по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Разработана методика получения тонких пленок иодовисмутата метилвиологена на пористых и мезопористых покрытиях. Предложенный метод может найти применение для нанесения тонкого слоя светопоглощающего материала в фоточувствительных устройствах.

Методология и методы исследования. Гибридные галовисмутаты получали как стандартными методами, известными из литературы, так и по разработанным и модифицированным в рамках диссертационного исследования методикам из концентрированных растворов галогеноводородных кислот и путем контролируемого разложения сольватов галовисмутатов.

Кристаллические структуры полученных соединений исследовали с помощью рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового анализов (РФА). Кристаллические структуры некоторых порошкообразных соединений установлены благодаря разработанной автором методике решения структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции. Чистоту и состав соединений определяли методами РФА, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), энергодисперсионной спектроскопии (EDX) и термогравиметрического анализа (ТГА). Оптические характеристики галовисмутатов изучали по данным спектроскопии диффузного отражения (СДО). Изучение морфологии поверхности образцов проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Квантово-химические расчеты в программном комплексе VASP проводили для вычисления полных энергий кристаллических структур, расчета энергий связей в рамках теории «Атомы в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM) по корреляции Эспинозы-Моллинса-Лекомта, электронной плотности состояний (DOS) и зонной структуры галовисмутатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Контролируемое разложение сольватов гибридных галовисмутатов с ДМФА/ДМСО позволяет получать новые кристаллические соединения, которые не удается выделить из растворов.
2. Строение гибридных иодовисмутатов в первую очередь обусловлено суммарным вкладом межмолекулярных взаимодействий в кристалле и не зависит от энергии образования галовисмутат-анионов.

3. Оптические свойства гибридных галовисмутатов зависят от строения галовисмутат-аниона: значения E_g у галовисмутатов с 1D-полимерными анионами ниже, чем у соединений с моноядерными и полиядерными анионами, наиболее низкими значениями E_g обладают галовисмутаты с линейным строением 1D-анионов $[BiI_5]_n^{2n-}$.
4. Твердые растворы гибридных галовисмутатов позволяют тонко настраивать оптические свойства соединений и делятся на три основных типа по отклику системы на изменение галогенного состава: непрерывные твердые растворы, подчиняющиеся закону Вегарда, твердые растворы с заметным отклонением от закона Вегарда и системы с фазовыми переходами.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных физико-химических методов анализа, методов квантовой химии и статистической обработки данных, а также новейшего оборудования. Полученные результаты опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах и представлены на научных конференциях.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на VIII-XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2018-2023), XXIX Менделеевской школе-конференции молодых ученых (ИГХТУ, Иваново, 2019), XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» (МГУ, Москва, 2020), X Национальной кристаллохимической конференции (Терскол, 2021), 25-ом Конгрессе международного союза кристаллографов (IUCr, Прага, 2021), III Московской осенней международной конференции по перовскитной фотовольтаике (MAPPIC-2021, Москва, 2021), XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань, 2025).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 17 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, а также в виде 12 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоял в выполнении синтетической экспериментальной работы: проведении синтеза, выделении и очистке полученных веществ, оптимизации и разработки новых методик синтеза, пробоподготовки образцов для их исследования физико-химическими методами, проведении и обработке большей части результатов СДО, РФА, РСА и EDX, интерпретации результатов ТГА и ^1H ЯМР. Автором разработан подход к решению кристаллических структур гибридных галловисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции. Диссидентом выполнено и обработано большинство квантово-химических расчетов, в том числе расчеты плотности электронных состояний и зонной структуры полупроводников. Им выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования, а также проведен статистический анализ длин связей $\text{Bi}-\text{I}$ и их энергий в 229 кристаллических структурах иодовисмутатов из Кембриджской базы структурных данных (КБСД). Автор участвовал в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных.

Соответствие паспорту научных специальностей. Диссертационная работа соответствует пп. 1-3, 5, 6 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки) и пп. 1, 5, 7, 8 и 11 паспорта специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Гибридные галометалллаты: общая характеристика и методы получения

Гибридные галометалллаты – это широкий класс соединений, образованных органическими катионами и неорганическими анионами состава $[M_xHal_y]^{n-}$ ($M = Pb, Bi, Sn, Sb$ и др.; $Hal = Cl, Br, I$). Активное изучение галометалллатов началось с 2009 после открытия перспективных светопоглощающих и фотоэлектрических свойств иодоплюмбата метиламмония со структурой перовскита [1]. Эффективность преобразования энергии (далее эффективность) солнечных ячеек на основе галоплюмбатов быстро выросла и на момент 2025 года составила 27% [2]. Помимо солнечной энергетики галоплюмбаты рассматриваются для применения в качестве фотодетекторов [3], излучателей белого света [4], термохромных люминесцентных материалов [5], фотокатализаторов [6] и др. В то же время считается, что галоплюмбаты являются токсичными соединениями. Кроме того, стабильность этих соединений оказывается низкой как во влажных средах [7,8], так и при воздействии ультрафиолетового излучения [9] и температуры [10]. В связи с этим, исследователи активно изучают галометалллаты, содержащие в структуре другие металлы, такие как Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ge^{2+} и другие. Однако исследования показали, что многие соединения на основе Sn^{2+} и Ge^{2+} также как и в случае Pb^{2+} оказываются нестабильными в условиях эксплуатации [11]. В то же время соединения Sb^{3+} и Bi^{3+} проявляют существенно лучшую стабильность. При этом Bi^{3+} является ближайшим аналогом Pb^{2+} и обладает идентичной электронной конфигурацией. В связи с этим гибридные галовисмутаты рассматривают как одни из наиболее перспективных кандидатов для применения в качестве светопоглощающих соединений.

1.1.1. Гибридные галовисмутаты и их свойства

Гибридные галовисмутаты как соединения были известны уже давно. Кристаллическую структуру гибридных галовисмутатов удалось установить впервые в 1967 году в работе [12], посвященной изучению структуры бромовисмутата 2-пиколиния. Однако активное внимание исследователей данный класс соединений привлек только в

2014 году, когда стали искать альтернативы галоплюмбатам. Соединения висмута(III) рассматривали как менее токсичные и более стабильные аналоги свинцовым соединениям [13]. Считается, что электронная конфигурация Pb^{2+} ($6s^26p^0$), как и у Bi^{3+} , позволяет заполненной $6s$ -орбитали смешиваться с $5p$ -орбиталями иода в валентной зоне, в то время как свободные $6p$ -орбитали металла образуют зону проводимости, что способствует образованию в материале неглубоких дефектных состояний и увеличению времени жизни носителей заряда [14].

В то же время исследования показали, что галовисмутаты не образуют трехмерных анионных каркасов, характерных для иодоплюмбатов метиламмония, формамидinium и цезия [15]. Кроме того, значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) галовисмутатов в большинстве случаев оказываются высокими по сравнению с иодоплюмбатами. В результате на данный момент эффективность солнечных ячеек на основе иодовисмутатов не превышает 5.6% [16]. В связи с этим, галовисмутаты продолжают активно изучать с целью получения структур с многомерными анионными каркасами и низкими значениями E_g . Не менее важной задачей является установление связи между структурой и оптическими свойствами галовисмутатов, а также разработка методов, которые позволяют понизить значения E_g галовисмутатов, сохранив при этом стабильность и безопасность соединений.

Гибридные галовисмутаты обладают широким разнообразием физических свойств, таких как люминесценция [17–19], термохромизм [20–22], фотохромизм [23–25] и пр. Многообразие их свойств во многом связано с особенностями кристаллической структуры галовисмутатов. Известно, что образование 1D анионов $[BiX_4]_n^{n-}$, $[BiX_5]_n^{2n-}$, изолированных $[Bi_2X_9]^{3-}$ и 2D анионов $[Bi_2X_9]_n^{3n-}$ часто приводит к возникновению пьезо- и сегнетоэлектрических свойств галовисмутатов [26–28]. В случае соединений висмута считается, что именно свободная электронная пара атомов Bi ($6s^2$) играет существенную роль в повышенной электрической поляризуемости галовисмутатов. Молекулярный механизм возникновения сегнетоэлектрических свойств у соединений с анионом $[Bi_2X_{11}]^{5-}$ до сих пор остается не совсем ясным. Согласно [27], все синтезированные соединения с данным анионом, не содержащие молекул растворителя, проявляют сегнетоэлектрические свойства. Считается, что сегнетоэлектрические фазовые переходы

характеризуются типом «порядок-беспорядок», который обусловлен разупорядочением органических катионов в структуре таких галометаллатов.

Проявление сегнетоэлектрических свойств обычно наблюдается в соединениях со слоистым строением анионной части. Такая двумерная структура типична для хлор- и бром-содержащих сегнетоэлектриков с алкиламмониевым или незамещенным неароматическим кольцом небольшого размера (например, пирролидин) [27]. В случае двумерных сегнетоэлектриков органические катионы, расположенные в полостях внутри слоев, сильно разупорядочены, а в полярной фазе они образуют упорядоченные диполи. Именно из-за этого существует ограничение на размер катиона, так как объемные катионы из-за стерических эффектов не могут заполнить небольшие ваканции в таких слоях, что исключает сегнетоэлектрическое упорядочение.

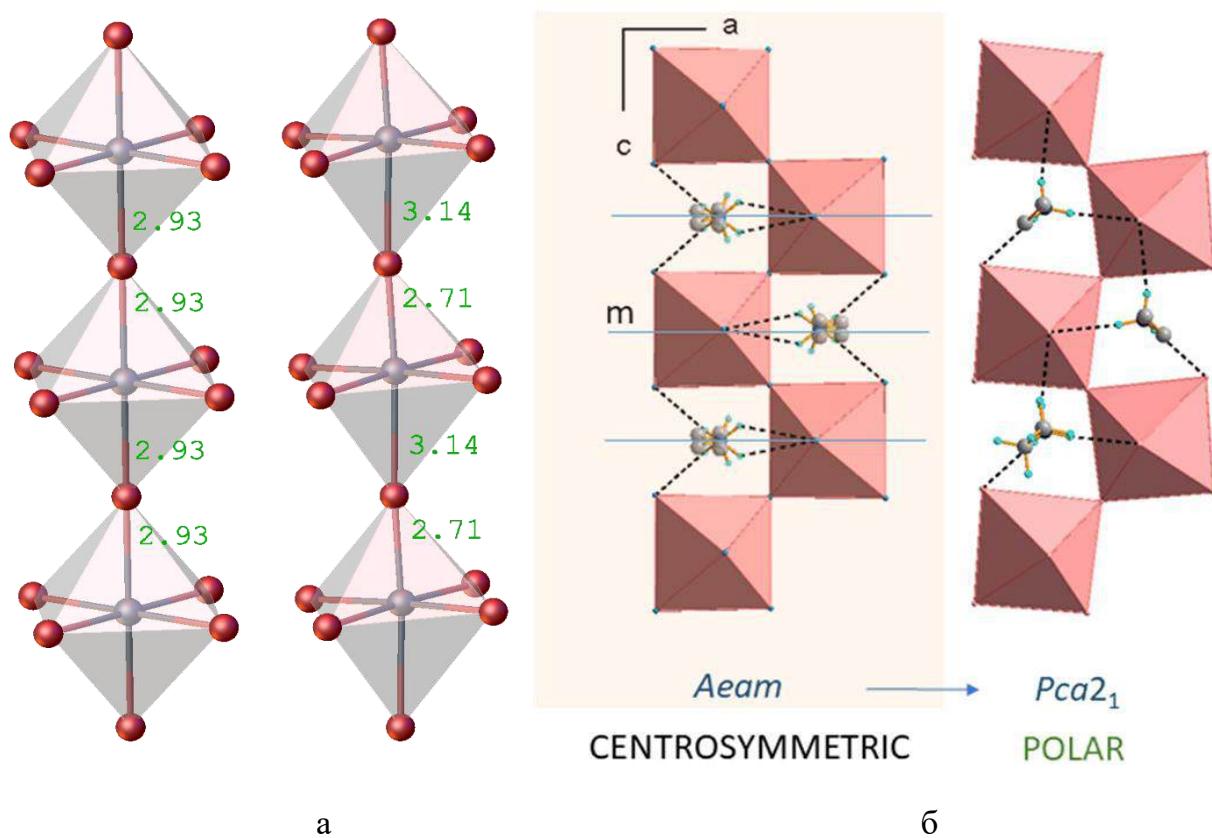


Рисунок 1. Изменение строения фрагментов структуры бромовисмутатов метилвиологена [30] (а) и этиламмония [27] (б) при фазовом переходе из центросимметричной в полярную группу

Что касается соединений с 1D анионами $[\text{BiX}_5]_{\text{n}}^{2n-}$, то сегнетоэлектрические свойства характерны как для зигзагообразных, так и линейных типов анионных цепей. Для

соединений с линейными анионами $[BiX_5]^{2n-}$ типичны фазовые переходы типа смещения, связанные с сильной деформацией анионной цепи (Рисунок 1а). При фазовом переходе наблюдается смещение мостикового атома галогена из центра симметрии к одному из атомов висмута, приводящее к «ориентации» цепи в одном из направлений в кристалле. В то же время для сегнетоэлектриков с зигзагообразными цепями характерен механизм «порядок-беспорядок» (Рисунок 1б). На данный момент одним из самых высоких значений поляризации насыщения ($> 15 \text{ мкКл/см}^2$) обладают кристаллы хлоро-иодовисмутата метилвиологена $[MV][BiI_3Cl_2]$ [29].

Все гибридные галовисмутаты являются полупроводниками [31]. Ширина запрещенной зоны (E_g) галовисмутатов зависит от их кристаллической структуры и галогенного состава. Характерные значения E_g для большинства хлоровисмутатов составляют около 3.3 эВ [32], 2.8 эВ для бромовисмутатов [33] и 2.1 эВ [34] для иодовисмутатов ($\pm 0.1 \text{ эВ}$). Более подробно оптические свойства галовисмутатов рассмотрены в разделе 1.3.

Некоторые галовисмутаты обладают такими свойствами, как фотохромизм [23,24], термохромизм [20,21] и люминесценция [17,18]. Способностью к изменению цвета при изменении температуры обладает большинство известных гибридных галовисмутатов. При понижении температуры на 200 К можно наблюдать изменение значений ширины запрещенной зоны на 0.3-0.6 эВ (Рисунок 2).

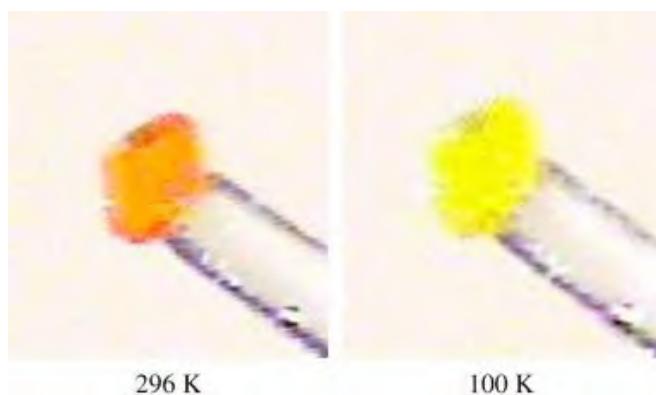


Рисунок 2. Моноокристаллы иодовисмутата 1,2-диэтил-3,4,5- trimетил-пиразолия при комнатной температуре и 100 K [35]

Проявление термохромизма связывают как с небольшими изменениями строения анионной части гибридных галовисмутатов, так и с фазовым переходом при изменении

температуры. В работе H.-C. zur Loye [35] было рассмотрено явление термохромизма в рамках изучения гибридных галовисмутатов. Было высказано предположение, что природа термохромизма обусловлена взаимодействиями $\text{Bi}-\text{X}$, и $\text{X}\cdots\text{X}$ в кристалле. В пользу данного наблюдения свидетельствует тот факт, что соединение BiI_3 также является термохромным полупроводником, цвет которого изменяется от черного при комнатной температуре до красного при 77 К. Однако по данным последних исследований более вероятен механизм, согласно которому считается, что неподеленная электронная пара висмута по-разному взаимодействует с орбиталями галогенов в зависимости от температуры, что приводит к изменению зонной структуры соединений [36].

Фотохромные соединения встречаются существенно реже среди галовисмутатов. Как правило, данное явление проявляется только в структурах хлоровисмутатов, где органический катион обладает высоким сродством к электрону. При этом замена атомов хлора на более тяжелые атомы галогенов приводит к исчезновению фотохромизма у соединения. Согласно [24], изменение окраски хлоровисмутата метилвиологена с бесцветного на черный (Рисунок 3) при ультрафиолетовом облучении объясняется присутствием катион-радикала метилвиологена $\text{MV}^{\cdot+}$ в облученной фазе. Образование данного катион-радикала происходит в результате фотоиндуцированного переноса заряда от неорганического аниона к органическому катиону MV^{2+} . Стоит отметить, что состояние «разделенного заряда» является стабильным, и исходное соединение может быть восстановлено только путем нагревания облученного образца выше 120°C. На данный момент нет точного объяснения причины образования такого стабильного возбужденного состояния.

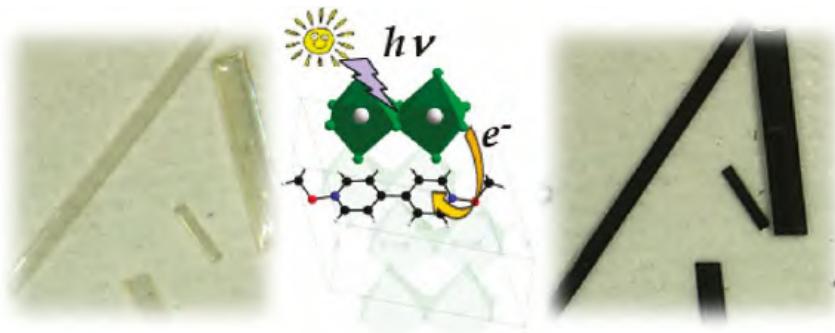


Рисунок 3. Фотоиндуцированное изменение цвета хлоровисмутата метилвиологена под действием солнечного света [24]

Фотолюминесценция, как и термохромизм, характерна для многих галовисмутатов, однако в большинстве случаев квантовый выход оказывается очень низким (< 0.2%). При этом люминесценция хлоровисмутатов оказывается более сильной, чем бромо- и иодовисмутатов. Относительно высокий для галовисмутатов квантовый выход (5%) удалось достичнуть в случае хлоровисмутата 1,1'-бис(4-пиридиний)пропана [18]. Согласно данной работе, проявление люминесценции обусловлено в первую очередь органическим катионом и эффектами упаковки. Однако эффекты люминесценции связаны также и со структурой неорганической части, поскольку иодид висмута BiI_3 также обладает фотолюминесцентными свойствами [37]. Это может свидетельствовать о преимущественном вкладе именно анионной части иодовисмутатов в проявление слабой люминесценции веществом. Наилучшими показателями фотолюминесценции среди соединений галовисмутатов обладает недавно полученный металлоорганический бромовисмутат состава $[\text{BzPPh}_3]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8(\text{bp}4\text{do})(\text{DMSO})_2]$ ($\text{BzPPh}_3^+ =$ бензилтрифенилфосфоний, $\text{bp}4\text{do} = 4,4'$ -бипиридин-1,1'-диоксид) [38]. Квантовый выход этого соединения составляет 90.5% и обусловлен фосфоресценцией триплетного энергетического уровня 4,4'-бипиридин-1,1'-диоксида, координированного на атомы висмута.

Таким образом, благодаря разнообразию свойств интерес к исследованию гибридных галовисмутатов остается высоким. На данный момент галовисмутаты рассматриваются для применения в качестве светопоглощающих материалов для солнечной энергетики [39–42], в фотодетекторах [43–45], светоизлучающих диодах [46], устройствах резистивной памяти [47] и конденсаторах [48].

1.1.2. Методы получения галовисмутатов

Существует около шести основных методов получения гибридных галовисмутатов. Наиболее часто галовисмутаты получают из различных растворов. Одним из первых предложенных методов было получение из **полярных растворителей** ДМФА и ДМСО [41]. Данные растворители хорошо сольватируют как органическую, так и неорганическую часть структуры, что приводит к отличной растворимости большинства галовисмутатов в них. Данные растворители используют как в отдельности, так и в смеси [49]. В общем виде синтез галовисмутатов выглядит следующим образом. Галогенид

висмута и органический галогенид растворяются (вместе или раздельно) в полярном растворителе при нагревании. Полученный раствор, содержащий оба компонента, выпаривают и получают кристаллические образцы. В редких случаях в качестве растворителя используют ацетон/толуол [50] или этанол [51]. Испарение ацетона и этанола происходит легче и кристаллический продукт получается быстрее.

Другим методом получения является синтез галовисмутатов **из концентрированных галогеноводородных кислот** [52]. В литературе этот метод встречается реже ввиду дороговизны реагентов и сложностей, связанной с работой с концентрированными кислотами, особенно с НI. К тому же, для выращивания кристаллов требуется нагревать полученный раствор длительное время при температуре 80-120°C [53]. Однако данный метод позволяет получать галовисмутаты в одну стадию напрямую из оксида висмута (вместо его иодида) и органического основания. Кроме того, он позволяет получать крупные кристаллы перекристаллизацией порошков галовисмутатов.

Более удобный метод синтеза был предложен группой С.А. Адонина в работах [54–56]. В данном методе используются **разбавленные галогеноводородные кислоты (2М)**, концентрация которых на порядок меньше концентрированных кислот. В качестве прекурсоров он позволяет использовать также оксид висмута и органическое основание. При этом кислая среда позволяет предотвратить гидролиз Bi^{3+} . Из-за небольшой растворимости галовисмутатов в разбавленных кислотах при комнатной температуре может происходить быстрое осаждение галовисмутата в виде мелкокристаллического осадка. В то же время крупные кристаллы можно вырастить путем нагревания кислого раствора с последующим медленным остыванием смеси.

Наиболее простым и доступным методом получения галовисмутатов является **синтез из водных растворов** [57]. Данный метод был предложен в нашей лаборатории и заключается в приготовлении двух водных растворов – раствора нитрата висмута (III) с галогенидом калия в 20-ти кратном избытке и раствора органического гетероциклического катиона. В некоторых случаях во второй раствор также добавляют галогенид калия в 20-и кратном избытке для предотвращения гидролиза катионов висмута. Чаще всего такой избыток галогенида калия добавляют при синтезе соединений, где органические катионы получают *in-situ* протонированием N-гетероциклических соединений по пиридиновому атому азота. Приготовленные растворы сливают и

оставляют для кристаллизации в закрытом стакане на одну-две недели. В большинстве случаев при сливании растворов происходит быстрое выпадение плохо закристаллизованных осадков гибридных галовисмутатов. Полученные порошки могут быть в дальнейшем использованы для перекристаллизации в различных условиях.

Для получения галовисмутатов, которых рассматривают в качестве катализаторов для фотокаталитического разложения загрязнений [58], получения водорода [59], или для получения крупных кристаллов галовисмутатов [60], пригодных для рентгеноструктурного анализа, иногда используется **гидротермальный метод** синтеза. Для этого готовый галовисмутат или смесь реагентов помещают в автоклав, добавляют растворитель и нагревают полученную смесь до 100-200°C при высоком давлении. В качестве растворителей обычно используют органические соединения, например смеси дихлорметан/ДМФА, этанол/ДМФА/НІ или просто раствор НІ. К сожалению, данный метод синтеза может приводить к получению смеси соединений и используется редко.

Методы синтеза галовисмутатов без использования растворителя встречаются намного реже. На данный момент был предложен **механохимический метод** получения галовисмутатов [61]. Для этого берут галогенид N-гетероциклического катиона и галогенид висмута в стехиометрическом количестве. После чего в полученную смесь добавляют несколько капель растворителя и перетирают на шаровой мельнице в инертной атмосфере в течение двух часов. Для получения галовисмутатов, содержащих органические катионы, необходимо использовать более мягкие условия синтеза [62]. В этом случае реакция требует большего количества растворителя, который препятствует разрушению органики при перетирании, а время измельчения составляет всего 0.5-20 мин [63].

Таким образом, наиболее простым и удобным методом получения гибридных галовисмутатов является синтез из водных растворов. Однако полученные данным методом образцы являются мелкокристаллическими порошками, которые не удается структурно охарактеризовать. Для получения крупных кристаллов галовисмутатов используют перекристаллизацию из органических растворителей и концентрированных галогеноводородных кислот, а также гидротермальные условия синтеза. Метод получения галовисмутатов из разбавленных галогеноводородных кислот (2М) также широко используется, поскольку позволяет получать в одну стадию крупные кристаллы

галовисмутатов, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Однако присутствие кислоты в растворе может приводить к окислению раствора на воздухе и образованию полигалогенидов в качестве побочных продуктов.

1.2. Структурное разнообразие галовисмутатов

Физические свойства галовисмутатов напрямую связаны с их кристаллической структурой. Информация о структуре позволяет устанавливать не только причины формирования тех или иных оптических свойств соединения, но и оценивать потенциальную возможность эффективности транспорта зарядов, стабильность соединения и другие свойства. В связи с этим число структурно охарактеризованных галовисмутатов быстро растет и на момент 2025 года превысило 1.7 тысяч структур и продолжает расти [64].

1.2.1. Общая структура гибридных галовисмутатов

В общем виде кристаллическая структура большинства гибридных галовисмутатов представляет собой комбинацию молекулярной и ионной кристаллической упаковки, где органический катион посредством слабых межмолекулярных взаимодействий связан с галовисмутат-анионом. К таким взаимодействиям можно отнести водородные связи С–Н···Х, N–Н···Х, O–Н···Х и галогенные связи Х···Х (Х = Cl, Br, I) (Рисунок 4). В некоторых случаях соседние анионы образуют контакты Х···Х друг с другом, тем самым формируя n-мерный каркас, в котором находятся органические молекулы. При этом катионы могут образовывать агломераты из нескольких молекул, а также формировать стопки за счет π-стекинг взаимодействий.

Отличительной особенностью галовисмутатов является большое разнообразие структур галовисмутат-анионов. В подавляющем большинстве случаев галовисмутат-анионы образованы октаэдрами $\{\text{BiX}_6\}$, где X = Cl, Br, I (Рисунок 4). В случае изолированных анионов $[\text{BiX}_6]^{3-}$ данные октаэдры могут быть практически идеальными, где все связи Bi–X эквивалентны и могут быть описаны в рамках трехцентровой четырехэлектронной модели связи. Однако чаще всего фрагменты $\{\text{BiX}_6\}$ имеют искаженную октаэдрическую структуру, где более сильным связям Bi–X противолежат более слабые связи. Если рассмотреть природу образования связей в координационном

полиэдре $\{BiX_6\}$, то согласно [66] образование первых трех связей $Bi-X$ происходит за счет взаимодействия p -орбиталей Bi и X , а вторые три связи $Bi-X$ образованы за счет взаимодействия σ^* -орбиталей $Bi-X$ и p -орбиталей атома галогена.

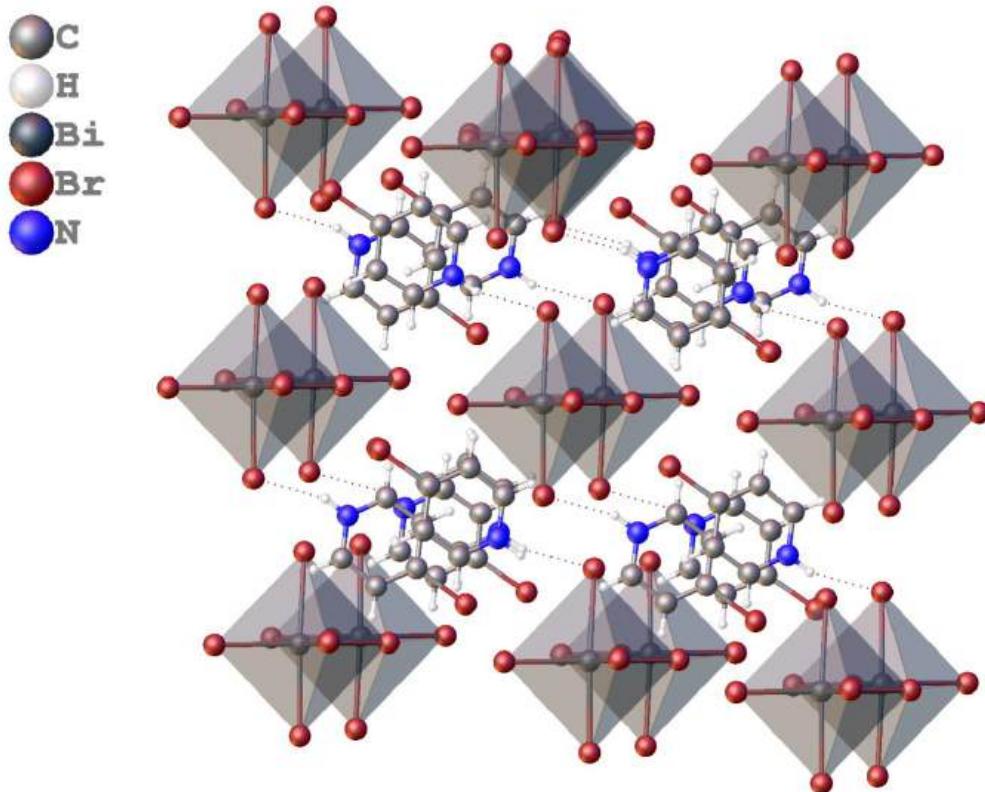


Рисунок 4. Кристаллическая упаковка бромовисмутата 4-бромпиридиния $[4\text{-BrPyH}]_4[Bi_2Br_{10}]$ [65]

Такая октаэдрическая структура аниона расходится с теорией отталкивания электронных пар [67] ввиду наличия неподеленной электронной пары у атома висмута. Считается, что отсутствие влияния на структуру неподеленной электронной пары вызвано в первую очередь плотной упаковкой октаэдрических анионов галометаллатов. При этом для неподеленной электронной пары практически не остается места и образование пентагональной пирамиды становится невозможным [68]. В работе R. Wheeler и R. Kumar [69] отмечалось, что иодометаллаты, как правило, образуют правильные октаэдры $\{M\text{I}_6\}$, тогда как для хлорометаллатов больше характерна искаженная форма октаэдра, в которой три угла меньше 90 градусов и три больше. Такое искажение связывают с некоторой активностью неподеленной пары электронов висмута, которая локализуется на одной из граней октаэдра.

1.2.2. Структуры галовисмутат-анионов

Структуры галовисмутат-анионов можно разделить на изолированные моноядерные и полиядерные анионы (0D) и полимерные структуры (nD, n = 1-3) [15].

Таблица 1. Изолированные галовисмутат-анионы [15].

1	2	3	4	5	6	7	8
$[\text{BiX}_6]^{3-}$	$[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$	$[\text{Bi}_3\text{X}_{11}]^{2-}$	$[\text{Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$	$[\text{Bi}_5\text{X}_{18}]^{3-}$	$[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$	$[\text{Bi}_7\text{X}_{24}]^{3-}$	$[\text{Bi}_8\text{X}_{28}]^{4-}$
	$[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$	$[\text{Bi}_3\text{X}_{12}]^{3-}$	$[\text{Bi}_4\text{X}_{18}]^{6-}$	$[\text{Bi}_5\text{X}_{19}]^{4-}$	$[\text{Bi}_6\text{X}_{26}]^{6-}$		$[\text{Bi}_8\text{X}_{30}]^{6-}$
	$[\text{Bi}_2\text{X}_{11}]^{5-}$	$[\text{Bi}_3\text{X}_{14}]^{5-}$	$[\text{Bi}_4\text{X}_{20}]^{8-}$				

Наиболее часто в структурах образуются **изолированные галовисмутат-анионы** (Таблица 1). Самым простым анионом является октаэдрический моноядерный анион $[\text{BiX}_6]^{3-}$. Такие октаэдры могут объединяться через грани ($[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$, Рисунок 5а), ребра ($[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, Рисунок 5б) или вершины ($[\text{Bi}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$, Рисунок 5г). Наиболее распространенными многоядерными анионами считаются $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ и $[\alpha\text{-Bi}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ (Рисунок 5в) [15]. Известно образование многоядерных анионов, где число атомов висмута может достигать восьми [50].

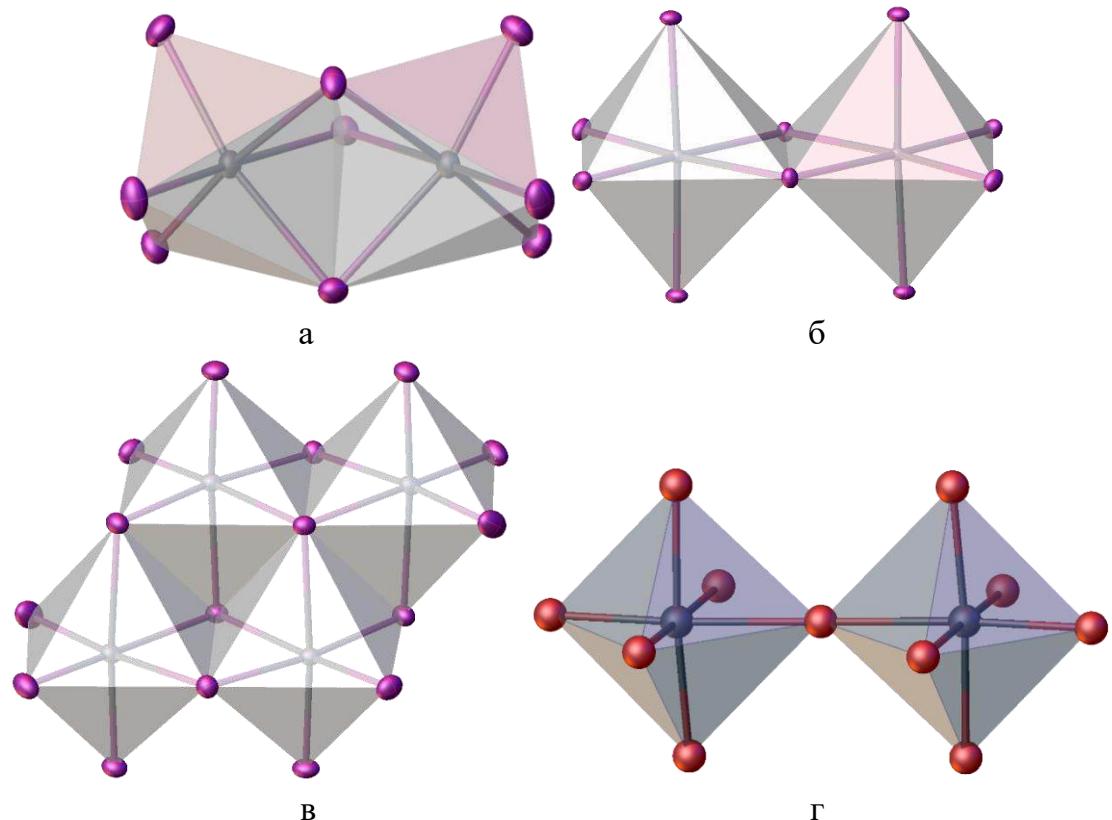


Рисунок 5. Строение полиядерных анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (а), $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ (б), $[\alpha\text{-Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ (в) и $[\text{Bi}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$ (г)

Стоит отметить, что в редких случаях галовисмутат-анионы могут иметь строение отличное от октаэдрического. В частности, в структуре иодовисмутата тетрабензилфосфония [70] и метилтрифенилфосфония [71] были обнаружены анионы $[Bi_2I_8]^{2-}$ и $[BiI_5]^{2-}$. Анион $[Bi_2I_8]^{2-}$ имеет строение искаженной четырехугольной пирамиды, а анион $[BiI_5]^{2-}$ треугольной бипирамиды. Тем не менее данные соединения являются исключениями в ряду галовисмутат-анионов, подавляющее большинство которых образовано октаэдрами $\{BiX_6\}$.

Помимо многоядерных анионов могут образовываться и **полимерные 1D структуры**, в частности, $[BiX_4]_n^{n-}$, $[BiX_5]_n^{2n-}$, $[Bi_2X_8]_n^{2n-}$, $[Bi_2X_9]_n^{3n-}$ и $[Bi_4X_{14}]_n^{2n-}$ [15]. Наиболее распространенными являются полимерные анионы $[BiX_5]_n^{2n-}$ и $[BiX_4]_n^{n-}$ (тип E [15]). Анионы $[BiX_4]_n^{n-}$ образованы фрагментами $\{Bi_2X_{10}\}$, связанными друг с другом через общее ребро. Существует два типа строения анионов $[BiX_5]_n^{2n-}$: зигзагообразные цепи [72] и линейные цепи [30] (Рисунок 6). Структурным звеном зигзагообразной цепи можно обозначить фрагмент $\{Bi_2I_{11}\}$, каждый из которых имеет две общие вершины с соседними звеньями. При этом мостиковые атомы галогена располагаются под углом, близким к 90° (*цис*-связывание). В случае линейных цепей $[BiX_5]_n^{2n-}$ данный угол составляет 180° (*транс*-связывание).

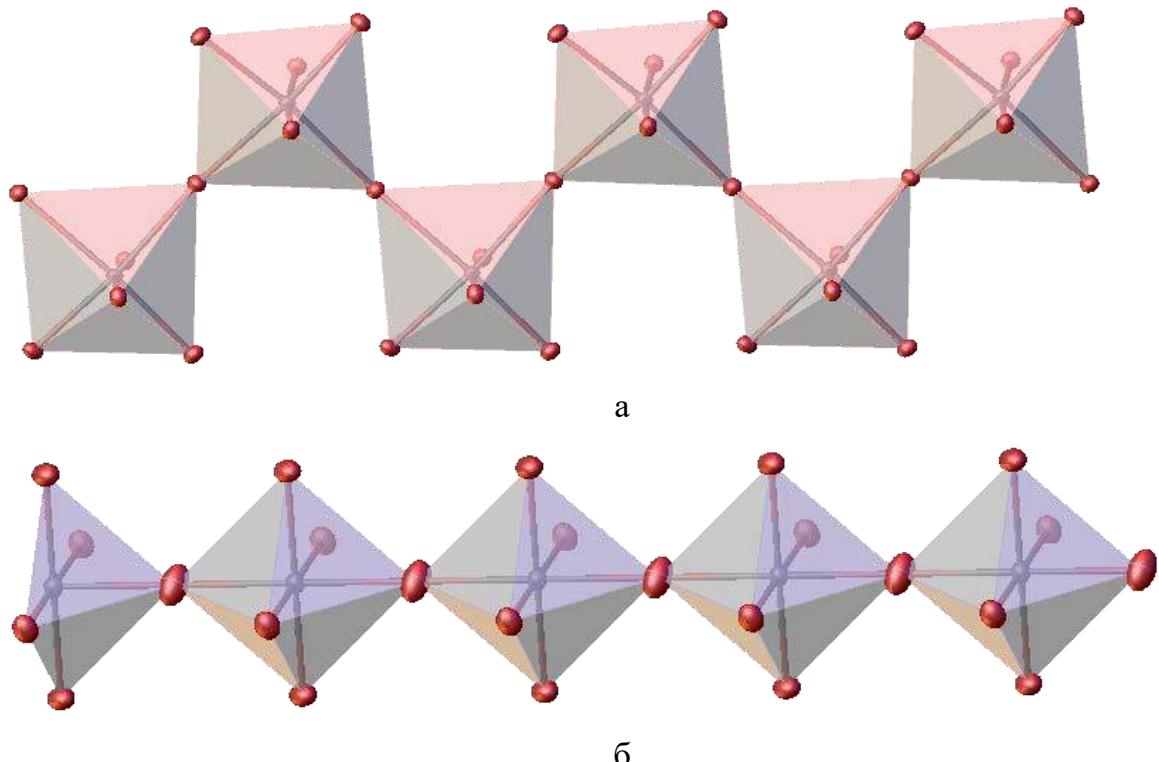


Рисунок 6. Строение зигзагообразных (а) и линейных (б) 1D анионов $[BiX_5]_n^{2n-}$

Галовисмутат-анионы с 2D структурой образуются крайне редко. На данный момент известно всего несколько соединений с 2D анионными цепями, образованными анионом $[Bi_2X_9]_{n^{3n^-}}$ [26, 73–76] и анионом $[Bi_2I_7]_{n^{n^-}}$ [77]. Анион $[Bi_2X_9]_{n^{3n^-}}$ в большинстве структур образован октаэдрами $\{BiX_6\}$, каждый из которых имеет общую вершину с тремя соседними октаэдрами. Структура аниона $[Bi_2I_7]_{n^{n^-}}$ образована выше описанными цепями $[BiI_4]_{n^{n^-}}$. Эти цепи соединены в слои общими вершинами октаэдров $\{BiI_6\}$ со смежными цепями.

В отличие от свинец содержащих первоскитов галовисмутаты не образуют трехмерных анионных каркасов в структуре. Ввиду большего заряда катиона Bi^{3+} по сравнению с Pb^{2+} соединения состава $ABiX_3$ (A – нейтральная гостевая молекула) могут содержать только незаряженные молекулы в 3D каркасе BiX_3 . Особенностью трехмерных анионных каркасов, как, например, в иодоплюмбате метиламмония, является способность к эффективному переносу заряда во всех трех направлениях в кристалле. Кроме того, такие структуры обладают очень низкими значениями E_g (~1.55 эВ) [1]. В связи с этим получение галовисмутатов с 1D и 2D анионными каркасами является важной задачей.

1.2.3. Сольваты гибридных галовисмутатов

Кристаллические структуры гибридных галовисмутатов часто содержат сольватированные или координированные молекулы растворителя в структуре. Согласно данным КБСД [64], около 20% всех известных структур галовисмутатов содержат молекулы растворителя. Сольваты галовисмутатов вызывают интерес исследователей по двум основным причинам. Во-первых, встраивание молекул растворителя в кристаллическую структуру приводит к образованию новых по строению соединений, которые могут обладать отличными свойствами от структуры, не содержащей молекул растворителя. В частности, наличие молекул растворителя в структуре может приводить к улучшению фотолюминесцентных свойств материала [38]. Во-вторых, сольваты играют важную роль в получении тонких пленок галовисмутатов. Основным способом получения тонких пленок является нанесение концентрированных растворов галовисмутатов на оксидную поверхность подложки [78]. Дальнейшее удаление растворителя может происходить через промежуточную стадию образования сольватов на поверхности подложки, которые затем разлагаются и приводят к образованию конечного продукта. На

этом этапе важно понимать, какие сольваты могут образоваться и к каким продуктам может привести их разложение, чтобы получить тонкую пленку нужного фазового состава.

Наиболее часто встречаются водные сольваты галовисмутатов. Молекулы воды дополнительно стабилизируют кристаллическую структуру за счет образования прочных водородных связей с катионом и анионом. Благодаря небольшому размеру молекул воды структура галовисмутата может практически не меняться по сравнению со структурой, не содержащей сольватированных молекул [79]. Сольваты с другими некоординированными молекулами растворителя встречаются гораздо реже. В частности, на момент 2023 года было известно три сольвата с тетрагидрофураном [80–82], три с метанолом [83,84], четыре с этанолом [85–87], два с диэтиловым эфиром [88], девять с ацетоном [81,88–94] и двенадцать с ацетонитрилом [94–98]. Отдельно стоит сказать про сольваты ДМСО и ДМФА, которые играют важную роль в получении тонких пленок. Практически все галовисмутаты отлично растворяются в этих растворителях за счет высокого сродства ДМСО и ДМФА к Bi^{3+} и галогенам. Органические катионы также хорошо растворимы в этих растворителях. По этой причине их часто используют для приготовления концентрированных растворов галовисмутатов для получения тонких пленок. Однако сольваты галовисмутатов, содержащие в структуре ДМСО и ДМФА практически не изучены. Известно всего четырнадцать сольватов с ДМСО [99–108] и восемь сольватов с ДМФА [109–112] на момент 2023 года.

Несмотря на важную роль сольватов в получении тонких пленок галовисмутатов, их свойства и фазовые превращения при нагревании слабо изучены. Известно, что удаление молекул растворителя при нагревании может приводить как к перестройке структуры, так и к сохранению исходной структуры сольвата. В работе [79] описано разложение водных сольватов хлоровисмутатов метилвиологена, легированных иодом. Авторами было отмечено, что десольватация некоторых соединений может приводить не только к перестройке структуры, например повороту объемных органических молекул на 90° , но и к перераспределению Cl/I в анионе. В то же время фотохромные свойства как сольватов, так и безводных галовисмутатов практически не отличались.

Таким образом, строение гибридных галовисмутатов и, в частности, галовисмутат-анионов очень разнообразно. Кристаллические структуры галовисмутатов могут быть

образованы как моноядерными и многоядерными анионами $[Bi_xHal_y]^{n-}$ ($Hal = Cl, Br, I$), так и 1D и 2D полимерными анионами с разным строением. Кроме того, гибридные галовисмутаты имеют высокую склонность к образованию сольватов с молекулами H_2O , ДМСО, ДМФА и другими растворителями. Однако причины такого разнообразия структур анионов, а также возможность целенаправленно получать соединения с заданным строением аниона практически не изучены в литературе.

1.3. Влияние структуры галовисмутатов на их оптические свойства

Большинство гибридных галовисмутатов в отличие от галоплюмбатов обладают высокими значениями оптической ширины запрещенной зоны. В связи с этим диапазон поглощения солнечного света галовисмутатами оказывается недостаточно широким для применения их в качестве индивидуальных светопоглощающих материалов. В то же время гибридные галовисмутаты могут быть использованы в тандемных солнечных ячейках и фотодетекторах. Однако для этого необходимо уметь точно настраивать диапазон поглощения света материалов на основе галовисмутата. Стоит отметить, что оптические свойства галовисмутатов напрямую зависят от их кристаллической структуры. В связи с этим исследователи активно изучают возможные факторы строения структуры галовисмутатов, которые влияют на оптические свойства соединений, чтобы уменьшить значения E_g галовисмутатов или получать структуры с заданным значением E_g .

1.3.1. Теоретическая основа: ширина запрещенной зоны и электронная плотность состояний

Для эффективного преобразования солнечной энергии необходимо, чтобы светопоглощающий слой галометаллата поглощал весь поступающий свет, то есть обладал значением $E_g \sim 1.3$ эВ, соответствующим пределу Шокли-Квиссера [113]. Галоплюмбаты со структурой перовскита обладают близкими к пределу значениями E_g . Однако галовисмутаты, в основном, имеют значения больше 1.9 эВ. При этом предварительное исследование показывает, что, несмотря на ограниченный диапазон поглощения солнечного света, соединения висмута демонстрируют высокое оптическое поглощение (коэффициент поглощения), сравнимое с соединениями свинца [41].

Значение E_g галовисмутатов, также как и галоплюмбатов, чаще всего определяется переходом p -X \rightarrow $6p$ -M (X = Cl, Br, I; M = Pb, Bi) (Рисунок 7) [114]. По данным [114,115] данный переход не зависит от строения аниона ($[\text{BiI}_4]_{n^{n^-}}$, $[\text{BiBr}_5]_{n^{2n^-}}$, $[\text{BiCl}_5]_{n^{2n^-}}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ и $[\text{BiI}_6]^{3-}$) и типа полупроводника, при этом изменяется только энергетическая щель между валентной зоной (p -X) и зоной проводимости ($6p$ -M). Кроме того, согласно квантово-химическим расчетам ряда структур галовисмутатов, строение галовисмутат-аниона вносит значительный вклад в ширину энергетической щели. Считается, что чем выше размерность аниона, тем ниже значения ширины запрещенной зоны. Кроме того, энергия $5p$ -орбиталей иода лежит близко к энергии $6p$ -орбиталей висмута, что обуславливает более низкие значения E_g иодовисмутатов по сравнению с хлоро- или бромовисмутатами.

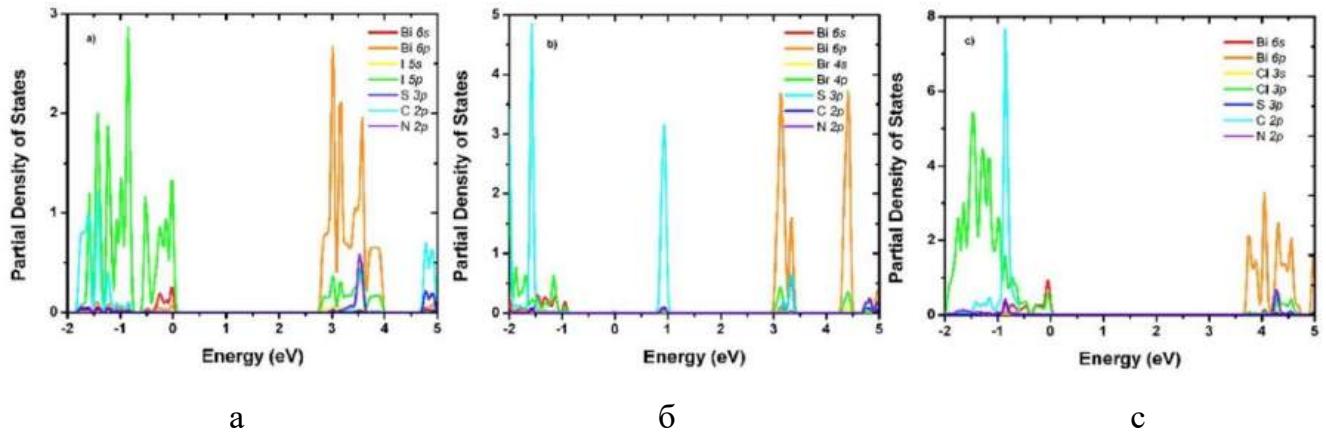


Рисунок 7. График электронной плотности электронных состояний иodo- (а), бромо- (б) и хлоровисмутата (с) 2-метилизотиурония [114]

В ряде работ на основании данных квантово-химических расчетов предполагают, что энергетический переход осуществляется не только на $6p$ -орбитали висмута, но также и на p -орбитали ароматических циклов, вакантные орбитали которых находятся ниже по энергии, чем орбитали металла. Однако на практике такой перенос обычно не осуществляется и является запрещенным, что подтверждается данными спектроскопии диффузного отражения. Влияние органического катиона, как правило, ограничено более сильным поглощением галовисмутатов в УФ-диапазоне. Это связывают с переходами $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряженных органических катионах [115].

Из-за октаэдрического строения фрагментов $\{\text{BiX}_6\}$ возникают различные предположения о локализации неподеленной электронной пары $6s$ -Bi. По некоторым

данным стереохимически активная неподеленная электронной пара Bi^{3+} может приводить к искажению формы октаэдров $\{\text{BiX}_6\}$, в частности к увеличению длин связей $\text{Bi}-\text{X}$ с одной из сторон полиэдра [69]. При этом искажение октаэдров висмута часто наблюдается в случае хлоро- и бромовисмутатов, тогда как в иодовисмутатах неподеленная электронная пара Bi^{3+} обычно неактивна ввиду более рыхлой электронной оболочки атомов иода. В недавних работах утверждается, что в иодовисмутатах существует перекрывание $6s$ -орбиталей висмута с $5p$ -орбиталью галогенов (Рисунок 8) [116]. При этом происходит образование минимума (связывающее взаимодействие) и максимума (разрыхляющее взаимодействие) валентной зоны. Такие взаимодействия неподеленной электронной пары Bi^{3+} могут приводить к дополнительному уменьшению значений E_g иодовисмутатов.

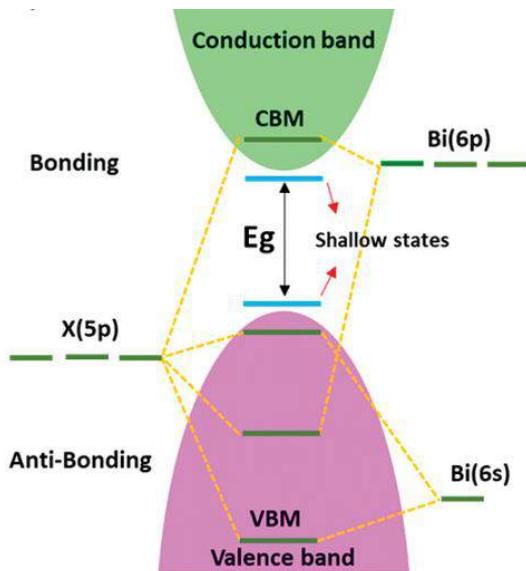


Рисунок 8. Зонная структура галовисмутатов [116]

1.3.2. Определение типа проводимости и оптической ширины запрещенной зоны на основе экспериментальных данных

Как правило, значения оптической ширины запрещенной зоны получают, исходя из данных спектроскопии диффузного отражения. Для этого сначала регистрируют спектр отраженного света веществом в диапазоне 300-900 нм. При этом сам образец находится в матрице стандарта из TiO_2 , BaSO_4 или целлюлозы. Полученный спектр отражения переводят в соответствующий спектр поглощения с помощью функции Кубелка-Мунка [117]:

$$F(R_d) = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d} \quad (1)$$

где R_d – это коэффициент отражения бесконечно толстого образца ($\frac{R_{sample}}{R_{standart}}$).

Метод Таука основан на предположении, что зависящий от энергии света коэффициент поглощения α , который можно заменить функцией Кубелка-Мунка, может быть представлен уравнением:

$$(F(R_d) \cdot h\vartheta)^{1/\gamma} = B(h\vartheta - E_g) \quad (2)$$

где коэффициент γ равен $\frac{1}{2}$ для прямозонных полупроводников и 2 для не прямозонных полупроводников.

Энергия края полосы поглощения вещества отвечает энергии, где функция $(F(R_d) \cdot h\vartheta)^{1/\gamma}$ стремится к 0. В связи с этим строят график Таука (Рисунок 9) как зависимость функции $(F(R_d) \cdot h\vartheta)^{1/\gamma}$ от $h\vartheta$ [118]. Значения E_g определяют экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$. Ошибка определения E_g обычно невелика и находится в диапазоне ± 0.01 эВ.

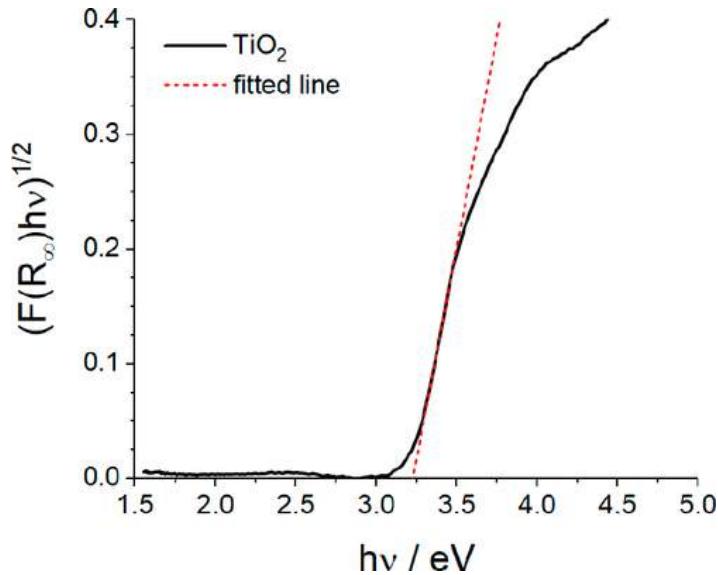


Рисунок 9. График Таука для TiO_2 (непрямозонный полупроводник, $E_g = 3.2$ эВ) [119]

Для правильного расчета значений E_g и оценки оптического поглощения галовисмутатов необходимо знать тип полупроводника. Соединения с низкими значениями E_g , но низким поглощением обычно оказываются малоэффективными. Считается, что наилучшим поглощением света обладают прямозонные полупроводники.

Тем не менее галометаллаты с непрямым переходом могут также работать хорошо, если доступен прямой переход с достаточно низкой энергией [120], что часто характерно для галовисмутатов. Обычно тип проводимости определяют из данных квантово-химических расчетов зонной структуры галовисмутатов. Однако данный расчет является трудоемким. В связи с этим часто используют упрощенных метод [119], который позволяет предположить тип проводимости по краю полосы поглощения на графике Таука. Тип перехода в полупроводнике определяют путем сравнения края полос поглощения на графиках Таука, рассчитанных с коэффициентом $\gamma = \frac{1}{2}$ (прямой переход) и 2 (непрямой переход). График, где край полосы выражен сильнее, считается правильным и, исходя из коэффициента γ , определяется тип проводимости полупроводника.

1.3.3. Твердые растворы и факторы влияния на оптические свойства галовисмутатов

Значение ширины запрещенной зоны галовисмутатов во многом влияет на потенциал применения этого соединения в качестве светопоглощающего материала. Соединения с низкими значениями E_g (< 1.8 эВ) поглощают свет практически во всей видимой области. В связи с этим исследователи активно пытаются найти способы получения галовисмутатов с заданным значением E_g . Группами С.А. Адонина, а также А.В. Шевелькова были исследованы галогенные межмолекулярные взаимодействия в различных структурах галометаллатов [121–124]. В результате было показано, что образование коротких контактов $X \cdots X$ в комплексах галометаллатов, содержащих молекулы Br_2 и I_2 , приводят к существенному снижению ширины запрещенной зоны этих соединений. Такие соединения, содержащие полигалогениды, легко образуются и обладают очень низкими значениями E_g (1.37 эВ [122]). К сожалению, данные комплексы чаще всего оказываются нестабильными при комнатной температуре и со временем разлагаются. Кроме того, для полигалогенидов характерен другой тип перехода, а значения E_g определяются наличием полигалогенида в структуре. Также существует предположение, что контакты $X \cdots X$ в структуре могут приводить к переносу заряда с аниона на катион и уменьшению значения E_g соединения [54]. Однако существует ряд соединений, где такие контакты образуются, но при этом значения E_g остаются высокими.

Как было сказано выше, значение E_g определяется переходом p -X \rightarrow $6p$ -Bi. В связи с этим, в зависимости от используемого галогена (Cl/Br/I) значение E_g конечного соединения будет отличаться. Поэтому более надежным методом тонкой настройки значений E_g считается использование твердых растворов с переменным составом галогенов. Образование твердых растворов галометаллатов с высокой симметрией как у перовскитов обычно не приводит к изменению пространственной группы и типа кристаллической решетки. Кроме того, параметры решетки и значения E_g [125] подчиняется закону Вегарда [126,127]. Таким образом, становится возможным проводить тонкую настройку оптических свойств получаемых соединений. Данный подход был хорошо изучен в структурах галоплюмбатов и позволил добиться увеличения эффективности солнечного элемента [128–136].

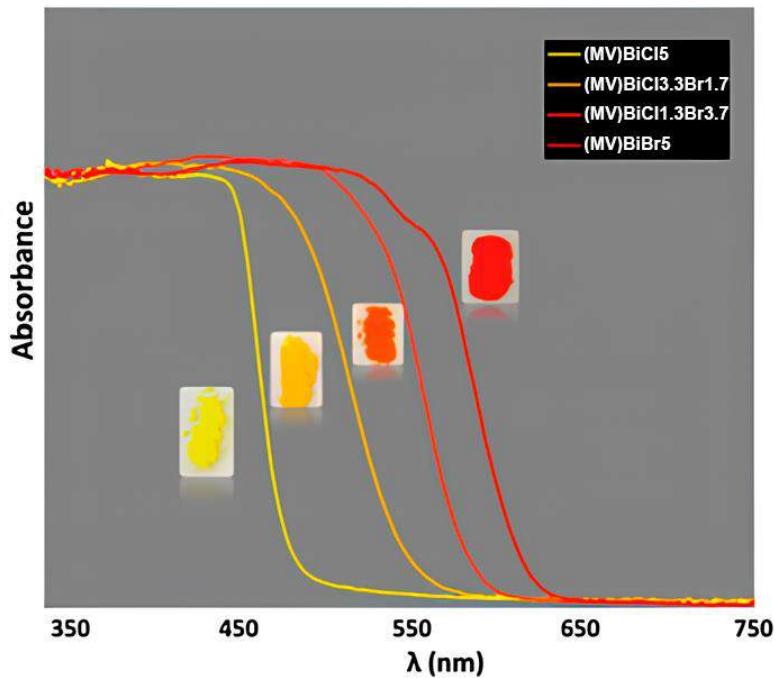


Рисунок 10. УФ-видимый спектр образцов твердого раствора $[\text{MV}][\text{BiCl}_{5-x}\text{Br}_x]$ [137]

К сожалению, твердые растворы галовисмутатов не так хорошо изучены. Кроме того, большинство галовисмутатов имеет низкую симметрию упаковки, что приводит к образованию нескольких симметрично независимых атомов галогена в структуре. В связи с этим, часто наблюдаются различные отклонения параметров от закона Вегарда. Так, в работе [137] были описаны хлоро- и бромовисмутаты метилвиологена ($[\text{MV}][\text{BiCl}_5]$ и $[\text{MV}][\text{BiBr}_5]$), а также три смешанных галовисмутата метилвиологена $[\text{MV}][\text{BiCl}_{3.3}\text{Br}_{1.7}]$, $[\text{MV}][\text{BiCl}_{1.3}\text{Br}_{3.7}]$ и $[\text{MV}][\text{BiBr}_{3.2}\text{I}_{1.8}]$ (Рисунок 10). В процессе замещения Cl/Br в твердых

растворах $[MV][BiCl_{5-x}Br_x]$ происходит преимущественное заполнение атомами Br терминальных позиций галогенов в линейной анионной 1D-цепи. При этом закон Вегарда в данных твердых растворах не наблюдается несмотря на линейную зависимость объема решетки от доли брома. В то же время в твердых растворах $[MV][BiBr_{5-x}I_x]$ наблюдается преимущественное замещение иодом мостиковых позиций и лишь затем терминальных. При доле иода 36% мостиковые позиции полностью заселены атомами иода. К сожалению, судить о характере зависимости параметров ячейки от доли галогена не представляется возможным в связи с изменением типа решетки при переходе к чистому $[MV][BiI_5]$ [138].

Другим примером твердых растворов являются галовисмутаты 4-аминопиридиния $[4-NH_3Py][BiBr_{4-x}I_x]$ [139]. Замещение Br/I в данной серии твердых растворов происходит также неравномерно. В первую очередь атомы иода заполняют мостиковые позиции галогенов, а лишь затем терминальные. В результате зависимость параметров решетки и значений E_g от доли иода в структуре аниона оказывается нелинейной (Рисунок 11).

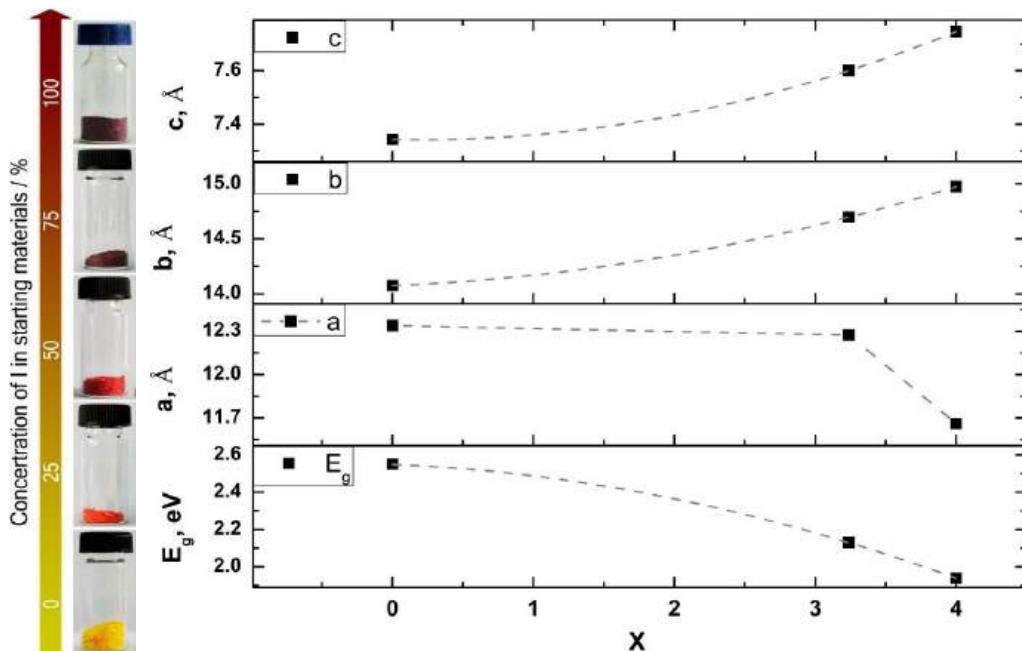


Рисунок 11. Фотографии твердых растворов $[4-NH_3Py][BiBr_{4-x}I_x]$ [139] с различным содержанием иода (слева) и графики зависимости значений E_g и параметров ячейки a , b и c от содержания иода (X) в образце (справа)

Сильное отклонение от закона Вегарда также наблюдается в структуре смешанных хлоро-бромовисмутатов N-метил-1,3-диаминопропана, описанных в работе [140].

Несмотря на то, что во всех структурах позиции галогенов в анионной 1D-цепи $[BiCl_{5-x}Br_x]^{2n-}$ заселены в равной степени, при достижении доли брома в структуре ~40% происходит изменение тренда зависимости объема ячейки от доли брома. В результате параметр a уменьшается на 0.1 Å, несмотря на увеличение доли брома в структуре с 22% до 36%. Дальнейшее изменение параметра a носит линейный характер.

Образование твердых растворов также может происходить и в случае соединений с изолированными галовисмутат-анионами. В работе [141] описано 4 галовисмутата диэтиламмония $[NH_2(CH_2CH_3)_2]_3[BiCl_{6-x}Br_x]$ с переменным составом Cl/Br, кристаллизующихся в гексагональной ячейке. При увеличении доли брома в образце наблюдается резкое уменьшение ширины запрещенной зоны соединений. При этом атомы брома в структуре в первую очередь замещают три из шести галогенных позиций в анионе $[BiCl_{6-x}Br_x]^{3-}$. Несмотря на неравномерное замещение Cl/Br в разных галогенных позициях, зависимость доли брома от объема решетки и параметров a и c линейна и данный ряд твердых растворов подчиняется закону Вегарда.

Таким образом, внедрение полигалогенидных фрагментов в кристаллическую структуру гибридных галовисмутатов позволяет существенно снизить значение E_g . В то же время такие структуры оказываются не очень стабильными, а понижение значений E_g достигается за счет встраивания полигалогенидного фрагмента без прямого взаимодействия с атомом висмута. Стоит отметить, что существуют основания полагать, что твердые растворы галовисмутатов могут быть использованы для контролирования значений E_g получаемых соединений. В то же время необходимо более тщательно изучить особенности образования твердых растворов гибридных галовисмутатов, чтобы выявить характерные для них тренды изменения значений E_g .

1.4. Прототипы солнечных элементов на основе галовисмутатов

На данный момент существует ограниченный ряд галовисмутатов, которые были изучены в качестве светопоглощающих соединений в солнечных элементах. Такие ячейки демонстрируют высокую стабильность в условиях эксплуатации. В то же время для ячеек на основе галовисмутатов характерны низкие значения эффективности преобразования

света. Тем не менее исследователям удалось выработать методики, которые позволили получить ячейки со значением эффективности вплоть до 5.6%.

1.4.1. Строение и принцип работы перовскитных солнечных ячеек

Солнечные ячейки на основе галометаллатов и галовисмутатов, в частности, образованы несколькими функциональными слоями. В общем виде строение ячейки можно представить следующим образом: токопроводящий слой (FTO) → электронно-транспортный слой (ETM) → тонкая пленка галометаллата → дырочно-проводящий слой (HTM) → металлический электрод (Рисунок 12).

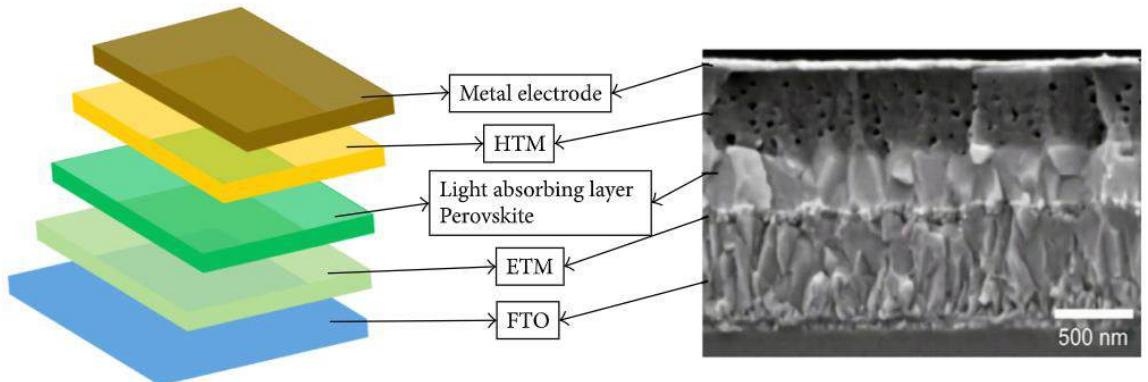


Рисунок 12. Строение перовскитной солнечной ячейки [142]

Принцип работы перовскитных солнечных ячеек построен на способности галометаллатов поглощать光子 с образованием экситонов (электронно-дырочных пар) [142]. Из-за небольшой энергии образования экситонов становится возможным образование свободных носителей заряда (свободные электроны и дырки). В процессе переноса заряда образовавшиеся свободные электроны и дырки переходят на ETM и HTM, соответственно.

В качестве HTM в ячейках на основе галовисмутатов часто применяют Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-тетракис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен), РЗНТ (поли(3-гексилтиофен-2,5-диил)), РТАА (поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]), TQ1 (поли[[2,3-бис(3-октилоксифенил)-5,8-хиноксалинедиил]-2,5-тиофендиил]) и другие. В частности, в рамках изучения влияния HTM на характеристики ячейки на основе CsBi₃I₁₀ было показано, что TQ1 позволяют добиться

наилучших показателей [143]. Авторы связывают это с тем, что ТQ1 показывают высокую квантовую эффективность в том числе в красной части спектра.

В качестве ЕТМ, как правило, используется TiO_2 , SnO_2 и иногда NiO_x [144]. При этом в последнее время наиболее популярными стали ячейки с содержанием мезопористых оксидов TiO_2 или SnO_2 . В работе [145] было отмечено, что использование мезопористых оксидов позволяет добиться более равномерного роста пленки галовисмутата. Кроме того, к преимуществам мезопористых оксидов можно отнести их высокую пористость и большую удельную поверхность (до 1000 м²/г). Наличие мезопористого слоя позволяет светопоглощающей пленке лучше взаимодействовать со слоем ЕТМ, а также выполнять функциональные задачи, такие как транспортировка электронов, блокировка дырок и ингибирование рекомбинации электронно-дырочных пар в слое FTO, тем самым повышая эффективность устройства.

1.4.2. Методы получения тонких пленок галовисмутатов

Одной из наиболее сложных задач в получении эффективной солнечной ячейки является получение тонкой пленки галометаллата на поверхности оксидного материала. Эффективность полученной ячейки напрямую зависит от толщины этого слоя и морфологии полученной пленки. В связи с этим важной задачей является оптимизация методов получения тонких пленок. Существует три основных метода изготовления перовскитных солнечных ячеек на основе галовисмутатов. К ним относятся метод одностадийного спин-коатинга [41], двухстадийного спин-коатинга [146], а также метод парофазного осаждения [147].

Одностадийный спин-коатинг является наиболее распространенным методом изготовления солнечных элементов ввиду своей простоты. Общую схему получения светопоглощающих пленок таким методом можно представить следующим образом (Рисунок 13). На вращающуюся оксидную подложку (ЕТМ слой) наносится раствор галовисмутата. В качестве растворителей обычно используют гамма-бутиrolактон (ГБЛ), диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО). Под действием центробежной силы раствор равномерно распределяется по подложке, после чего нагреванием [41] или действием антисольвента (хлорбензола) [148] вызывают кристаллизацию вещества на поверхности подложки. Однако, несмотря на простоту

метода, контролировать свойства пленки, включая толщину, однородность и морфологию поверхности, сложно. Кроме того, при наличии в структуре объемного органического катиона трудно найти хороший растворитель, который бы позволял получить раствор с высокой концентрацией галловисмутата.

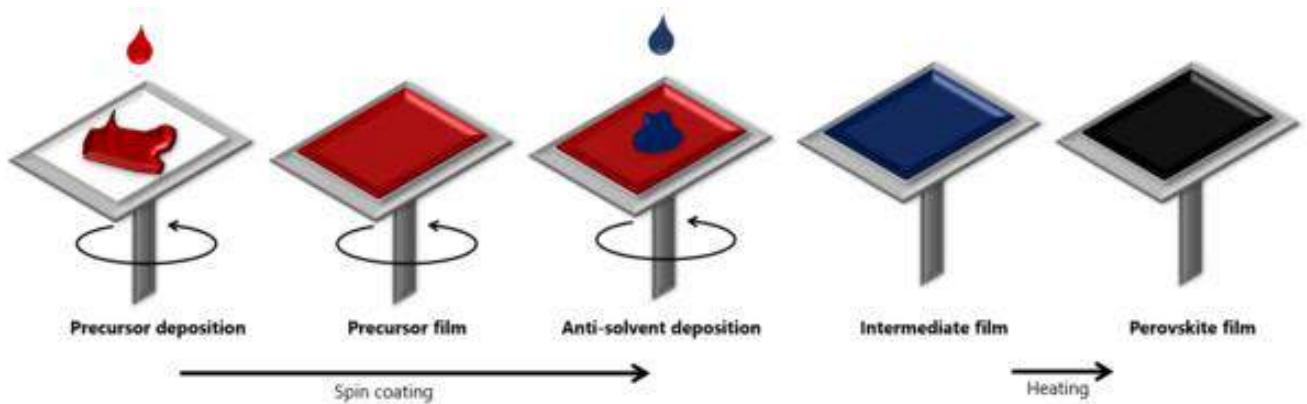


Рисунок 13. Процесс нанесения тонкой пленки перовскита методом одностадийного спин-коатинга с использованием антисольвента [149]

В связи с этим для получения более качественных пленок часто используют метод двухстадийного спин-коатинга [146,150]. На первом этапе происходит нанесение галогенида висмута на подложку. Затем поверх пленки галогенида висмута наносят слой органического галогенида методом спин-коатинга или погружением образца в раствор органического галогенида на несколько минут. Полученный образец ополаскивают в растворителе в течение 5-10 секунд, чтобы удалить остатки непрореагированного органического иодида. Остатки растворителя с пленки удаляют выдерживанием образца под вакуумом или с помощью небольшого нагрева. Данный способ позволяет лучше контролировать процесс нанесения, что приводит к получению более качественной пленки по сравнению с методом одностадийного нанесения.

Метод парофазного осаждения является наиболее сложным методом с технической точки зрения, однако позволяет добиться наилучшего качества пленки [147,152]. Также как и в случае двухстадийного спин-коатинга пленка формируется за два этапа, путем последовательного нанесения галогенида висмута и органического галогенида (Рисунок 14). При этом один или оба компонента наносят осаждением из паровой фазы.

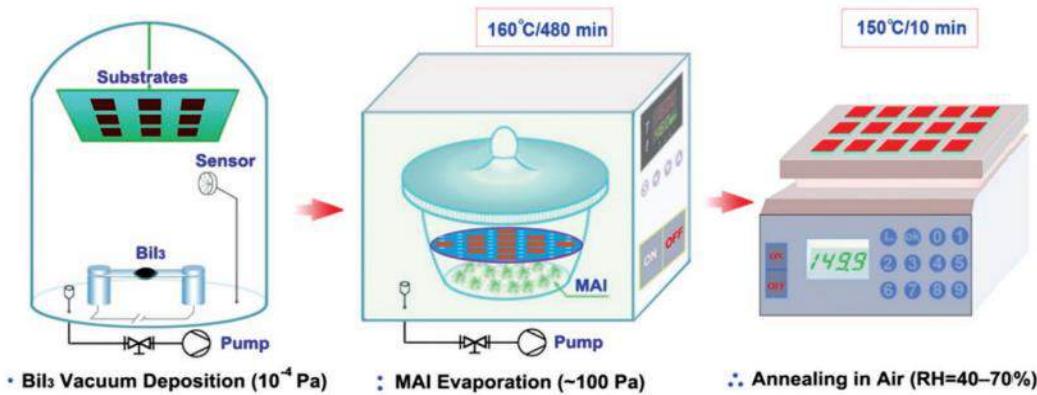


Рисунок 14. Процесс нанесения тонкой пленки иодовисмутата метиламмония методом парофазного осаждения [151]

В частности, слой BiI₃ может быть нанесен с помощью сублимации BiI₃ под действием вакуума (~10⁻⁴ Па) как при нагревании иодида (120°C) [153], так и без нагревания [151] с последующим осаждением паров BiI₃ на подложке. При этом подложка помещается, как правило, над источником галогенида висмута. Образование пленки галовисмутата происходит при помещении полученной пленки BiI₃ в пары органического основания [154] или осаждением на ее поверхности органического иодида в условиях вакуума [151]. Полученный образец часто выдерживают при повышенной температуре, чтобы реакция между слоями прошла до конца. Данный способ нанесения позволяет получить гомогенную пленку галовисмутата с хорошим взаимодействием между слоями. Методом парофазного осаждения была получена наиболее эффективная (3.17%) среди гибридных галовисмутатов ячейка [147].

1.4.3. Солнечные элементы на основе галовисмутатов, их эффективность и перспективы использования

Впервые перовскитные солнечные ячейки на основе галовисмутатов были получены в 2015 году [41]. Для получения тонкопленочных солнечных ячеек были использованы галовисмутаты Cs₃Bi₂I₉, [CH₃NH₃]₃[Bi₂I₉] и [CH₃NH₃]₃[Bi₂I₉Cl_x], свинцовые аналоги которых показывали хорошие результаты. Для получения тонких пленок галовисмутатов были использованы растворы иодидов CsI и [CH₃NH₃]I с BiI₃ в смеси растворителей ДМФА/ДМСО (7:3 по объему). Полученные растворы наносили на поверхность мезопористого TiO₂ методом спин-коатинга. Некоторые характеристики полученных пленок представлены на рисунке 15 [116].

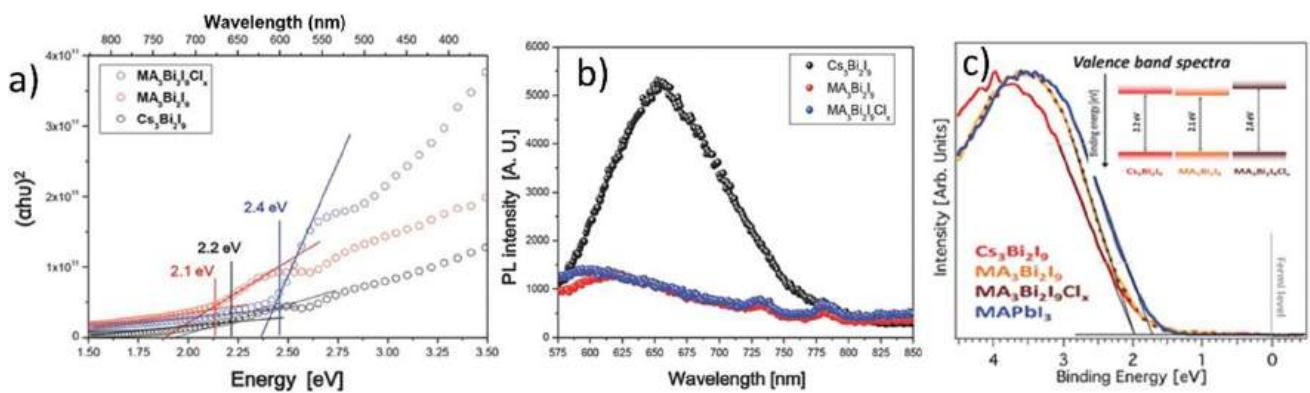


Рисунок 15. Спектр диффузного отражения (а), спектр фотолюминесценции (б) и спектр валентной зоны (с) образцов $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ и $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9\text{Cl}_x]$ [116]

Наибольшая эффективность была показана ячейкой на основе $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ и составила 1.09%. Для ячеек на основе $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ и $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9\text{Cl}_x]$ эффективность оказалась очень низкой: 0.12% и 0.003%, соответственно. Существенно увеличить эффективность ячейки на основе $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ удалось после доработки метода получения тонкой пленки галовисмутата [147]. Исследователями был предложен парофазный метод нанесения пленки. В результате было установлено, что взаимодействие раствора BiI_3 с парами $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{I}$ в течение 25 мин приводит к получению оптимальной по толщине и морфологии тонкой пленки $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. Кроме того, вместо Spiro-MeOTAD в качестве дырочного проводника был использован поли(3-гексилтиофен-2,5-диил). Эффективность такой солнечной ячейки составила рекордные для органических галовисмутатов 3.17%. При этом ячейка обладала высокой стабильностью в условиях эксплуатации на длинной дистанции.

Одним из примеров солнечных ячеек на основе галовисмутатов N-гетероциклических катионов является ячейка на основе иодовисмутата пиридиния $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ [155]. Пленка галовисмутата была получена методом одностадийного спин-коатинга на поверхности мезопористого TiO_2 (Рисунок 16). Одним из преимуществ иодовисмутата пиридиния является наличие в структуре 1D аниона $[\text{BiI}_4]_{n^-}$, что может приводить к более эффективному транспорту зарядов вдоль направления цепи по сравнению с иодовисмутатом метиламмония. Кроме того, данное соединение обладает более низким значением E_g (1.98 эВ). Солнечная ячейка на основе $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ показала эффективность около 0.9%, несмотря на отсутствие слоя НТМ в ее структуре. В то же время авторы отмечают, что воспроизводимость результатов была низкой.

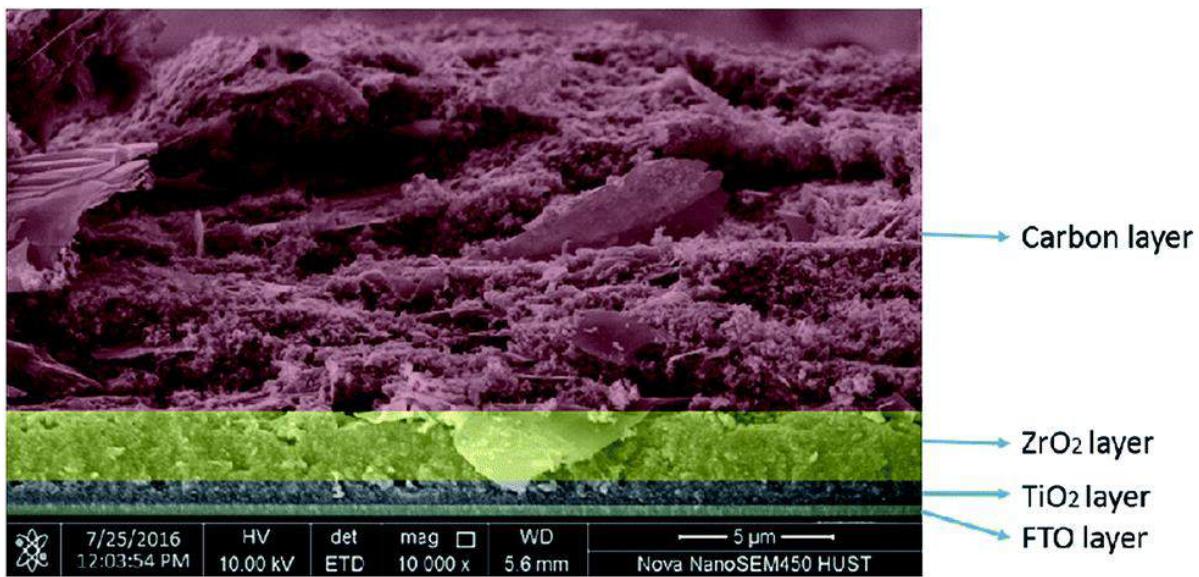


Рисунок 16. Поперечное сечение солнечной ячейки на основе $[PyH][BiI_4]$ [155]

Недавно было установлено на примере $Cs_3Bi_2I_9$, что эффективность солнечных элементов существенно зависит от наличия и природы слоя НТМ. Наилучшее значение эффективности, равное 3.2%, наблюдалось при использовании иодида меди (I) в качестве НТМ [47]. На данный момент рекорд эффективности перовскитных солнечных ячеек на основе галовисмутатов (не только гибридных) согласно [156] принадлежит ячейке на основе иодовисмутата серебра $Ag_3BiI_{5.92}S_{0.04}$, легированного атомами серы (Рисунок 17) [16]. Внедрение атомов серы в кристаллическую решетку позволило существенно понизить значение E_g соединения. В результате эффективность данной ячейки составила 5.56%.

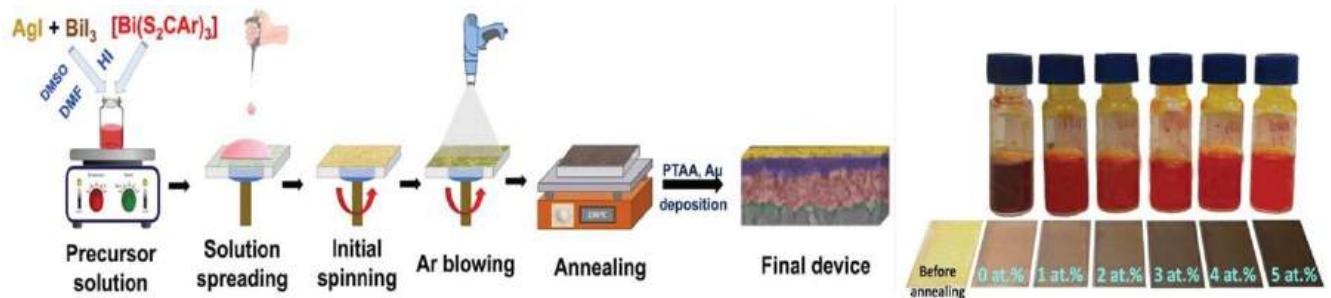


Рисунок 17. Иллюстрация получения тонких пленок $Ag_3BiI_{6-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) [16]

Таким образом, на данный момент, несмотря на все усилия, эффективность перовскитных солнечных ячеек на основе гибридных галовисмутатов остается низкой относительно ячеек на основе галоплюмбатов. Прежде всего, это связано с отсутствием кристаллических структур с трехмерным анионным каркасом, таким как у

галоплюмбатов цезия, метиламмония и формамидиния, которые показывают высокую эффективность. Отсутствие такого каркаса приводит к тому, что транспорт свободных носителей заряда в тонких пленках галовисмутатов оказывается существенно менее эффективным. Более того, высокие значения ширины запрещенной зоны исследованных галовисмутатов (2.0-2.3 эВ) существенно ограничивают теоретически возможную эффективность преобразования солнечного света. В связи с этим, важной задачей становится получение новых галовисмутатов с трехмерным анионным каркасом и низкими значениями E_g , а также разработка методов нанесения тонких пленок таких структур на оксидные подложки.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования

2.1.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) большинства образцов проводили на лабораторных приборах SMART APEX II и Bruker D8 Venture (излучение MoK_α 0.71073 Å, графитовый монохроматор), оборудованных 2D CCD детектором. Полученные данные интегрировали в программах APEX II [157] или APEX III [158]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам в программах SADABS [159] или TWINABS [160]. Кристаллические структуры мелкокристаллических образцов **76** и **147** были изучены с использованием синхротронного источника излучения на станции «РСА» в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий. Результаты обрабатывали в программе iMOSflm [161]. Данные для соединений **18**, **29**, **44** и **46** получены на станции BM01 Европейского центра синхротронных исследований (дифрактометр PILATUS@SNBL) [162]. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ SNBL ToolBox [162] и CrysAlis (Rigaku Oxford Diffraction).

Все структуры решены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов с использованием SHELXT, и уточнены с использованием SHELXL [163] в программе OLEX2. Все неводородные атомы уточнены с изотропными параметрами смещения. Величины заселенностей разупорядоченных атомов (при наличии таковых в структуре) получены при анизотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены как подвижные атомы с заданным относительным параметром изотропного смещения ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для ароматических атомов и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для алифатических атомов). Экспериментальные данные для структур с соответствующим рефкодом (Таблица 23) депонированы в Кембриджскую базу структурных данных [64]. Более подробную информацию об использовании РСА для отдельных соединений можно найти в опубликованных статьях из списка по теме

диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Выражаем благодарность Илюхину А.Б. за проведение РСА и решение кристаллических структур соединений **1-37, 43-71, 75, 146-157**, а также Дороватовскому П.В. за получение дифракционных данных образцов **88-91** и обработку монокристальных данных соединений **76** и **158** на станции «РСА» в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий. Остальные соединения были структурно охарактеризованы автором.

2.1.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на лабораторном приборе Bruker D8 Advance (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, геометрия съемки на отражение (по Брэггу-Брентано), Ni-фильтр), оснащенном позиционно-чувствительным 1D детектором LynxEye. Диапазон измерений 2θ для большинства структур составлял $5-50^\circ$, шаг 0.02° . Полнопрофильный анализ порошков и уточнение методом Ле Бейля проводили в программе TOPAS 4.2 [164]. Фон описывали полиномами Чебышева четвертого порядка и выше в зависимости от сложности профиля фона. Более подробную информацию об использовании РФА для отдельных соединений можно найти в опубликованных статьях из списка по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Кристаллические структуры соединений **88-91** были определены по данным порошковой рентгеновской дифракции, полученным на синхротронном источнике излучения на станции «Белок» в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий [165] (см. раздел 2.3). Образец помещали на петлю размером 200 мкм и вращали вокруг горизонтальной оси, что позволяло усреднить дифракционные картины и избавиться от эффекта текстурирования образца. Дифракционные картины были получены с помощью 2D-детектора Rayonix SX165, расположенного на расстоянии 150 мм под углом 18° к нормали. Для съемки использовали геометрию на пропускание (по Дебаю-Шерреру) с размером рентгеновского пучка 400 мкм. Полученные дифрактограммы нормализовали под длину волны 0.75 \AA . Диапазон 2θ составил $1.52-33.34^\circ$ с шагом 0.00994° и временем экспозиции 10 минут. Двумерные дифракционные

картины, полученные на детекторе, преобразовывали в стандартную форму зависимости интенсивности от угла отражения $I(\theta)$ с помощью программного обеспечения Dionis [166]. Для калибровки расстояния между образцом и детектором, а также для получения профиля формы описания рефлексов в качестве стандарта с известным положением дифракционных пиков использовали поликристаллический LaB₆ (NIST SRM 660a). Дифракционные пики аппроксимировали фундаментальными параметрами с помощью гауссовой функции $1/\cos(\theta)$. Индицирование дифрактограмм с неизвестной структурой проводили с использованием набора из 24-30 пиков при малых углах отражения. Структуры анионной части структуры были установлены с помощью метода обращения зарядов [167]. Однозначно определить упаковку катионной части структуры не удалось из-за низкого вклада легких атомов в дифракционную картину порошка.

2.1.3. Квантово-химические расчеты

Все квантово-химические расчеты выполняли в рамках обменно-корреляционного функционала PBE [168], а также гибридного функционала HSE06 (для расчета электронной плотности состояний (DOS) структур [4-Pi₂C₂]₂[Bi₂Br₁₀], [4-Pi₂C₂]₂[Bi₂I₁₀], **m110_{bb}**, **m110_{tb}**, **m110_{tt}**, см. раздел. 3.5.1.3) с эмпирической поправкой на дисперсионные взаимодействия D3 (DFT-D3(BJ) [169]) в программном пакете VASP 5.4.1 [170–173]. Атомные ядра описывали с помощью потенциалов PAW. Валентные электроны ($2s$ и $2p$ для атомов O, N и C; $5d$, $6p$ и $6s$ для Bi; $5s$ и $5p$ для I; $4s$ и $4p$ для Br; $1s$ для H) описывали с помощью базисного набора плоских волн (граничное значение кинетической энергии составляло 800-900 эВ). Для расчета плотности зарядов выполняли интегрирование по зоне Бриллюэна с помощью схемы Монкхорста-Пака [174] с сеткой k -точек $7 \times 7 \times 7$ (**75, 76**, **m75**, **m76**) и $7 \times 5 \times 5$ (**20**). Для расчета DOS использовали более плотную сетку k -точек $14 \times 14 \times 14$ (**75, 76**, **m75**, **m76**), $12 \times 8 \times 8$ (**62**), $8 \times 8 \times 16$ (**132**) и $10 \times 10 \times 3$ (**133**). Результаты расчета DOS были проанализированы с помощью программы p4vasp. Функция электронной плотности, пригодная для анализа в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах (QTAIM)» [175,176], была получена в ходе «single-point» расчетов оптимизированных структур **20**, **62**, **75**, **76** и модельных соединений **m75** и **m76** (см. раздел 3.5.1.2) с использованием сетки быстрого преобразования Фурье, которая была в два (для структуры **20**) или четыре раза плотнее (для остальных структур), чем значения

по умолчанию. Расстояния между точками в прямом пространстве составляли $\sim 0.03 \text{ \AA}$ для **20**, $\sim 0.01 \text{ \AA}$ для **62** и $\sim 0.015 \text{ \AA}$ для остальных структур). Для расчета зонной структуры использовали путь из k -точек согласно [177]. Топологический анализ электронной плотности в терминах QTAIM был проведен с помощью программы AIM (часть кода ABINIT) [178]. Анализ NCI был проведен для соединения **20** с помощью программного обеспечения CRITIC2 [179].

Квантово-химические расчеты соединения **58** были выполнены для модельной системы, полученной путем понижения симметрии экспериментально установленной структуры ($P2_1/n \rightarrow P1$), поскольку кристаллическая структура **58** имеет вызванное симметрией разупорядочение катионов 1,4'-бипиридиния. Полученная модель была оптимизирована. Геометрия как катиона, так и аниона после оптимизации хорошо согласуются с экспериментальными данными. Распределение электронной плотности в структуре было проанализировано в рамках QTAIM, что позволило определить связывающие межатомные взаимодействия [180]. Энергии связей Bi–I были оценены по результатам QTAIM с помощью корреляции Эспинозы-Молинса-Лекомта [176]: $E_{bond} \approx -0.5 * V(r)$, где $V(r)$ – плотность потенциальной энергии электронов в критической точке связи. Несмотря на то, что это соотношение обычно используется для описания нековалентных взаимодействий, его можно с уверенностью применять для оценки прочности связей других типов [181].

Более подробную информацию об использовании квантово-химических расчетов для отдельных соединений можно найти в опубликованных статьях из списка по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Выражаем благодарность Корлюкову А.А. за проведение квантово-химических расчетов соединений **19** и **58** и предоставление доступа к программному пакету VASP и расчетным машинам. Расчеты других соединений были проведены и обработаны автором.

2.1.4. Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 в диапазоне частот $11000\text{--}50000 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре.

Графики Таука представлены в виде зависимости функции Кубелка–Мунка [117] от энергии света в соответствии с уравнением 2. Для соединений с неизвестным типом проводимости, а это большая часть их, мы использовали $\gamma = 1$. В Таблице 23 все значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) приведены для $\gamma = 1$. Для получения функции Кубелка–Мунка использовано уравнение 1. Значения E_g оценивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$. Более подробную информацию об использовании СДО для отдельных соединений, включая прямозонные полупроводники, можно найти в опубликованных статьях из списка по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

2.1.5. Растворная электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Растворную электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Изображения накапливали с помощью детектора вторичных электронов Эверхарда–Торнли при ускоряющем напряжении 2-3 кВ.

Химический состав соединений был изучен с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDX, рентгеноспектральный микроанализ, РСМА) на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40, оборудованным детектором Oxford Instruments X-Max (80 mm²) и Tescan Amber GMH с использованием EDS-детектора Ultim MAX (Oxford Instruments). Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ошибка определения весовой доли атомов галогенов составляет $\sim 1\%$. Мольную долю иода относительно общего галогенного состава в твердых растворах определяли из соотношения $I_{EDX} = \frac{I, \%}{I, \% + Br, \%}$.

Выражаем благодарность Теплоноговой М.А. и Котцову С.Ю. за определение химического состава соединений **113-123** и **124-133**, соответственно, методом энергодисперсионной спектроскопии. Химический состав других соединений был определен автором.

2.1.6. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ТГА/ДСК) проводили с использованием синхронного термоанализатора SDT Q600 (V8.3 Build 101). Образцы нагревали в режиме 10°C/мин от 25 до 300°C с потоком воздуха 250 мл/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Выражаем благодарность Симоненко Н.П. за проведение термогравиметрического анализа образцов.

2.1.7. ЯМР спектроскопия

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM300 (300 МГц) и Bruker AVANCE-III (600.31 МГц) в DMSO-d⁶ или в D₂O при комнатной температуре.

Выражаем благодарность Руденко А.Ю. за получение спектров ^1H ЯМР.

2.2. Синтетическая часть

Для синтеза целевых соединений были использованы следующие реагенты: концентрированная бромоводородная кислота (Fluka purum $\geq 48\%$), концентрированная иодоводородная кислота (Alfa Aesar 57%), 2-аминопиридин (Acros 98%), 3-аминопиридин (Acros 99%), 4-аминопиридин (Acros 99%), *пара*-ксилендихлорид (Реахим, «осч»), 1,2-дигромэтан (Aldrich 99%), 1,3-дигромпропан (Aldrich 99%), 1,4-дигромбутан (Aldrich 99%), 1,5-дигромпентан (Реахим, «ч»), 1,6-дигромгексан (Alfa Aesar 97+%), 1,10-дигромдекан (Alfa Aesar 97%), пиридин (Химмед, «осч»), нитрат висмута (III) пятиводный (Реахим, «осч»), бромид висмута (III) (Lanchit ultra dry 99.998%), иодид висмута (III) (Lanchit ultra dry 99.998%), иодид калия (Реахим, «осч»), бромид калия (Реахим, «чда»), ацетонитрил (Компонент-реактив, dry), этанол (Химмед, 95%), толуол (Химмед, «осч»), изопропиловый спирт (Химмед, «осч»), диметилформамид (Компонент-реактив, для хроматографии, 99.99%). Некоторые органические прекурсоры были получены в процессе данного исследования. Методы синтеза выделенных в этой работе соединений описаны ниже.

2.2.1. Синтез органических прекурсоров

Синтез бромидов 1,1’-(алкан-1,1’-диил)бис(п-метилпиридиния) ($[(n\text{-Pi})_2\text{C}_m]\text{Br}_2$; $n = 2, 3; m = 2\text{-}6$). В круглодонной колбе смешали *n*-метилпиридин (0.323 моль; $n = 2, 3$) и 1,1’-дибромалкан (0.054 моль). Смесь кипятили с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Выделенный продукт отчистили методом перекристаллизации из метанола. Выходы и результаты ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6) полученных соединений указаны в Таблице 2.

Таблица 2. Синтез бромидов 1,1’-(алкан-1,1’-диил)бис(2/3/4-метилпиридиния).

Соединение	$t, \text{ч}$	Выход, г	^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6)
$[(2\text{-Pi})_2\text{C}_2]\text{Br}_2$	20	8.68 (43%)	δ : 9.06 (d, $J = 6.0 \text{ Гц}$, 2H), 8.49 (t, $J = 7.8 \text{ Гц}$, 2H), 8.08 (d, $J = 8.0 \text{ Гц}$, 2H), 8.04 – 7.93 (m, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.89 (s, 6H), 2.01 (s, 2H)
$[(2\text{-Pi})_2\text{C}_3]\text{Br}_2$	20	10.90 (52%)	δ : 9.08 (d, $J = 6.0 \text{ Гц}$, 2H), 8.46 (t, $J = 7.8 \text{ Гц}$, 2H), 8.13 (d, $J = 8.1 \text{ Гц}$, 2H), 8.05 – 7.95 (m, 2H), 4.57 (s, 4H), 2.87 (s, 6H), 1.95 (s, 2H)
$[(2\text{-Pi})_2\text{C}_5]\text{Br}_2$	20	16.85 (75%)	δ : 9.18 (s, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 4.64 (s, 4H), 2.90 (s, 6H), 1.97 (s, 4H), 1.51 (s, 2H)
$[(2\text{-Pi})_2\text{C}_6]\text{Br}_2$	20	13.47 (58%)	δ : 9.11 (d, $J = 6.1 \text{ Гц}$, 2H), 8.48 (t, $J = 7.8 \text{ Гц}$, 2H), 8.14 – 7.90 (m, 2H), 4.70 – 4.49 (m, 4H), 2.87 (s, 6H), 1.88 (s, 4H), 1.45 (s, 4H)
$[(3\text{-Pi})_2\text{C}_2]\text{Br}_2$	8	14.54 (72%)	δ : 9.15 (s, 2H), 8.88 (d, $J = 5.9 \text{ Гц}$, 2H), 8.53 (d, $J = 7.9 \text{ Гц}$, 2H), 8.06 (t, $J = 7.0 \text{ Гц}$, 2H), 5.31 (s, 4H), 2.50 (s, 6H)
$[(3\text{-Pi})_2\text{C}_4]\text{Br}_2$	8	14.76 (68%)	δ : 9.18 (s, 2H), 9.05 (d, $J = 5.8 \text{ Гц}$, 2H), 8.48 (d, $J = 7.9 \text{ Гц}$, 2H), 8.07 (t, $J = 6.9 \text{ Гц}$, 2H), 4.72 (s, 4H), 2.50 (s, 6H), 2.02 (s, 4H)
$[(3\text{-Pi})_2\text{C}_6]\text{Br}_2$	8	16.95 (73%)	δ : 9.15 (s, 2H), 9.03 (d, $J = 6.0 \text{ Гц}$, 2H), 8.46 (d, $J = 8.0 \text{ Гц}$, 2H), 8.09 – 8.02 (m, 2H), 4.62 (t, $J = 7.4 \text{ Гц}$, 4H), 2.51 (s, 6H), 1.99 – 1.91 (m, 4H), 1.34 (s, 4H)

Синтез бромида 1,1’-(этан-1,1’-диил)бис(4-метилпиридиния) ($[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]\text{Br}_2$). В круглодонной колбе смешали 4-метилпиридин (50 мл, 0.514 моль), 1,1’-дибромэтан (5 мл, 0.0578 моль) и 20 мл ацетонитрила. Полученную смесь оставили перемешиваться при 40°C в течение 8 дней. Образовавшийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промыли ацетонитрилом и высушили при 96°C. Выход: 11.23 г (52.0%). ^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ : 8.88 (d, 4H), 8.02 (d, 4H), 5.18 (s, 4H), 2.60 (s, 6H).

Синтез бромидов 1,1’-(алкан-1,1’-диил)бис(2-аминопиридиния) ($[(2\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_n]\text{Br}_2$, $n = 6, 10$). В плоскодонной колбе приготовили раствор 2-аминопиридина (8.0 г, 0.085 моль) в ацетонитриле (4.0 мл), после чего добавили в реакционную смесь 1,1’-дибромалкана (2.0 мл). Смесь кипятили в течение двух часов с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетонитрилом и

высушали на воздухе. Выходы и результаты ^1H ЯМР (600 МГц, D_2O) полученных соединений указаны в Таблице 3.

Таблица 3. Синтез бромидов 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния).

Соединение	t, ч	Выход, г	^1H ЯМР (600 МГц, D_2O)
$[(2-\text{NH}_2\text{Py})_2\text{C}_6]\text{Br}_2$	2	3.57 (63%)	δ : 7.70 (m, 4H), 6.94 (d, 2H), 6.80 (t, 2H), 4.02 (t, 4H), 1.70 (s, 4H), 1.28 (s, 4H)
$[(2-\text{NH}_2\text{Py})_2\text{C}_{10}]\text{Br}_2$	2	1.72 (40%)	δ : 7.75 (m, 4H), 6.98 (d, 2H), 6.83 (t, 2H), 4.09 (m, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.18-1.24 (m, 12H)

Синтез бромида 1,1'-(пентан-1,1'-диил)бис(4-аминопиридиния) ($[(4-\text{NH}_2\text{Py})_2\text{C}_5]\text{Br}_2$). В плоскодонной колбе приготовили раствор 4-аминопиридина (5.0 г, 53 ммоль) в ацетонитриле (30 мл), после чего добавили в реакционную смесь 1,1'-дибромпентана (1.25 мл, 9.2 ммоль). Смесь кипятили в течение двух часов с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли последовательно смесью (50 мл) толуола и этанола 2:1 и высушили на воздухе. Выход: 3.34 г (87%). ^1H ЯМР (600 МГц, D_2O) δ : 7.90 (m, 4H), 6.78 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.15 (m, 2H).

Синтез хлоридов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(п-метилпиридиния) ($[(\text{n}-\text{Pi})_2(\text{XK})]_2\text{Cl}_2$, n = 2, 3, 4). В плоскодонную колбу, содержащую раствор 1,4-бис(хлорметил)бензола (1.75 г, 10 ммоль) в 40 мл ацетонитрила, добавили при перемешивании п-метилпиридин (41 ммоль; n = 2-4). Смесь кипятили в течение шести часов с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Полученный продукт в случае синтеза дихлорида $[(2-\text{Pi})_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$ содержал также примесь хлорида N-(4-(хлорметил)бензил)-2-метилпиридиния ($[(2-\text{Pi})(\text{XK})\text{Cl}]\text{Cl}$). Выходы и результаты ^1H ЯМР (600 МГц, DMSO-d_6) полученных соединений указаны в Таблице 4.

Таблица 4. Синтез хлоридов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(п-метилпиридиния).

Соединение	t, ч	Выход, г	^1H ЯМР (600 МГц, DMSO-d_6)
$[(2-\text{Pi})_2(\text{XK})]\text{Cl}_2 +$ $[(2-\text{Pi})(\text{XK})\text{Cl}]\text{Cl}$	6	1.35	δ : 9.20, 8.57, 8.10, 7.51, 7.30, 5.96, 4.78, 3.33, 2.76, 2.51
$[(3-\text{Pi})_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$	6	3.58 (99%)	δ : 7.75 (m, 4H), 6.98 (d, 2H), 6.83 (t, 2H), 4.09 (m, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.18-1.24 (m, 12H)
$[(4-\text{Pi})_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$	6	3.32 (92%)	δ : 9.12 (d, 4H), 8.01 (d, 4H), 7.61 (d, 4H), 5.84 (s, 4H), 2.60 (s, 6H)

Синтез хлорида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(3-аминопиридиния) ([(3-NH₃Py)₂(XK)]Cl₂). В плоскодонную колбу, содержащую раствор 1,4-бис(хлорометил)бензола (1.25, 7.14 ммоль) в 10 мл ацетонитрила, добавили при перемешивании 3-аминопиридин (5.00 г, 53.1 ммоль). Смесь кипятили в течение пяти часов с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Полученное вещество помимо основного продукта содержит около 4% 3-аминопиридиния и 5% монокватернизированного производного. Выход: 2.26 г. ¹H NMR (300 МГц, DMSO-d₆) δ: 8.35 (d, 2H, Py), 8.26 (s, 2H, Py), 7.78-7.62 (m, 4H, Py), 7.56 (s, 4H, Ph), 6.87 (s, 4H, NH₂), 5.72 (s, 4H, CH₂).

Синтез бромидов 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния) ([(3-NH₂Py)₂C_n]Br₂, n = 3, 4, 5). Смесь 1,1'-дибромалана (1 эвк., 1.00 г) и 3-аминопиридинина (3 эвк.) растворили в 3 мл ацетонитрила. Полученный раствор кипятили в течение получаса, затем оставили перемешиваться при комнатной температуре на двое суток. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетоном и высушили на воздухе. Выходы и результаты ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆) полученных соединений указаны в Таблице 5.

Таблица 5. Синтез бромидов 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния).

Соединение	t, ч	Выход, г	¹ H ЯМР (300 МГц, DMSO-d ₆)
[(3-NH ₂ Py) ₂ C ₃]Br ₂	0.5 + 48	1.68 (87%)	δ: 8.23 (d, 2H, Py), 8.19 (s, 2H, Py), 7.75-7.62 (m, 4H, Py), 6.73 (s, 4H, NH ₂), 4.58 (t, 4H, CH ₂), 2.54 (m, 2H, CH ₂)
[(3-NH ₂ Py) ₂ C ₄]Br ₂	0.5 + 48	1.69 (90%)	δ: 8.20 (d, 2H, Py), 8.19 (s, 2H, Py), 7.74-7.62 (m, 4H, Py), 6.72 (s, 4H, NH ₂), 4.52 (t, 4H, CH ₂), 1.89 (m, 4H, CH ₂)
[(3-NH ₂ Py) ₂ C ₅]Br ₂	0.5 + 48	1.59 (87%)	δ: 8.23 (m, 4H, Py), 7.73-7.62 (m, 4H, Py), 6.72 (s, 4H, NH ₂), 4.46 (t, 4H, CH ₂), 1.91 (m, 4H, CH ₂), 1.26 (m, 2H, CH ₂)

Синтез иодида метилвиологена [MV]I₂. В плоскодонную колбу, содержащую раствор 4,4'-бипиридинина (25 г) в 50 мл этанола, добавили иодметан (19.6 мл). Полученный раствор оставили перемешиваться при комнатной температуре на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 62.6 г (90%). ¹H NMR (600 МГц, D₂O) δ: 9.06 (d, 4H), 8.54 (d, 4H), 4.51 (s, 6H).

Синтез бромида метилвиологена [MV]Br₂. К раствору [MV]I₂ (4.50 г, 10.2 ммоль) в 20 мл H₂O добавили при тщательном перемешивании AgBr (4.98 г, 26.4 ммоль).

Выпавший через неделю оранжево-красный осадок отфильтровали, а оставшийся раствор $[MV]Br_2$ упарили до образования сухого $[MV]Br_2$. Выход: 1.70 г (48%).

Синтез иодидов 1,n-диметилпиридиния ($[1,n-Me_2Py]I$, $n = 2, 3, 4$) и 1-метил-4-цианопиридиния ($[(1-Me-4-CN)Py]I$). К раствору n-метилпиридиния/4-цианопиридиния (1.60 моль; $n = 2, 3, 4$) в 96% этаноле (25 мл) прилили иодметан (1.96 моль) и оставили на сутки в закрытой колбе при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. Иодид $[1,3-Me_2Py]I$ сильно гигроскопичный, выделить его в сухом виде не удалось. Выходы и результаты 1H ЯМР (300 МГц, D_2O) полученных соединений указаны в Таблице 6.

Таблица 6. Синтез иодидов 1,n-диметилпиридиния и 1-метил-4-цианопиридиния.

Соединение	t, ч	Выход, г	1H ЯМР (300 МГц, D_2O)
$[1,2-Me_2Py]I$	24	29.72 (79.0%)	δ : 8.60 (d, 1H), 8.27 (t, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 4.14 (s, 3H), 2.70 (s, 3H)
$[1,3-Me_2Py]I$	24	-	δ : 8.55 (s, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 7.81 (t, 1H), 4.24 (s, 3H), 2.44 (s, 3H)
$[1,4-Me_2Py]I$	24	28.82 (76.6%)	δ : 8.47 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 4.20 (s, 3H), 2.54 (s, 3H)
$[(1-Me-4-CN)Py]I$	24	12.21 (31.0%)	δ : 9.01 (d, 2H), 8.38 (d, 2H), 4.40 (s, 3H)

Синтез бромида/иодида 1-метил-2-(бром/иод)пиридиния ($[(1-Me-2-Hal)Py]Hal$, $Hal = Br, I$). К раствору 2-бромпиридина (0.60 моль) в 10 мл метанола прилили иодметан (0.70 моль) и оставили на сутки в закрытой колбе при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. Полученный образец содержал как 1-метил-2-бромпиридиний, так и 1-метил-2-иодпиридиний. 1H ЯМР (600 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9.26 (d, 1H), 9.23 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.41 (t, 1H), 8.11 (t, 1H), 8.09 (t, 1H), 8.01 (t, 1H), 4.36 (s, 3H), 4.33 (s, 3H).

Полученное вещество (3 г) растворили в 7.5 мл водно-спиртового раствора ($EtOH:H_2O = 2:1$) при нагревании до 80°C. Полученные после охлаждения раствора кристаллы отфильтровали под вакуумом и промыли дистиллированной водой. К выделенному веществу добавили KI (2 г) и повторили перекристаллизацию еще два раза. Полученные кристаллы иодида N-метил-2-иодпиридиния промыли водой и высушили на воздухе. Чистота полученного продукта 97%. Выход: 1.06 г (62%). 1H ЯМР (600 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 9.19 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.11 (t, 1H), 8.02 (t, 1H), 4.36 (s, 3H).

Синтез бромидов N-ацетонилпиридиния $[(1\text{-AC})\text{Py}]Br$ и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния $[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]Br$. В круглодонную колбу, содержащую ацетон (10 мл) и пиридин/2,6-диметилпиридин (0.038 моль), по каплям добавили бромацетон (3.2 мл, 0.038 моль). Смесь кипятили в течение двух часов с обратным холодильником. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Бромид $[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]Br$ содержит неидентифицированные примеси. Выходы и результаты ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) полученных соединений указаны в Таблице 7.

Таблица 7. Синтез бромидов N-ацетонилпиридиния и N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния.

Соединение	t, ч	Выход, г	^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6)
$[(1\text{-AC})\text{Py}]Br$	2	7.55 (92 %)	δ : 9.18 (d, $J = 6.0$ Гц, 2H), 8.69 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.23 (t, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.32 (s, 3H).
$[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]Br$	2	3.62	δ : 8.43 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.97 (d, $J = 7.8$ Гц, 2H), 5.92 (s, 2H), 2.68 (s, 6H), 2.47 (s, 3H)

Синтез бромидов 1,1'-(три/тетра)метилен-2,2'-бипиридиния $[(\text{bipyC}_n)\text{Br}_2, n = 3, 4]$ и 1,1'-(пентандиил)бис(2,2'-бипиридиния) $[(\text{bipy})_2\text{C}_5]\text{Br}_2$. В круглодонной колбе смешали 2,2'-бипиридин (1.00 г, 6.40 ммоль) и 50 мл 1,1'-дибромалкана. Полученный раствор грели при перемешивании на магнитной мешалке с температурой рабочей поверхности 170-200°C в течение шести часов. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промывали ацетоном и высушивали на воздухе при температуре 95°C. В случае реакции с 1,1'-дибромбутаном и 1,1'-дибромпентаном была получена смесь продуктов, содержащая не более 15 мол.% дибромидов $[\text{bipyC}_3]\text{Br}_2$ и $[(\text{bipy})_2\text{C}_5]\text{Br}_2$, а также исходного 2,2'-бипиридиния. Выходы и результаты ^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) полученных соединений указаны в Таблице 8.

Таблица 8. Синтез бромидов 1,1'-(три/тетра/пента)метилен-2,2'-бипиридиния.

Соединение	t, ч	Выход, г	^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6)
$[\text{bipyC}_3]\text{Br}_2$	6	2.19 (95%)	δ : 9.50 (d, 2H), 8.93 (t, 2H), 8.50 (d, 2H), 8.48 (t, 2H), 5.11 (d, 2H), 4.47 (m, 2H), 2.78 (m, 2H)
$[\text{bipyC}_4]\text{Br}_2$	6	-	Смесь продуктов (целевого вещества < 15 мол.%)
$[(\text{bipy})_2\text{C}_5]\text{Br}_2$	6	-	Смесь продуктов (целевого вещества < 15 мол.%)

Синтез хлорида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) ([Py₂(XK)]Cl₂).

Раствор *пара*-ксилендихлорида (2.50 г, 1.43 ммоль) и пиридина (10 мл, 12.4 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. Полученный осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Выход: 4.46 г. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ: 9.10 (d, 4H), 8.57 (m, 2H), 8.10 (m, 4H), 7.57 (s, 4H), 5.85 (s, 4H). Полученный продукт содержит около 4% примеси монокватернизированного продукта [Py(XK)Cl]Cl₂.

Синтез бромида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) ([Py₂(XK)]Br₂).

Раствор [Py₂(XK)]Cl₂ (3.50 г, 0.0105 моль) в 20 мл этанола был добавлен к раствору бромида тетраметиламмония (4.41 г, 0.02 моль) в 5 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке (температура рабочей поверхности 60°C). Полученный белый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Вещество поместили в колбу с 30 мл ацетона и перемешивали в течение 15 минут. Осадок отфильтровали под вакуумом, промыли ацетоном и высушили на воздухе. Выход: 1.77 г (40%). ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, ppm) δ: 9.26 (d, 4H), 8.61 (m, 2H), 8.17 (m, 4H), 7.62 (s, 4H), 5.90 (s, 4H). Согласно данным РФА, полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.3776(5)$ Å, $b = 12.1722(4)$ Å, $c = 10.4843(4)$ Å, $\beta = 95.5182(17)$ °, $V = 1699.30(11)$ Å³, R -Bragg = 0.132%, $R_{\text{exp}} = 2.80\%$, $R_{\text{wp}} = 3.69\%$, $R_p = 2.76\%$, GOF = 1.32%.

Синтез иодида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) ([Py₂(XK)]I₂).

Раствор [Py₂(XK)]Cl₂ (3.00 г, 9 ммоль) в 20 мл этанола был добавлен к раствору иодида тетрабутиламмония (4.00 г, 18 ммоль) в 5 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке (температура рабочей поверхности 60°C). Полученный белый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 2.33 г (50%). ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, ppm) δ: 9.17 (d, 4H), 8.62 (m, 2H), 8.17 (m, 4H), 7.58 (s, 4H), 5.85 (s, 4H). Согласно данным РФА, полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 6.84929(12)$ Å, $b = 11.2512(2)$ Å, $c = 12.1930(3)$ Å, $\beta = 94.0155(12)$ °, $V = 937.32(3)$ Å³, R -Bragg = 0.337%, $R_{\text{exp}} = 3.27\%$, $R_{\text{wp}} = 5.81\%$, $R_p = 4.47\%$, GOF = 1.78%.

Синтез бромидов 1,1'-(алкан-1,4-диил)бис(хинолиния) ([(QN)₂C_n]Br₂, n = 4, 6). В виале объемом 20 мл смешали 5 мл безводного ДМФА, 1,1'-дибромалкан (1 экв, 15.5

ммоль) и хинолин (2.5 экв, 4.6 мл). Полученную смесь закрыли крышкой с иглой для компенсации давления и при перемешивании грели до 90°C в течение 25 часов. По окончании реакции смесь остудили до -10°C, разбавили 15 мл ацетона. Полученный осадок отфильтровали под вакуумом, промыли 20 мл ацетона и 30 мл диэтилового эфира и высушили вакуумном эксикаторе. Чистота полученных продуктов составляет около 95%. Выходы и результаты ^1H ЯМР (600 МГц, DMSO-d_6) полученных соединений указаны в Таблице 9.

Таблица 9. Синтез бромидов 1,1'-(алкан-1,4-диил)бис(хинолиния).

Соединение	t, ч	Выход, г	^1H ЯМР (600 МГц, DMSO-d_6)
$[(\text{QN})_2\text{C}_4]\text{Br}_2$	25	5.73 (78%)	δ : 9.56 (d, 2H), 9.29 (d, 2H), 8.69 (d, 2H), 8.50 (d, 2H), 8.28 (t, 2H), 8.16 (t, 2H), 8.07 (t, 2H), 5.14 (m, 4H), 2.15 (m, 4H)
$[(\text{QN})_2\text{C}_6]\text{Br}_2$	25	5.45 (70%)	δ : 9.62 (d, 2H), 9.28 (d, 2H), 8.62 (d, 2H), 8.48 (d, 2H), 8.25 (t, 2H), 8.17 (t, 2H), 8.04 (t, 2H), 5.07 (t, 4H), 1.95 (m, 4H), 1.45 (m, 4H)

2.2.2. Синтез соединений и выращивание кристаллов гибридных галовисмутатов

Синтез соединения 1. К концентрированному раствору бромида бис(4-амино-1-пиридино)-1,1'-пентана (0.394 г, 0.94 ммоль) в 17 мл конц. HBr добавили 10 мл 0.1 М раствора BiBr_3 в конц. HBr. Выпавшие через несколько дней при комнатной температуре желтые кристаллы $[(4\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_5]\text{[BiBr}_5]$ (**1**) были отделены декантацией от маточного раствора и промыты сухим ацетонитрилом. Выход: 0.82 г (67%). По данным РФА полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $Pbca$, $a = 8.9046(2)$ Å, $b = 20.6148(2)$ Å, $c = 25.0894(3)$ Å, $R_{\text{exp}} = 2.93\%$, $R_{\text{wp}} = 6.76\%$, $R_{\text{p}} = 4.80\%$, GOF = 2.31.

Получение кристаллов 2 и 3. К раствору бромида бис(2-амино-1-пиридино)-1,1'-декана (0.43 г, 0.88 ммоль) и KBr (2.90 г) в 40 мл H_2O добавили раствор, содержащий $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.20 г, 2.5 ммоль), KBr (5.80 г) и 10 мл H_2O . Выпавший желтый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли водой и этанолом, после чего высушили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 0.65 г. Смесь кристаллов $[(2\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_{10}]\text{[BiBr}_5]\cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$ (**2**) и $[(2\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_{10}]_4[\text{H}_5\text{O}_2]\text{[BiBr}_6]_3$ (**3**) была получена путем медленного упаривания насыщенного раствора выделенного порошка в конц. HBr.

Синтез соединения 4. К раствору бромида 1,1'-(гексан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния) (0.890 г, 2.0 ммоль) и KBr (5.046 г) в 10 мл воды добавили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (2.07 г, 4.3 ммоль) и KBr (10.09 г) в 10 мл воды. Выпавший желтый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли водой, этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 1.65 г. Кристаллы [(2-NH₂Py)₂C₆]₂[K(Bi₂Br₁₁)] (**4**) были выращены путем медленного упаривания насыщенного раствора выделенного порошка в конц. HBr. По данным РФА полученное после перекристаллизации вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.1401(5)$ Å, $b = 11.1567(5)$ Å, $c = 13.1222(4)$ Å, $\alpha = 77.823(3)^\circ$, $\beta = 66.613(3)^\circ$, $\gamma = 60.675(3)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 3.24\%$, $R_{\text{wp}} = 5.73\%$, $R_p = 4.24\%$, GOF = 1.77.

Получение кристаллов 5 и 6. К концентрированному раствору бромида бис(2-амино-1-пиридино)-1,1'-гексана (0.204 г, 0.47 ммоль) в конц. HBr добавили 5 мл 0.1 М раствора BiBr₃ в конц. HBr. Выпавшие через несколько дней желтые кристаллы [(2-NH₂Py)₂C₆][H₃O][BiBr₆]·2.33H₂O (**5**) были отделены декантацией от маточного раствора и высушины на фильтре. При растворении полученных кристаллов в ацетонитриле в течение нескольких минут наблюдалось образование неустойчивых на воздухе кристаллов [(2-NH₂Py)₂C₆]₃[BiBr₆]₂·CH₃CN (**6**).

Получение соединения 7. К раствору 0.890 г бромида 1,1'-(гексан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния) и 7.03 г KI в 20 мл H₂O добавили раствор 14.07 г KI и 2.07 г Bi(NO₃)₃·5H₂O в 15 мл H₂O. Полученный оранжевый осадок [(2-NH₂Py)₂C₆][BiI₄]₂·2H₂O (**7**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 3.06 г. Согласно данным РФА, полученный образец содержит значительное количество неидентифицированной примеси с наиболее интенсивными рефлексами при $2\theta = 14.11$, 18.93 , 20.67 и 24.13° .

Получение кристаллов 8. К раствору 0.204 г бромида 1,1'-(гексан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния) в 1 мл концентрированного H_I добавили 5 мл 0.1 М раствора BiI₃ в концентрированном H_I. Через 24 часа полученную смесь отфильтровали, а красный осадок, состоящий из смеси кристаллов **7** и [(2-NH₂Py)₂C₆]₃[H₃O]₂[Bi₂I₁₁][BiI₆]·6H₂O (**8**) промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе.

Синтез соединений 9, 12-18. К раствору бромида 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(2/3-метилпиридиния) (0.50 г) в 6.25 мл 4М водного раствора KBr добавили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (4.75 г, 9.8 ммоль) и KBr (23.8 г) в 75 мл H₂O. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промыли водой и этанолом и высушили на воздухе (Таблица 10). Кристаллы [(2-Pi)₂C₂][BiBr₅] (9), [(2-Pi)₂C₃]₂[Bi₂Br₁₀] (12), [(2-Pi)₂C₅]₂[Bi₂Br₁₀] (13), [(2-Pi)₂C₆]₃[Bi₂Br₉]₂ (14), [(3-Pi)₂C₂][H₃O][BiBr₆]·2H₂O (15), [(3-Pi)₂C₄]₃[Bi₂Br₉]₂ (17) и [(3-Pi)₂C₆]₃[Bi₂Br₉]₂ (18) были выращены путем медленного упаривания насыщенного раствора полученного порошка в конц. HBr. В присутствии паров H₂ помимо [(3-Pi)₂C₂][H₃O][BiBr₆]·2H₂O были получены кристаллы [(3-Pi)₂C₂]₂[BiBr₆][IBr₂] (16).

Таблица 10. Результаты синтеза соединений 9, 12-18.

Соединение	Фазовый состав	Выход	Результаты уточнения методом Ритвельда
9	однофазное	0.73 г	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.6577(4)$ Å, $b = 19.7734(3)$ Å, $c = 11.6179(4)$ Å, $\beta = 113.552(3)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 3.54\%$, $R_{\text{wp}} = 7.26\%$, $R_p = 5.20\%$, GOF = 2.05
12	однофазное	0.82 г	пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.1050(3)$ Å, $b = 10.0430(4)$ Å, $c = 19.9647(6)$ Å, $\beta = 101.993(2)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 3.10\%$, $R_{\text{wp}} = 8.08\%$, $R_p = 5.38\%$, GOF: 2.61
13	не однофазное	0.64 г	пр. гр. $C2/m$, $a = 14.4137(6)$ Å, $b = 18.0306(9)$ Å, $c = 9.8775(4)$ Å, $\beta = 114.822(4)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 3.49\%$, $R_{\text{wp}} = 14.41\%$, $R_p = 9.67\%$, GOF: 4.13
14	не основная фаза	1.02 г	-
15	не однофазное	1.57 г	пр. гр. $P2_1/n$, $a = 10.4093(4)$ Å, $b = 18.2135(8)$ Å, $c = 13.8881(6)$ Å, $\beta = 99.444(5)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 2.05\%$, $R_{\text{wp}} = 12.72\%$, $R_p = 8.70\%$, GOF: 6.21
16	не основная фаза	-	-
17	однофазное	1.17 г	пр. гр. $P2_1/n$, $a = 16.4908(9)$ Å, $b = 11.3762(10)$ Å, $c = 41.7608(26)$ Å, $\beta = 95.189(5)^\circ$, $R_{\text{exp}} = 2.88\%$, $R_{\text{wp}} = 12.56\%$, $R_p = 8.06\%$, GOF: 4.37
18	не основная фаза	1.07 г	-

Синтез соединений 10 и 11. К раствору хлорида [(4-Pi)₂(XK)]Cl₂ или [(3-Pi)₂(XK)]Cl₂ (0.5 г, 1.4 ммоль) и KBr (2.98 г, 25 ммоль) в 6.3 мл H₂O добавили 11.1 мл водного раствора Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.70 г, 1.4 ммоль) и KBr (3.51 г, 29 ммоль). Образовавшийся осадок бежево-желтого цвета отфильтровали под вакуумом, промыли 96%-ным этанолом и высушили на воздухе (Таблица 11). Кристаллы [(4-Pi)₂(XK)]₂[Bi₂Br₁₀] (10) и [(3-

$\text{Pi}_2(\text{XK})_4[\text{BiBr}_6]_2[\text{BiBr}_5]$ (**11**), пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией порошков из концентрированной HBr.

Таблица 11. Результаты получения соединений **10** и **11**.

Соединение	Фазовый состав	Выход	Результаты уточнения методом Ритвельда
10	однофазное	1.10 г	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 10.0180(3)$ Å, $b = 22.2187(8)$ Å, $c = 12.2491(5)$ Å, $\beta = 113.818(2)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 2.48\%$, $R_{\text{wp}}: 5.77\%$, $R_p: 4.17\%$, GOF: 2.33
11	однофазное	1.02 г	пр. гр. $I4/m$, $a = 12.6543(6)$ Å, $c = 30.237(2)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.04\%$, $R_{\text{wp}}: 5.79\%$, $R_p: 4.30\%$, GOF: 2.84

Синтез соединений 19-23, 25. Все соединения были получены реакцией соответствующего иодида метилпиразиния, растворенного в минимальном количестве конц. HBr, раствором BiBr_3 в 10-20 мл концентрированного HBr. После медленного испарения раствора в течение нескольких дней полученные кристаллы $[\text{MePzH}]_3[\text{BiBr}_6]_2$ (**19**), $[\text{Me}_2\text{PzH}]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**20**), $[\text{Me}_3\text{PzH}][\text{BiBr}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**), $[\text{Me}_4\text{PzH}]_3[\text{BiBr}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**22**) и $[\text{HPz}]_2[\text{H}_3\text{O}][\text{BiBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**) были декантированы и промыты этанолом (Таблица 12). При получении соединения **19** были также обнаружены кристаллы $[\text{MePz}]_4[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{BiBr}_6]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**25**, 15.4%).

Таблица 12. Результаты синтеза соединений **19-23, 25**.

Соед.	BiBr_3	Катион	Фазовый состав	Выход	Результаты уточнения методом Ритвельда
19 + 25	0.600 г	$[\text{MePz}]^+$, 0.444 г	не однофазное	0.936 г	19 : пр. гр. $Pbcn$, $a = 13.4099(4)$ Å, $b = 14.1448(4)$ Å, $c = 19.1787(5)$ Å; 25 : пр. гр. $I4_1/a$, $a = 21.167(3)$ Å, $c = 21.387(6)$ Å; $R_{\text{exp}}: 2.43\%$, $R_{\text{wp}}: 6.80\%$, $R_p: 4.81\%$, GOF: 2.80
20	0.450 г	$[\text{Me}_2\text{Pz}]^+$, 0.236 г	однофазное	0.646 г	пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.2296(5)$ Å, $b = 11.1820(6)$ Å, $c = 13.6057(6)$ Å, $\beta = 110.918(4)$, $R_{\text{exp}}: 3.12\%$, $R_{\text{wp}}: 7.86\%$, $R_p: 5.72\%$, GOF: 2.52
21	0.450 г	$[\text{Me}_3\text{Pz}]^+$, 0.250 г	однофазное	0.646 г	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.1548(4)$ Å, $b = 22.6429(5)$ Å, $c = 8.3168(3)$ Å, $\beta = 107.085(4)$, $R_{\text{exp}}: 2.61\%$, $R_{\text{wp}}: 7.33\%$, $R_p: 5.46\%$, GOF: 2.81
22	0.300 г	$[\text{Me}_4\text{Pz}]^+$, 0.264	однофазное	0.543 г	пр. гр. Pc , $a = 11.1136(6)$ Å, $b = 13.5259(5)$ Å, $c = 15.2129(8)$ Å, $\beta = 90.00(4)$, $R_{\text{exp}}: 2.58\%$, $R_{\text{wp}}: 6.18\%$, $R_p: 4.82\%$, GOF: 2.39
23	0.300 г	$[\text{HPz}]^+$, 0.080 г	не основная фаза	0.400 г	-

Выращивание кристаллов 24-27. Несколько десятков кристаллов соединения **19** поместили в перфторированное масло и ввели каплю H_2O . Полученная смесь была

аккуратно перемешана до состояния эмульсии. По такому принципу было приготовлено несколько десятков образцов. Кристаллы $[\text{MePzH}]_2[\text{MePz}]_2[\text{Bi}_4\text{Br}_{18}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (24), $[\text{MePz}]_4[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{BiBr}_6]_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (25), $[\text{MePz}]_4[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]$ (26) и $[\text{MePz}]_{11}[\text{Bi}_2\text{Br}_9]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{MePz}]$ (27), пригодные для РСА, были получены менее чем за час.

Выращивание кристаллов 28. К раствору иодида 1-метилпиридиния (0.500 г, 2.25 ммоль) и KBr (2.37 г, 22.9 ммоль) в 10 мл H_2O добавили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.09 г, 2.25 ммоль) и KBr (4.74 г, 39.8 ммоль) в 10 мл H_2O . Через несколько дней были получены темно-оранжевые кристаллы $[\text{MePz}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{5.16}\text{I}_{3.84}]$ (28).

Синтез соединения 29. К раствору иодида 1-метилпиридиния (0.500 г, 2.25 ммоль) и KI (3.31 г, 19.9 ммоль) в 10 мл H_2O добавили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.09 г, 2.25 ммоль) и KI (6.61 г, 39.8 ммоль) в 10 мл H_2O . Полученный красный кристаллический осадок $[\text{MePz}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (29) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 1.016 г (73%).

Синтез соединений 30-32. К водному раствору $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и KI добавили смесь соответствующего аминопиридина (0.50 г, 5.3 ммоль) и KI, растворенных в минимальном количестве дистиллированной воды. При внесении в полученную реакционную массу нескольких капель серной кислоты наблюдали изменение цвета осадка с красного на темно-красный в случае 2- и 4-аминопиридина и с оранжевого на красный в случае 3-аминопиридина. Полученные осадки $[2\text{-NH}_2\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ (30), $[3\text{-NH}_2\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ (31) и $[4\text{-NH}_2\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ (32) отфильтровали под вакуумом и промыли этанолом (Таблица 13).

Таблица 13. Результаты получения соединений 30-32.

Соед.	KI, г	Bi^{3+} , г	KI, г	H_2O , мл	Фазовый состав	Выход	Результаты уточнения методом Ритвельда
30	2.57	1.14	5.14	10	однофазное	1.36 г	пр. гр. $Pbcn$, $a = 11.9893(3)$ Å, $b = 15.2380(3)$ Å, $c = 7.7532(2)$ Å, $R_{\text{exp}}: 6.52\%$, $R_{\text{wp}}: 7.72\%$, $R_p: 6.04\%$, GOF: 1.18
31	7.79	2.30	15.58	20	не однофазное	2.55 г	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.0939(6)$ Å, $b = 14.1992(6)$ Å, $c = 7.7396(3)$ Å, $\beta = 94.325(2)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 6.64\%$, $R_{\text{wp}}: 11.39\%$, $R_p: 8.95\%$, GOF: 1.72
32	9.03	2.58	18.06	20	однофазное	3.45 г	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.3184(4)$ Å, $b = 14.9411(3)$ Å, $c = 7.7231(2)$ Å, $R_{\text{exp}}: 6.30\%$, $R_{\text{wp}}: 7.52\%$, $R_p: 5.86\%$, GOF: 1.19

Синтез соединения 33. К раствору $[\text{MV}]I_2$ (0.500 г) и KI (0.375 г) в 10 мл H_2O прилили раствор, содержащий $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.275 г) и KI (0.750 г) в 15 мл H_2O . Образовавшийся красный осадок в течение одной-двух минут поменял цвет на черный. При дальнейшем выдерживании осадка с маточным раствором в течение десяти минут цвет осадка поменялся на бордовый. Осадок $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]\text{I}$ (33) отфильтровали под вакуумом, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход: 0.455 г (64.2%). Согласно данным РФА, полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1$, $a = 16.103(1)$ Å, $b = 32.246(2)$ Å, $c = 11.5612(7)$ Å, $\beta = 90.00(4)^\circ$, R_{exp} : 3.74%, R_{wp} : 11.78%, R_p : 8.84%, GOF: 3.15.

Синтез соединения 34. К раствору иодида метилвиологена (0.28 г, 0.64 ммоль) в 10 мл ДМФА добавили раствор BiI_3 (0.50 г, 0.85 ммоль) в 30 мл ДМФА. Полученную смесь оставили медленно упариваться при комнатной температуре на воздухе. Спустя несколько дней образовались красные кристаллы $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2[\text{DMF}]_3[\text{H}_2\text{O}]$ (34). Выход: 0.76 г (91%). Согласно данным РФА, полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $Cmc2_1$, $a = 17.0275(7)$ Å, $b = 34.7230(1)$ Å, $c = 14.8151(6)$ Å, R_{exp} : 1.20%, R_{wp} : 4.77%, R_p : 3.10% GOF: 3.98.

Синтез соединения 35. К раствору $[\text{MV}]Br_2$ (1.67 г, 4.83 ммоль) и KBr (6.00 г, 50.4 ммоль) в 30 мл H_2O прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 7 мл H_2O . Выпавший осадок $[\text{MV}]_3[\text{BiBr}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (35) отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 1.43 г (45%). Согласно данным РФА, полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.1771(2)$ Å, $b = 12.5077(3)$ Å, $c = 13.3979(4)$ Å, $\alpha = 88.302(2)^\circ$, $\beta = 82.765(2)^\circ$, $\gamma = 76.270(2)^\circ$, R_{exp} : 1.28%, R_{wp} : 3.75%, R_p : 2.88%, GOF: 2.94. Монокристаллы 35 были получены при высыхании раствора, содержащего $[\text{MV}]Br_2$ (0.25 г, 0.72 ммоль) и BiBr_3 (0.43 г, 0.96 ммоль) в 15 мл смеси ДМФА и H_2O , взятых в соотношении 2:1.

Выращивание кристаллов 36 и 37. Соединение 35 (0.50 г, 0.25 ммоль) растворили в 7 мл концентрированной HBr при 90°C . После охлаждения раствора и практически полного высыхания образовались кристаллы $[\text{MV}][\text{H}_3\text{O}]_2[\text{BiBr}_6]\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (36), а также $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9][\text{Br}_3]_3$ (37) в качестве минорной фазы.

Синтез соединения 38. Раствор $[\text{MV}]\text{Br}_2$ (0.10 г, 0.29 ммоль) в 10 мл ДМФА и 1.5 мл H_2O смешали с раствором BiBr_3 (0.52 г, 1.16 ммоль) в 4 мл ДМФА при температуре рабочей поверхности плитки 120°C. Для предотвращения гидролиза висмута к полученному раствору добавили несколько капель конц. HBr . При охлаждении раствора до комнатной температуры наблюдали выпадение красного осадка, который спустя 5 минут приобрел оранжевую окраску. Спустя неделю выпавший желтый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМФА и высушили на воздухе. Выход: 0.21 г (66%).

Синтез соединения 39. Раствор $[\text{MV}]\text{Br}_2$ (0.10 г, 0.29 ммоль) в 13 мл ДМСО смешали с раствором BiBr_3 (0.52 г, 1.16 ммоль) в 3 мл ДМСО при температуре рабочей поверхности плитки 120°C. Спустя неделю выпавшие желтые кристаллы $[\text{MV}][\text{BiBr}_5(\text{DMSO})]$ (39) собирали вместе с остатками растворителя. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 9.13267(11)$ Å, $b = 29.3002(4)$ Å, $c = 8.97214(11)$ Å, $\beta = 88.4020(8)^\circ$, $V = 2399.91(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.112\%$, $R_{\text{exp}} = 1.52\%$, $R_{\text{wp}} = 2.82\%$, $R_p = 2.82\%$, GOF = 1.86%.

Синтез соединения 40. Раствор $[\text{MV}]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.45 ммоль) в 5 мл ДМСО смешали с раствором BiI_3 (1.07 г, 1.82 ммоль) в 5.5 мл ДМСО при температуре рабочей поверхности плитки 60°C. Спустя три недели выпавшие красные кристаллы $[\text{MV}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$ (40) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. Выход: 0.469 г (59%). По данным РФА полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.8036(4)$ Å, $b = 13.1209(4)$ Å, $c = 15.6161(6)$ Å, $\alpha = 72.496(2)^\circ$, $\beta = 87.879(2)^\circ$, $\gamma = 84.450(2)^\circ$, $V = 1906.67(12)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.133\%$, $R_{\text{exp}} = 3.85\%$, $R_{\text{wp}} = 4.11\%$, $R_p = 3.18\%$, GOF = 1.07%.

Синтез соединения 41. Раствор $[\text{MV}]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.45 ммоль) в 5 мл ДМСО смешали с раствором BiI_3 (0.26 г, 0.45 ммоль) в 3 мл ДМСО при температуре рабочей поверхности плитки 60°C. Спустя три недели выпавшую смесь крупных красных и мелких темно-красных кристаллов $[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$ (41) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. Выход: 0.317 г (64%). По данным РФА полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.36071(16)$ Å, $b = 9.50358(18)$ Å, $c = 21.3657(4)$ Å, $\alpha = 102.0813(13)^\circ$, $\beta =$

79.0034(14) $^{\circ}$, $\gamma = 78.5219(11)^{\circ}$, $V = 1767.06(6)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.175\%$, $R_{\text{exp}} = 3.43\%$, $R_{\text{wp}} = 4.44\%$, $R_p = 3.42\%$, GOF = 1.29%.

Синтез соединения 42. Иодовисмутат **40** перенесли в чашку Петри и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 214 $^{\circ}\text{C}$ в течение часа. Согласно данным РФА, продукт десольватации $[\text{MV}]_2[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$ (**42**) является однофазным и кристаллизуется в триклинической ячейке. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 14.3358(4)$ \AA , $b = 11.9422(3)$ \AA , $c = 10.4729(3)$ \AA , $\alpha = 96.665(2)^{\circ}$, $\beta = 74.2341(19)^{\circ}$, $\gamma = 59.8942(18)^{\circ}$, $V = 1422.52(8)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.212\%$, $R_{\text{exp}} = 4.76\%$, $R_{\text{wp}} = 5.49\%$, $R_p = 4.12\%$, GOF = 1.15%. Кристаллы после медленного десольватирования оказались пригодны для проведения РСА.

Выращивание кристаллов 43. К раствору $[\text{MV}]_2\text{I}_2$ (1.67 г, 3.80 ммоль) и KI (1.33 г, 8.0 ммоль) в 10 мл H_2O прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.461 г, 0.95 ммоль) и KI (1.33 г, 8.0 ммоль) в 4 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Кристаллы продукта окисления $[\text{MV}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}_3]_3$ (**43**) были получены путем перекристаллизации образца из горячей конц. НI.

Синтез соединений 44-46 и выращивание кристаллов 48 и 49. К водному раствору, содержащему иодид 1,2-димитилпиридиния или 1,4-димитилпиридиния (0.50 г, 2.1 ммоль), KBr (2.24 г, 18.8 ммоль) и 10 мл H_2O , прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.03 г, 2.1 ммоль) и KBr (4.48 г, 37.6 ммоль) в 10 мл H_2O , и оставили выпавший желто-оранжевый мелкокристаллический осадок в маточном растворе при комнатной температуре. Спустя двое суток полученный осадок $[1,2\text{-Me}_2\text{Py}]_6[\text{Bi}_2\text{Br}_6\text{I}_3][\text{Bi}_2\text{Br}_{6.85}\text{I}_{2.15}]$ (**44**) и $[1,4\text{-Me}_2\text{Py}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{6.60}\text{I}_{2.40}]$ (**46**), соответственно, отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. Выход: **44**: 0.696 г (10.5%), **46**: 0.766 г (23.1%). Соединение $[1,3\text{-Me}_2\text{Py}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{6.26}\text{I}_{2.74}]$ (**45**) получали по этой же методике, однако из-за сильной гигроскопичности иодида 1,3-димитилпиридиния использовали 1 г влажного иодида 1,3-димитилпиридиния. Выход: 1.398 г. По данным РФА все три соединения являются однофазными. Детали уточнения методом Ритвельда: **44**: пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 10.3878(15)$ \AA , $b = 17.0883(19)$ \AA , $c = 42.7748(42)$ \AA , $R_{\text{exp}}: 2.36\%$, $R_{\text{wp}}: 6.07\%$, $R_p: 4.39\%$, GOF: 2.57. **45**: пр. гр. $P2_1$, $a = 11.9766(20)$ \AA , $b = 11.9571(13)$ \AA , $c = 13.4119(8)$ \AA , $\beta = 95.579(15)^{\circ}$, $R_{\text{exp}}:$

3.69%, R_{wp} : 9.08%, R_p : 6.24%, GOF: 2.46. **46**: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 18.9129(30)$ Å, $b = 11.9290(20)$ Å, $c = 19.2431(24)$ Å, $\beta = 118.584(9)$ °, R_{exp} : 2.42%, R_{wp} : 7.71%, R_p : 5.68%, GOF: 3.19.

При более длительном выдерживании соединений **45** и **46** в маточном растворе на воздухе наблюдали образование темно-коричневых кристаллов продуктов окисления $[1,3\text{-Me}_2\text{Py}]_4[\text{Bi}_2\text{I}_9]\text{I}_3$ (**48**) и $[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]_8[\text{Bi}_3\text{Br}_{12}\text{I}_4]\text{I}_7\cdot 2[\text{I}_2]$ (**49**).

Синтез соединения 47 и выращивание кристаллов 50 и 51. К водному раствору, содержащему иодид 4-цианопиридина (0.50 г, 2.0 ммоль), KBr (2.14 г, 18.0 ммоль) и 10 мл H_2O , прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.985 г, 2.0 ммоль) и KBr (4.28 г, 36.0 ммоль) в 10 мл H_2O и оставили выпавший оранжевый осадок в маточном растворе при комнатной температуре. Спустя двое суток образовались оранжевые кристаллы $[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{7.52}\text{I}_{2.48}]$ (**47**). Полученный осадок отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.625 г (17.3%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $Pbca$, $a = 16.8474(13)$ Å, $b = 9.9959(7)$ Å, $c = 27.6833(20)$ Å, R_{exp} : 2.54%, R_{wp} : 4.81%, R_p : 3.60%, GOF: 1.90.

Оставшийся маточный раствор оставили выпариваться на воздухе. Выпавшие через неделю светло-красные кристаллы $[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]_5[\text{K}(\text{BiI}_6)_2]$ (**50**) и темно-красные кристаллы $\text{K}_{5.64}[\text{H}_3\text{O}]_{4.36}[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]_8[\text{Bi}_4\text{I}_{18}]_3\cdot 4.13\text{H}_2\text{O}$ (**51**) были структурно охарактеризованы методом РСА.

Синтез соединения 52. К водному раствору, содержащему иодид 1,4-димитилпиридиния (0.50 г, 2.1 ммоль), KI (3.12 г, 18.8 ммоль) и 10 мл H_2O , прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.03 г, 2.1 ммоль) и KI (6.25 г, 37.7 ммоль) в 10 мл H_2O , и оставили выпавший красный мелкокристаллический осадок в маточном растворе при комнатной температуре. Спустя двое суток осадок $[1,4\text{-Me}_2\text{Py}][\text{BiI}_4]$ (**52**) отфильтровали под вакуумом и высушили на воздухе. Выход: 1.33 г (76.8%).

Синтез соединения 53. К 5 мл горячего водного раствора иодиду 2-иодпиридиния (0.15 г, 0.43 ммоль) добавили смесь $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.21 г, 0.43 ммоль) и KI (1.25 г), растворенных в 5 мл H_2O . Спустя двое суток выпавший красно-оранжевый осадок $[(1\text{-Me-2-I})\text{Py}][\text{BiI}_4]$ (**53**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.34 г (84%).

Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.5447(2)$ Å, $b = 14.9975(2)$ Å, $c = 7.91880(11)$ Å, $\beta = 92.3218(8)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 2.02\%$, $R_{\text{wp}}: 3.08\%$, $R_p: 2.35\%$, GOF: 1.52.

Выращивание кристаллов 54. К раствору смешанного галогенида 3-галогенидпиридиния (галоген = Br и I) (0.20 г, 0.63 ммоль) и KBr (0.50 г), растворенных в 5 мл H₂O, добавили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.15 г, 0.31 ммоль) и KBr (1.00 г) в 5 мл H₂O. Спустя трое суток образовались оранжевые кристаллы [(1-Me-2-Br)Py]_{0.17}[(1-Me-2-I)Py]_{2.83}[Bi₂Br_{7.54}I_{1.46}] (**55**), а также отдельные красные игольчатые кристаллы [(1-Me-2-I)Py]₂[BiBr_{4.64}I_{0.36}] (**54**).

Синтез соединения 55. К 5 мл горячего водного раствора иодида 2-иодпиридиния (0.15 г, 0.43 ммоль) добавили смесь Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.21 г, 0.43 ммоль) и KBr (2 г), растворенных в 5 мл H₂O. Выпавшие через двое суток крупные оранжевые кристаллы [(1-Me-2-Br)Py]_{0.17}[(1-Me-2-I)Py]_{2.83}[Bi₂Br_{7.54}I_{1.46}] (**55**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.22 г (83%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $R3$, $a = 15.3560(2)$ Å, $c = 28.8813(5)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.79\%$, $R_{\text{wp}}: 4.17\%$, $R_p: 3.18\%$, GOF: 1.49. ¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9.20 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.10 (t, 1H), 8.02 (t, 1H), 4.36 (s, 3H).

Синтез соединения 56. К раствору хлорида 1,4'-бипиридиния (0.50 г, 2.2 ммоль) в 10 мл H₂O прилили раствор, содержащий Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.06 г, 2.2 ммоль) и KBr (2.08 г, 17.5 ммоль) в 10 мл H₂O. Спустя сутки образовавшийся белый кристаллический осадок [PyPyH]₂[Bi₂Br₁₀] (**56**) отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход: 1.13 г (67%). По данным РФА полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.0361(3)$ Å, $b = 11.5865(6)$ Å, $c = 14.1786(7)$ Å, $\beta = 107.633(3)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 2.74\%$, $R_{\text{wp}}: 9.16\%$, $R_p: 6.42\%$, GOF: 3.35.

Получение смеси соединений 57 и 58. К раствору хлорида 1,4'-бипиридиния (0.50 г, 2.2 ммоль) в 10 мл воды добавили при перемешивании раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.06 г, 2.2 ммоль) и KI (2.90 г) в 10 мл воды и оставили на неделю при комнатной температуре. Полученный красный кристаллический осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 1.31 г. Согласно данным РФА полученное вещество состоит из смеси двух фаз: [PyPyH]₂[Bi₂I₁₀]_·H₂O (**57**, 62%) и

$[\text{PyPyH}]_2[\text{PyPy}]_2[\text{Bi}_6\text{I}_{26}]$ (**58**, 38%). Детали уточнения методом Ритвельда: **57**: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.7691(9)$ Å, $b = 11.9211(9)$ Å, $c = 14.9521(11)$ Å, $\beta = 107.172(6)$ °; **58**: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 19.7029(38)$ Å, $b = 10.8673(21)$ Å, $c = 22.8604(40)$ Å, $\beta = 108.561(15)$ °; R_{exp} : 3.20%, R_{wp} : 8.61%, R_p : 6.19%, GOF: 2.69.

Синтез соединения 59. Раствор BiBr_3 (0.310 г, 0.690 ммоль) в 10 мл HBr добавили к раствору хлорида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(3-аминопиридиния) (0.250 г, 0.690 ммоль) в 10 мл HBr. Образовавшиеся через несколько часов желтые кристаллы $[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2(\text{XK})][\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**59**) были механически выделены из маточного раствора и помещены в плотно закрытую емкость. Согласно данным РФА, полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.0631(3)$ Å, $b = 11.7438(3)$ Å, $c = 13.5981(4)$ Å, $\alpha = 102.655(2)$ °, $\beta = 92.151(3)$ °, $\gamma = 111.418(2)$ °, R_{exp} : 1.37%, R_{wp} : 5.05%, R_p : 3.73%, GOF: 3.69.

Синтез соединения 60. Раствор BiBr_3 (0.288 г, 0.641 ммоль) в 5 мл HBr добавили к раствору бромида 1,1'-(пропан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния) (0.250 г, 0.641 ммоль) в 5 мл HBr. Образовавшиеся через несколько часов желтые кристаллы $[(3\text{-NH}_{2.5}\text{Py})\text{C}_3][\text{BiBr}_6]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**60**) были механически выделены из маточного раствора и помещены в плотно закрытую емкость. Согласно данным РФА, полученное вещество содержит небольшое количество неидентифицированной примеси. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.8072(5)$ Å, $b = 11.1142(5)$ Å, $c = 15.7110(7)$ Å, $\beta = 96.394(3)$ °, R_{exp} : 1.27%, R_{wp} : 3.99%, R_p : 2.88%, GOF: 3.13.

Синтез соединения 61. Раствор BiBr_3 (0.278 г, 0.619 ммоль) в 5 мл HBr добавили к раствору бромида 1,1'-(бутан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния) (0.250 г, 0.619 ммоль) в 5 мл HBr. Образовавшиеся через несколько часов желтые кристаллы $[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2\text{C}_4][\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (**61**) были механически выделены из маточного раствора и помещены в плотно закрытую емкость. Согласно данным РФА, полученное вещество содержит 22.5% **61** и 77.5% дигидрата бромида 1,1'-(бутан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния) $[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2\text{C}_4]\text{Br}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Детали уточнения методом Ритвельда: **61**: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8.9644(5)$ Å, $b = 17.8740(9)$ Å, $c = 6.9328(4)$ Å, $\beta = 103.120(5)$ °; $[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2\text{C}_4]\text{Br}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12.0518(3)$ Å, $b = 10.4920(3)$ Å, $c = 12.6314(3)$ Å, $\beta = 106.913(2)$ °; R_{exp} : 1.29%, R_{wp} : 4.16%, R_p : 2.98%, GOF: 3.21.

Синтез соединения 62. Раствор BiBr_3 (0.269 г, 0.599 ммоль) в 5 мл HBr добавили к раствору бромида 1,1'-(пентан-1,1'-диил)бис(3-аминопиридиния) (0.250 г, 0.598 ммоль) в 5 мл HBr . Образовавшиеся через несколько часов бледно-желтые кристаллы $[(3\text{-NH}_{2.5}\text{Py})_2\text{C}_5]\text{[BiBr}_6\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**62**) были механически выделены из маточного раствора и помещены в плотно закрытую емкость. Согласно данным РФА, полученное вещество является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1$, $a = 8.6196(3)$ Å, $b = 13.8645(4)$ Å, $c = 11.3099(4)$ Å, $\beta = 111.063(2)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 1.29\%$, $R_{\text{wp}}: 5.04\%$, $R_p: 3.76\%$, GOF: 3.90%.

Синтез соединений 63 и 64. К раствору хлорида N-ацетонилпиридиния (0.500 г, 2.92 ммоль) и KBr (2.10 г, 17.6 ммоль) в 20 мл H_2O прилили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.42 г, 2.92 ммоль) и KBr (2.20 г, 20.0 ммоль) в 10 мл H_2O . Выпавший бледно-желтый осадок оставили кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся кристаллы $[(1\text{-AC})\text{Py}]_4\text{[Bi}_2\text{Br}_{10}\text{]}$ (**63**) отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 1.18 г (92%). По данным РФА полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $Pnma$, $a = 19.0698(10)$ Å, $b = 21.1122(11)$ Å, $c = 12.2862(6)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.62\%$, $R_{\text{wp}}: 8.11\%$, $R_p: 5.92\%$, GOF: 3.09. Синтез соединения **63** с использованием бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида по приведенной выше схеме приводил к получению наряду с основной фазой **63** минорной фазы $[(1\text{-AC})\text{Py}]_2\text{[K(BiBr}_6\text{)]}$ (**64**).

Синтез соединения 65 и выращивание кристаллов 66. К раствору хлорида N-ацетонилпиридиния (0.500 г, 2.92 ммоль) и KI (1.50 г, 8.98 ммоль) в 20 мл H_2O добавили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.42 г, 2.92 ммоль) и KI (3.00 г, 18.0 ммоль) в 10 мл H_2O . Выпавший оранжевый осадок оставили кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы $[(1\text{-AC})\text{Py}]_4\text{[Bi}_4\text{I}_{16}\text{]}$ (**65**) отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. По данным РФА полученное вещество содержит незначительную примесь неидентифицированной примеси. Выход: 2.15 г. Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.4230(6)$ Å, $b = 12.3501(7)$ Å, $c = 14.0611(6)$ Å, $\alpha = 67.769(4)^\circ$, $\beta = 79.589(4)^\circ$, $\gamma = 69.130(3)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 1.96\%$, $R_{\text{wp}}: 8.19\%$, $R_p: 5.53\%$, GOF: 4.18.

При использовании бромида N-ацетонилпиридиния вместо хлорида среди кристаллов основной фазы **65** были обнаружены кристаллы $[(1\text{-AC})\text{Py}]_3[(1\text{-ACl})\text{Py}][\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}_3]$ (**66**), что говорит о наличии примеси N-(ω -иодоацетонил)пиридиния в хлориде N-ацетонилпиридиния.

Получение смеси полиморфов 67 и 68. К раствору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.50 г, 2.1 ммоль) и KBr (1.0 г) в 20 мл H₂O прилили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.0 г, 2.1 ммоль) и KBr (2.0 г) в 10 мл H₂O. Выпавший бледно-желтый осадок оставили кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся кристаллы полиморфов α -[(1-AC-2,6-Me)Py]₃[Bi₂Br₉] (**67**) и β -[(1-AC-2,6-Me)Py]₃[Bi₂Br₉] (**68**) отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 0.92 г. По данным РФА продукт наряду с фазами **67** и **68** содержит как минимум еще одну неидентифицированную фазу с наиболее интенсивными пиками при $2\theta = 6.9^\circ, 7.1^\circ, 8.2^\circ, 9.1^\circ, 11.0^\circ, 13.1^\circ$ и 16.6° .

Синтез соединения 69. К раствору бромида N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния (0.500 г, 2.05 ммоль) и KI (1.40 г, 8.38 ммоль) в 20 мл H₂O прилили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.12 г, 2.31 ммоль) и KI (2.80 г, 16.8 ммоль) в 10 мл H₂O. Выпавший оранжевый осадок оставили кристаллизоваться в маточном растворе в течение недели. Образовавшиеся красные кристаллы $[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]\cdot0.69\text{I}_2$ (**69**) отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. По данным РФА выделенный порошок является однофазным. Выход: 0.54 г (28%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.2539(7)\text{\AA}$, $b = 23.2230(13)\text{\AA}$, $c = 12.8722(7)\text{\AA}$, $\beta = 94.644(4)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 1.51\%$, $R_{\text{wp}}: 4.09\%$, $R_p: 3.12\%$, GOF: 2.71.

Синтез соединений 70 и 71. К 25 мл 0.04М раствора BiBr₃ в 2М HBr добавили 50 мл 0.04М раствора 2,2'-бипиридина в 2М HBr. Выпавший светло-желтый кристаллический осадок [bipyH]₄[Bi₂Br₁₀] (**70**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.77 г (83%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 13.4421(4)\text{\AA}$, $b = 13.8834(5)\text{\AA}$, $c = 13.9117(5)\text{\AA}$, $\alpha = 89.328(2)^\circ$, $\beta = 76.115(3)^\circ$, $\gamma = 85.393(4)^\circ$, $R_{\text{exp}}: 2.39\%$, $R_{\text{wp}}: 5.18\%$, $R_p: 4.02\%$, GOF: 2.17. Элементный CHN-анализ C₄₀H₃₆N₈Bi₂Br₁₀ (1845.78): рассчитано С 26.03%, Н 1.97%, N 6.07%; обнаружено С 26.00%, Н 2.00%, N 6.02%.

Изменение мольного соотношения реагентов BiBr_3 и 2,2'-бипиридина с 1:2 на 2:1 приводит к образованию продукта, содержащего фазу $[\text{bipyH}][\text{BiBr}_4]$ (**71**) наряду с основной фазой **70**. По данным рентгенофазового анализа выделенный продукт содержит 77(± 1)% фазы **70** и 23(± 1)% фазы **71**. Детали уточнения методом Ритвельда: **70**: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 13.4430(6)$ Å, $b = 13.8829(8)$ Å, $c = 13.9145(9)$ Å, $\alpha = 89.346(4)^\circ$, $\beta = 76.148(5)^\circ$, $\gamma = 85.320(6)^\circ$; **71**: пр. гр. $C2/c$, $a = 11.9937(10)$ Å, $b = 17.8031(13)$ Å, $c = 7.4039(6)$ Å, $\beta = 94.605(6)^\circ$; R_{exp} : 2.35%, R_{wp} : 5.28%, R_p : 4.10%, GOF: 2.25.

Синтез соединения 72. К раствору дибромида 1,1'-тритилен-2,2'-бипиридиния (0.358 г, 1.00 ммоль) в 25 мл 2М HBr добавили 0.04М раствор BiBr_3 (25 мл) в 2М HBr. Выпавший светло-желтый осадок $[\text{bipyC}_3]_3[\text{BiBr}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**72**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.49 г (49%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $Pccn$, $a = 22.3996(5)$ Å, $b = 15.4264(3)$ Å, $c = 15.7709(5)$ Å, R_{exp} : 1.33%, R_{wp} : 3.74%, R_p : 2.87%, GOF: 2.82. Элементный CHN-анализ $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Bi}_2\text{Br}_{12}\text{O}$ (1989.62): рассчитано С 23.52%, Н 2.21%, N 4.22%; обнаружено С 23.66%, Н 2.18%, N 4.25%.

Выращивание кристаллов 73. К раствору полученной ранее смеси дибромида 1,1'-тетраметилен-2,2'-бипиридиния и бромида 2,2'-бипиридиния (0.372 г) в 40 мл H_2O добавили 60 мл раствора, содержащего $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Из полученного оранжевого порошка механически были выделены отдельные кристаллы $[\text{bipyC}_4]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (**73**).

Выращивание кристаллов 74. К раствору полученной ранее смеси дибромида 1,1'-(пентандиил)бис(2,2'-бипиридиния) и бромида 2,2'-бипиридилия (0.386 г) в 25 мл 2М HBr добавили 25 мл 0.04М раствора BiBr_3 в 2М HBr. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. В полученном порошке наряду с **70** были обнаружены отдельные кристаллы $[(\text{bipyH})_2\text{C}_5]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}][\text{BiBr}_6]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**74**).

Синтез соединения 75. К раствору хлорида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) (0.5 г, 1.5 ммоль) и KBr (1.43 г) в 10 мл воды добавили раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.73 г, 1.5 ммоль) и KBr (2.86 г) в 10 мл воды. Выдерживание образовавшегося бледно-желтого осадка в течение двух суток при комнатной температуре привело к формированию светло-желтых кристаллов $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (**75**). Полученную кристаллическую массу отфильтровали под вакуумом, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход: 0.94 г (72%). Согласно данным РФА, полученный продукт является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. *I4*, $a = 12.9797(6)$ Å, $c = 13.9637(7)$ Å, $R_{\text{exp}}: 3.11\%$, $R_{\text{wp}}: 7.93\%$, $R_{\text{p}}: 5.82\%$, GOF: 2.55.

Синтез соединения 76 и выращивание кристаллов 154. Смесь хлорида 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) (0.50 г, 1.5 ммоль) и BiI_3 (0.89 г, 1.5 ммоль) растворили в 10 мл конц. НІ при 100°C. Кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (**76**), полученные при охлаждении раствора до комнатной температуры, декантировали от маточного раствора и промыли ацетонитрилом. Выход: 0.70 г (42%). Согласно данным РФА, полученный продукт является однофазным. Детали уточнения по методы Ле Бейля: пр. гр. *I4*, $a = 13.2728(4)$ Å, $c = 14.9109(7)$ Å, $R_{\text{exp}}: 3.35\%$, $R_{\text{wp}}: 9.67\%$, $R_{\text{p}}: 6.71\%$, GOF: 2.88. В полученном продукте помимо основной фазы были обнаружены отдельные кристаллы монокватернизованного продукта $[\text{Py}(\text{XK})\text{I}]\text{BiI}_6$ (**154**).

Синтез твердых растворов состава $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$. К раствору хлорида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$ (0.150 г, 0.45 ммоль) в 5 мл H_2O добавили 2.18 мл водного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г/мл) с KBr (0.197 г/мл) или KI (0.274 г/мл). Соотношение объемов растворов $\text{Bi}^{3+}/\text{KBr}$ и Bi^{3+}/KI было 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 (относительное содержание иода I_{EDX}). Образовавшийся окрашенный осадок перемешивали в течение двух суток при комнатной температуре. Полученные соединения отфильтровали под вакуумом, промыли этианолом и высушили на воздухе. Мольная доля иода среди других атомов галогена в полученных образцах были определены методом EDX (I_{EDX}). Детали уточнения методом Ле Бейля указаны в Таблице 14.

Таблица 14. Результаты синтеза твердых растворов $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-\text{x}}\text{I}_\text{x}]$.

$I_{\text{EDX}}, \%$	Фазовый состав	Результаты уточнения методом Ле Бейля
9.9	однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.0198(5)$ Å, $c = 13.9407(6)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.59\%$, $R_{\text{wp}}: 5.99\%$, $R_p: 4.30\%$, GOF: 2.32
18.2	однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.0836(6)$ Å, $c = 13.9365(7)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.87\%$, $R_{\text{wp}}: 6.37\%$, $R_p: 4.49\%$, GOF: 2.22
26.3	однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.1214(6)$ Å, $c = 13.9555(6)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.79\%$, $R_{\text{wp}}: 6.68\%$, $R_p: 4.86\%$, GOF: 2.39
32.4	не однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.1392(13)$ Å, $c = 14.0129(16)$ Å, $R_{\text{exp}}: 3.45\%$, $R_{\text{wp}}: 8.82\%$, $R_p: 6.22\%$, GOF: 2.56
65.8	не однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.2046(9)$ Å, $c = 14.4375(11)$ Å, $R_{\text{exp}}: 3.19\%$, $R_{\text{wp}}: 10.31\%$, $R_p: 7.09\%$, GOF: 3.23
88.5	не однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.2619(8)$ Å, $c = 14.7692(10)$ Å, $R_{\text{exp}}: 3.51\%$, $R_{\text{wp}}: 10.34\%$, $R_p: 7.05\%$, GOF: 2.95
96.6	не однофазный	пр. гр. $I4$, $a = 13.2609(6)$ Å, $c = 14.8797(8)$ Å, $R_{\text{exp}}: 2.58\%$, $R_{\text{wp}}: 6.80\%$, $R_p: 4.80\%$, GOF: 2.63

Синтез соединения 77. Раствор бромида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$ (0.20 г, 0.47 ммоль) в 7 мл ДМСО добавили к раствору BiBr_3 (0.11 г, 0.24 ммоль) в 2.5 мл ДМСО при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные светло-желтые кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot3\text{DMSO}$ (77) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.224 г (61%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $C2/m$, $a = 16.6640(3)$ Å, $b = 14.3948(3)$ Å, $c = 13.4339(3)$ Å, $\beta = 123.7640(14)^\circ$, $V = 2678.94(10)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.225\%$, $R_{\text{exp}} = 2.47\%$, $R_{\text{wp}} = 4.40\%$, $R_p = 3.16\%$, GOF = 1.78%.

Синтез соединения 78. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 5 мл ДМСО добавили к раствору BiI_3 (0.11 г, 0.19 ммоль) в 5 мл ДМСО при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные красные кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiI}_6]\text{I}\cdot3\text{DMSO}$ (78) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.113 г (32%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $C2/m$, $a = 17.0628(2)$ Å, $b = 15.23994(19)$ Å, $c = 13.6997(2)$ Å, $\beta = 124.2708(10)^\circ$, $V = 2943.93(8)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.470\%$, $R_{\text{exp}} = 1.43\%$, $R_{\text{wp}} = 4.01\%$, $R_p = 3.01\%$, GOF = 2.81%.

Синтез соединения 79. Раствор хлорида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$ (0.17 г, 0.51 ммоль) в 7.5 мл ДМСО добавили к раствору BiBr_3 (0.05 г, 0.10 ммоль) в 0.5 мл ДМСО при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные бесцветные кристаллы α - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_{4.24}\text{Cl}_{1.76}]_2$ (79) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.037 г (37%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 13.0392(11)$ Å, $b = 14.8740(10)$ Å, $c = 19.0031(15)$ Å, $\alpha = 68.394(5)$ °, $\beta = 72.387(5)$ °, $\gamma = 80.459(5)$ °, $V = 3259.8(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.135\%$, $R_{\text{exp}} = 2.97\%$, $R_{\text{wp}} = 3.66\%$, $R_p = 2.72\%$, GOF = 1.23%.

Раствор бромида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$ (0.10 г, 0.24 ммоль) в 5 мл 2М HBr добавили к раствору BiBr_3 (0.027 г, 0.06 ммоль) в 5 мл 2М HBr при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили в закрытой емкости на неделю. Полученные бесцветные кристаллы α - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_6]_2$ со структурой 79 отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.042 г (65%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 12.90693(19)$ Å, $b = 14.93813(16)$ Å, $c = 19.5316(3)$ Å, $\alpha = 67.9138(9)$ °, $\beta = 73.4926(11)$ °, $\gamma = 81.4619(9)$ °, $V = 3341.95(8)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.090\%$, $R_{\text{exp}} = 2.72\%$, $R_{\text{wp}} = 3.03\%$, $R_p = 2.24\%$, GOF = 1.12%.

Синтез соединения 80. Небольшую навеску соединения 77 поместили в чашку Петри и выдержали в сушильном шкафу при температуре 168°C в течение часа. По данным РФА было установлено, что продукт десольватации содержал β - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_6]_2$ со структурой 80 и бромид $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$. Детали уточнения методом Ле Бейля (80): пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.6114(3)$ Å, $b = 13.0068(3)$ Å, $c = 14.3959(4)$ Å, $\alpha = 91.8128(16)$ °, $\beta = 106.4802(17)$ °, $\gamma = 72.6929(16)$ °, $V = 1644.89(8)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.053\%$, $R_{\text{exp}} = 7.43\%$, $R_{\text{wp}} = 2.61\%$, $R_p = 1.84\%$, GOF = 0.35%.

Монокристаллы β - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_{4.11}\text{Cl}_{1.89}]_2$ (80) были получены путем облучения кристаллов 79 ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 365$ nm) в течение часа. Такое же облучение порошка α - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_6]_2$ со структурой 79 в течение часа привело к необратимому образованию β - $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_6]_2$, согласно данным РФА.

Синтез соединения 81 и выращивание кристаллов 87. Раствор бромида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$ (0.10 г, 0.24 ммоль) в 3.5 мл ДМСО добавили к раствору BiBr_3 (0.426 г, 0.95 ммоль) в 2 мл ДМСО при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные бесцветные кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{Bi}_2\text{Br}_8(\text{DMSO})_2]$ (81) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.260 г (74%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.61747(13)$ Å, $b = 13.45797(14)$ Å, $c = 12.67710(12)$ Å, $\beta = 108.8571(6)$ °, $V = 1875.65(3)$ Å³, R-Bragg = 0.160%, $R_{\text{exp}} = 2.83\%$, $R_{\text{wp}} = 3.83\%$, $R_p = 2.88\%$, GOF = 1.35%. В одном из синтезов соединения 81 по описанной методике образовалось небольшое количество кристаллов $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{BiBr}_4(\text{DMSO})_2]_2$ (87) вместо 81. Попытки воспроизведения синтеза 87 приводило к образованию только продукта 81.

Синтез соединения 82. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 5 мл ДМСО добавили к раствору BiI_3 (0.92 г, 1.56 ммоль) в 8 мл ДМСО при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$ (82) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.326 г (45%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11.94742(16)$ Å, $b = 14.22594(15)$ Å, $c = 12.78601(14)$ Å, $\beta = 107.1358(7)$ °, $V = 2076.68(4)$ Å³, R-Bragg = 0.243%, $R_{\text{exp}} = 3.82\%$, $R_{\text{wp}} = 4.92\%$, $R_p = 3.80\%$, GOF = 1.29%.

Синтез соединения 83. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 35 мл ДМФА добавили к раствору BiI_3 (0.31 г, 0.52 ммоль) в 5 мл ДМФА при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные крупные красные кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (83) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМФА и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.330 г (63%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.5316(2)$ Å, $b = 12.6561(3)$ Å, $c = 20.2049(4)$ Å, $\alpha = 93.9301(15)$ °, $\beta =$

103.4032(13) $^{\circ}$, $\gamma = 112.8457(14)^{\circ}$, $V = 2376.18(9)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.176\%$, $R_{\text{exp}} = 3.27\%$, $R_{\text{wp}} = 3.79\%$, $R_p = 2.89\%$, $\text{GOF} = 1.16\%$.

Синтез соединения 84. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 15 мл ДМФА добавили к раствору BiI_3 (0.15 г, 0.26 ммоль) в 5 мл ДМФА при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60 $^{\circ}\text{C}$). Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные крупные красные кристаллы **83** и мелкие оранжевые кристаллы $\alpha\text{-}[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2\cdot 2\text{DMF}$ (**84**) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМФА и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт содержит 72% **84** и 28% **83**. Кристаллы **84** механически отделили от **83** по их цвету. Выход: 0.107 г (29%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.15783(11)$ \AA , $b = 13.80622(12)$ \AA , $c = 14.07783(11)$ \AA , $\alpha = 74.9867(6)^{\circ}$, $\beta = 87.7903(6)^{\circ}$, $\gamma = 73.3488(6)^{\circ}$, $V = 2005.30(3)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.108\%$, $R_{\text{exp}} = 1.33\%$, $R_{\text{wp}} = 2.55\%$, $R_p = 1.88\%$, $\text{GOF} = 1.91\%$.

Выращивание кристаллов 85. Перекристаллизация иодовисмутата **76** из ДМФА привела к образованию трех фаз после полного испарения растворителя: **83**, **84** и его ромбического полиморфа $\beta\text{-}[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2\cdot 2\text{DMF}$ (**85**).

Синтез соединения 86. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 15 мл ДМФА добавили к раствору BiI_3 (0.11 г, 0.19 ммоль) в 5 мл ДМФА. Полученный раствор оставили медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Полученные оранжевые кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiI}_6]\text{I}\cdot 3\text{DMF}$ (**86**) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМФА и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.260 г (74%). Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $C2/m$, $a = 17.2609(15)$ \AA , $b = 14.5927(14)$ \AA , $c = 13.8978(9)$ \AA , $\beta = 119.903(6)^{\circ}$, $V = 3034.6(5)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.537\%$, $R_{\text{exp}} = 3.16\%$, $R_{\text{wp}} = 5.01\%$, $R_p = 3.61\%$, $\text{GOF} = 1.59\%$.

Синтез соединения 88. Небольшую навеску соединения **83** поместили в чашку Петри и выдержали в сушильном шкафу при температуре 215 $^{\circ}\text{C}$ в течение часа. По данным РФА было установлено, что продукт десольватации $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2$ (**88**) является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 19.0325(5)$ \AA , $b = 18.9185(5)$ \AA , $c = 12.6513(3)$ \AA , $\beta = 105.881(2)^{\circ}$, $V = 4381.4(2)$ \AA^3 , $R\text{-Bragg} = 0.102\%$, $R_{\text{exp}} =$

4.22%, $R_{wp} = 1.94\%$, $R_p = 1.15\%$, GOF = 0.46%. Кристаллическая структура **88** была установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием синхротронного источника излучения.

Синтез соединения 89. Небольшую навеску соединения **78** поместили в чашку Петри и выдержали в сушильном шкафу при температуре 175°C в течение часа. По данным РФА было установлено, что продукт десольвации содержит иодовисмутат $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2$ (**89**) и иодид $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$. Детали уточнения методом Ле Бейля (**89**): пр. гр. $C2/c$, $a = 30.3003(7)$ Å, $b = 14.4773(3)$ Å, $c = 17.1967(4)$ Å, $\beta = 109.1429(19)^\circ$, $V = 7126.5(3)$ Å³, R-Bragg = 0.040%, $R_{exp} = 4.48\%$, $R_{wp} = 1.73\%$, $R_p = 1.04\%$, GOF = 0.39%. Соединение **89** также получается при десольвации **84** и **86** при 150-155°C. Кристаллическая структура **89** была установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием синхротронного источника излучения.

Синтез соединения 90. Небольшую навеску соединения **81** поместили в чашку Петри и выдержали в сушильном шкафу при температуре 215°C в течение часа. Продукт десольвации $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]$ (**90**) приобрел светло-желтую окраску и по данным РФА является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.4552(2)$ Å, $b = 12.0649(2)$ Å, $c = 11.9351(2)$ Å, $\alpha = 79.1034(19)^\circ$, $\beta = 106.3088(18)^\circ$, $\gamma = 113.8107(17)^\circ$, $V = 1442.97(5)$ Å³, R-Bragg = 0.247%, $R_{exp} = 3.73\%$, $R_{wp} = 4.81\%$, $R_p = 3.54\%$, GOF = 1.29%. Кристаллическая структура **90** была установлена по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием синхротронного источника излучения.

Синтез соединения 91. Раствор иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ (0.20 г, 0.39 ммоль) в 10 мл H₂O добавили к раствору $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.76 г, 1.56 ммоль) и KI (5.12 г, 0.03 моль) в 5 мл H₂O при небольшом нагревании (температура рабочей поверхности плитки 60°C). Образовавшийся осадок $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{BiI}_4]_2$ (**91**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.604 г (91%). По данным РФА полученный образец является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.1501(5)$ Å, $b = 9.8505(6)$ Å, $c = 10.6743(7)$ Å, $\alpha = 103.626(6)^\circ$, $\beta = 90.027(5)^\circ$, $\gamma = 99.737(6)^\circ$, $V = 820.11(9)$ Å³, R-Bragg = 0.067%, $R_{exp} = 4.41\%$, $R_{wp} = 2.00\%$, $R_p = 1.34\%$, GOF = 0.45%.

Небольшую навеску соединения **82** поместили в чашку Петри и выдержали в сушильном шкафу при температуре 215°C в течение часа. Продукт десольвации **91**

приобрел темно-красную окраску и по данным РФА является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.1478(4)$ Å, $b = 9.8518(5)$ Å, $c = 10.7055(7)$ Å, $\alpha = 103.725(4)^\circ$, $\beta = 90.040(4)^\circ$, $\gamma = 99.627(3)^\circ$, $V = 822.36(8)$ Å³, R-Bragg = 0.247%, R_{exp} = 4.39%, R_{wp} = 5.24%, R_p = 3.97%, GOF = 1.20%.

Синтез соединения 92. К раствору бромида 1,1'-(бутан-1,4-диил)бис(хинолиния) (0.200 г, 0.422 ммоль) в 7 мл 2М HBr добавили раствор BiBr₃ (0.189 г, 0.422 ммоль) в 5 мл 2М HBr. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.322 г. Небольшую навеску вещества перекристаллизовали в ДМСО. Выпавшие кристаллы $[(QN)_2C_4][BiBr_5(DMSO)]$ (92) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный образец является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.3986(3)$ Å, $b = 12.9902(4)$ Å, $c = 14.0151(6)$ Å, $\alpha = 92.227(2)^\circ$, $\beta = 100.505(2)^\circ$, $\gamma = 90.665(2)^\circ$, $V = 1502.01(9)$ Å³, R-Bragg = 0.202%, R_{exp}: 3.52%, R_{wp}: 4.68%, R_p: 3.54%, GOF: 1.33%.

Синтез соединения 93 и выращивание кристаллов 94. К раствору хинолина (0.200 г, 1.55 ммоль) в 7 мл 2М HBr добавили раствор BiBr₃ (0.348 г, 0.776 ммоль) в 5 мл 2М HBr. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.372 г. Небольшую навеску вещества перекристаллизовали в 48% HBr. Выпавшие кристаллы $[(QN)H]_4[Bi_2Br_{10}]$ (93) и отдельные кристаллы $[(QN)H]_5[H_3O][BiBr_6]_2 \cdot 3H_2O$ (94) отфильтровали и высушили на воздухе.

Синтез соединения 95. К раствору бромида 1,1'-(гексан-1,6-диил)бис(хинолиния) (0.200 г, 0.398 ммоль) в 7 мл 2М HBr добавили раствор BiBr₃ (0.179 г, 0.398 ммоль) в 5 мл 2М HBr. Выпавший осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.300 г. Небольшую навеску вещества перекристаллизовали в ДМСО. Выпавшие кристаллы $[(QN)_2C_6][BiBr_5(DMSO)]$ (95) отфильтровали под вакуумом, промыли небольшим количеством ДМСО и высушили на воздухе. По данным РФА полученный образец является однофазным. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.5755(3)$ Å, $b = 13.1760(5)$ Å, $c = 14.7608(5)$ Å, $\alpha = 86.917(3)^\circ$, $\beta = 75.709(3)^\circ$, $\gamma = 88.724(2)^\circ$, $V = 1613.81(10)$ Å³, R-Bragg = 0.359%, R_{exp}: 3.00%, R_{wp}: 5.45%, R_p: 3.91%, GOF: 1.82%.

Синтез соединения 96. К раствору иодида 1,1',3,3'-тетраметил-2,2'-бииimidазолия (0.050 г, 0.112 ммоль) и KBr (0.067 г, 0.563 ммоль) в 1 мл H₂O добавили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.054 г, 0.112 ммоль) и KBr (0.150 г, 1.26 ммоль) в 1 мл H₂O, подкисленный несколькими каплями 2M HBr. Сразу после слияния растворов выпал оранжевый осадок. Спустя неделю образовавшиеся черные игольчатые кристаллы [Me₄biim]₂[Bi₂Br_{6.92}I_{3.08}]·0.32H₂O (**96**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.097 г.

Синтез соединения 97. К раствору 1,1'-диметил-2,2'-бииimidазолия (0.050 г, 0.31 ммоль) в 1 мл 2M HBr добавили раствор BiBr₃ (0.138 г, 0.31 ммоль) в 1 мл 2M HBr. Сразу после слияния растворов выпал желтоватый осадок. Спустя несколько часов образовавшиеся игольчатые кристаллы [Me₂biimH₂]₂[Bi₂Br₁₀] (**97**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.116 г.

Синтез соединения 98. К раствору 2,2'-бииimidазолия (0.100 г, 0.75 ммоль) в 1 мл 2M HBr добавили раствор BiBr₃ (0.335 г, 0.75 ммоль) в 1 мл 2M HBr. Образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы [biimH₄]₂[BiBr₅]·2H₂O (**98**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.254 г.

Синтез соединения 99. К раствору 2,2'-бииimidазолия (0.100 г, 0.75 ммоль) в 1 мл 2M HCl добавили раствор BiI₃ (0.440 г, 0.75 ммоль) и KI (0.200 г, 1.20 ммоль) в 1 мл 2M HCl. Сразу после слияния растворов выпал оранжевый осадок. Спустя несколько часов образовавшиеся красные игольчатые кристаллы [biimH₄]₂[BiI₅]·2H₂O (**99**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.412 г.

Синтез твердых растворов галовисмутатов пиридиния ([HPy]⁺:Bi³⁺ = 13:1). К 26 мл 0.5M раствора нитрата пиридиния, содержащего 0.3M азотной кислоты добавили 10 мл водного раствора, содержащего 0.1M Bi(NO₃)₃·5H₂O и 2M галогенидов калия (KBr + KI: 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 30, 60 и 100 мол.% KI). Выпавшие осадки отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Продукт синтеза с содержанием 5 мол.% KI в растворе содержал крупные оранжево-красные кристаллы и мелкие оранжевые кристаллы. Разделение кристаллов было проведено путем декантации взвеси мелких кристаллов. По данным РФА все выделенные продукты, кроме образцов, полученных из растворов, содержащих 2.5 и 5 мол.%, являются однофазными (Таблица 15). Отдельные кристаллы бромовисмутата [PyH]₇[BiBr₆]₂(NO₃)_{0.92}Br_{0.08} (**108**) были обнаружены в фильтрате после промывания образца Isol = 0% этанолом.

Таблица 15. Результаты синтеза твердых растворов галовисмутатов пиридиния (Isol – мольная доля иода среди других атомов галогена в растворе, I_{EDX} – мольная доля иода среди других атомов галогена в твердом растворе по данным EDX).

I _{SOL} , %	I _{EDX} , %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля	Выход, %
0	0.3	однофазный	[HPy]BiBr ₄	пр. гр. $I2/a$, $a = 7.4518(7)$ Å, $b = 13.5162(6)$ Å, $c = 11.8004(5)$ Å, $\beta = 96.744(6)^\circ$, $V = 1180.32(13)$ Å ³ , R-Bragg = 0.553%, R _{exp} : 3.62%, R _{wp} : 8.27%, R _p : 6.13%, GOF: 2.29%	60
2.5	28.3	не однофазный	[HPy]BiBr _{2.87} I _{1.13} (100 - [PyH][BiBr _{3.38} I _{0.62}])	(фаза 100, 91.5%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.4976(9)$ Å, $b = 13.3702(16)$ Å, $c = 7.5469(10)$ Å, $\beta = 107.024(10)^\circ$, $V = 1205.8(2)$ Å ³ , R-Bragg = 0.686%, (фаза 102, 8.5%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.5122(12)$ Å, $b = 7.5156(12)$ Å, $c = 23.903(3)$ Å, $V = 2427.4(6)$ Å ³ , R-Bragg = 1.037%, R _{exp} : 7.47%, R _{wp} : 10.68%, R _p : 6.04%, GOF: 1.43%	-
34.2	34.2	не однофазный	[HPy]BiBr _{2.63} I _{1.37} (101 - [PyH][BiBr _{2.84} I _{1.16}]; 102 - [PyH][BiBr _{3.05} I _{0.95}])	(фаза 101, 27.6%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.660(3)$ Å, $b = 13.648(4)$ Å, $c = 7.560(5)$ Å, $\beta = 107.36(3)^\circ$, $V = 1246.7(9)$ Å ³ , R-Bragg = 2.931%, (фаза 102, 72.4%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.420(3)$ Å, $b = 7.587(3)$ Å, $c = 24.166(6)$ Å, $V = 2460.5(13)$ Å ³ , R-Bragg = 6.719%, R _{exp} : 5.57%, R _{wp} : 13.13%, R _p : 9.87%, GOF: 2.36%	-
5	-	не однофазный	- (103 - [PyH] ₃ [Bi ₂ Br _{7.74} I _{1.26}])	(фаза 103) пр. гр. $Pnma$ (при RT), $a = 18.142(3)$ Å, $b = 22.690(3)$ Å, $c = 8.2353(12)$ Å, $V = 3389.9(8)$ Å ³ , R-Bragg = 0.928%, (фаза 101) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.6438(11)$ Å, $b = 13.4369(17)$ Å, $c = 7.6532(9)$ Å, $\beta = 106.959(7)^\circ$, $V = 1243.7(2)$ Å ³ , R-Bragg = 0.491%, R _{exp} : 7.48%, R _{wp} : 8.98%, R _p : 6.90%, GOF: 1.20%	-
7.5	50.7	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{4.44} I _{4.56}	пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1631(11)$ Å, $b = 22.7520(9)$ Å, $c = 8.2232(5)$ Å, $V = 3398.2(3)$ Å ³ , R-Bragg = 0.437%, R _{exp} : 3.73%, R _{wp} : 6.46%, R _p : 4.63%, GOF: 1.73%	51
10	60.9	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{3.52} I _{5.48}	пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1933(16)$ Å, $b = 22.7400(16)$ Å, $c = 8.3018(6)$ Å, $V = 3434.6(5)$ Å ³ , R-Bragg = 0.484%, R _{exp} : 8.01%, R _{wp} : 9.20%, R _p : 7.26%, GOF: 1.15%	65
12.5	71.8	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{2.54} I _{6.46}	пр. гр. $Pnma$, $a = 18.2140(14)$ Å, $b = 22.7870(16)$ Å, $c = 8.3888(6)$ Å, $V = 3481.7(5)$ Å ³ , R-Bragg = 0.491%, R _{exp} : 8.28%, R _{wp} : 9.35%, R _p : 7.30%, GOF: 1.13%	67
30	96	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{0.36} I _{8.64}	пр. гр. $Pnma$, $a = 14.7859(10)$ Å, $b = 23.7410(11)$ Å, $c = 10.0856(7)$ Å, $V = 3540.4(4)$ Å ³ , R-Bragg = 0.514%, R _{exp} : 9.25%, R _{wp} : 10.77%, R _p : 8.39%, GOF: 1.16%	87
60	99	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{0.09} I _{8.91}	пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8071(6)$ Å, $b = 23.8047(8)$ Å, $c = 10.1026(4)$ Å, $V = 3561.0(2)$ Å ³ , R-Bragg = 0.463%, R _{exp} : 6.48%, R _{wp} : 7.94%, R _p : 6.12%, GOF: 1.23%	89
100	99.6	однофазный	[HPy] ₃ Bi ₂ Br _{0.04} I _{8.96}	пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8080(5)$ Å, $b = 23.8081(5)$ Å, $c = 10.0996(3)$ Å, $V = 3560.60(18)$ Å ³ , R-Bragg = 0.383%, R _{exp} : 4.09%, R _{wp} : 6.00%, R _p : 4.56%, GOF: 1.47%	86

Синтез твердых растворов галовисмутатов пиридиния ($[\text{HPy}]^+:\text{Bi}^{3+} = 1:4$). К 0.5 мл 0.5М раствора нитрата пиридиния содержащего 0.3М азотной кислоты добавили 10 мл водного раствора, содержащего 0.1М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2М галогенидов калия ($\text{KBr} + \text{KI}$: 12.5, 15, 30, 60 и 100 мол.% KI). Выпавшие осадки отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА выделенные продукты являются однофазными (Таблица 16). При содержании иодида калия в смеси галогенидов менее 12.5% осадки галовисмутатов не образуются.

Таблица 16. Результаты синтеза твердых растворов галовисмутатов пиридиния.

Isol, %	I_{EDX}, %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля	Выход, %
12.5	91.8	однофазный	$[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.33}\text{I}_{3.67}$	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5220(8)$ Å, $b = 14.1534(16)$ Å, $c = 7.7312(10)$ Å, $V = 1370.2(2)$ Å ³ , R-Bragg = 0.736%, R_{exp} : 4.20%, R_{wp} : 8.84%, R_p : 6.49%, GOF: 2.10%	-
15	92.5	однофазный	$(\text{104} - [\text{PyH}][\text{BiBr}_{0.60}\text{I}_{3.40}])$	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5690(9)$ Å, $b = 14.1847(9)$ Å, $c = 7.7445(8)$ Å, $V = 1380.7(2)$ Å ³ , R-Bragg = 1.293%, R_{exp} : 2.95%, R_{wp} : 12.96%, R_p : 9.53%, GOF: 4.40%	-
30	97.2	однофазный	$(\text{105} - [\text{PyH}][\text{BiBr}_{0.30}\text{I}_{3.70}])$	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7562(6)$ Å, $b = 14.2169(10)$ Å, $c = 7.7597(6)$ Å, $V = 1407.26(16)$ Å ³ , R-Bragg = 1.460%, R_{exp} : 7.63%, R_{wp} : 13.75%, R_p : 10.44%, GOF: 1.80%	48
60	99.0	однофазный	$(\text{106} - \text{HT-}[\text{PyH}][\text{BiI}_4]; \text{107} - \text{LT-}[\text{PyH}][\text{BiI}_4])$	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7767(9)$ Å, $b = 14.2428(11)$ Å, $c = 7.7620(7)$ Å, $V = 1412.49(19)$ Å ³ , R-Bragg = 1.169%, R_{exp} : 9.50%, R_{wp} : 12.96%, R_p : 10.01%, GOF: 1.36%	51
100	99.6	однофазный	$[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$	пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7798(6)$ Å, $b = 14.2545(10)$ Å, $c = 7.7609(6)$ Å, $V = 1413.80(17)$ Å ³ , R-Bragg = 0.754%, R_{exp} : 4.18%, R_{wp} : 9.69%, R_p : 7.10%, GOF: 2.32%	80

Синтез твердых растворов $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$. 0.485 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.00 ммоль) растворили в 10 мл смеси 2М KBr (0.238 г/мл) и KI (0.332 г/мл), взятых в следующих объемных соотношениях: 0:40, 1:39, 2:38, 3:37, 4:36, 5:35, 6:34, 7:33, 8:32 и 40:0. В первые шесть образцов добавили 2-3 капли 0.1М HBr для предотвращения выпадения BiOBr . Полученные растворы добавили к раствору бромида 1,1'-(этан-1,1'-диил)бис(4-метилпиридиния) (0.213 г, 0.57 ммоль) в 5 мл H_2O . Выпавшие цветные осадки отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА все полученные продукты являются однофазными (Таблица 17). Выходы продуктов составили от 28% до 68%.

Таблица 17. Результаты синтеза твердых растворов $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$.

I_{SOL}, %	I_{EDX}, %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля
0	0.6	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{9.9}\text{I}_{0.1}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.0626(1)$ Å, $b = 11.6717(2)$ Å, $c = 14.9214(1)$ Å, $\beta = 92.0631(6)^\circ$, $V = 2099.42(4)$ Å ³ , R-Bragg = 0.133%, R _{exp} : 2.65%, R _{wp} : 3.56%, R _p : 2.52%, GOF: 1.35%
2.5	9.6	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{9.0}\text{I}_{1.0}]$ $(109 - [(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{8.8}\text{I}_{1.2}])$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.1262(3)$ Å, $b = 11.6614(3)$ Å, $c = 15.0264(3)$ Å, $\beta = 92.1605(15)^\circ$, $V = 2123.35(9)$ Å ³ , R-Bragg = 0.203%, R _{exp} : 2.65%, R _{wp} : 4.08%, R _p : 2.96%, GOF: 1.54%
5	20.2	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{8.0}\text{I}_{2.0}]$ $(110 - [(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{8.8}\text{I}_{1.9}])$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.1803(17)$ Å, $b = 11.6713(16)$ Å, $c = 15.1184(15)$ Å, $\beta = 92.261(6)^\circ$, $V = 2147.6(5)$ Å ³ , R-Bragg = 0.369%, R _{exp} : 2.22%, R _{wp} : 4.59%, R _p : 3.26%, GOF: 2.07%
7.5	27.0	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{7.3}\text{I}_{2.7}]$ $(111 - [(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{7.6}\text{I}_{2.4}])$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.2390(19)$ Å, $b = 11.6992(18)$ Å, $c = 15.2016(18)$ Å, $\beta = 92.291(6)^\circ$, $V = 2174.9(5)$ Å ³ , R-Bragg = 0.228%, R _{exp} : 2.26%, R _{wp} : 4.07%, R _p : 3.03%, GOF: 1.80%
10	42.3	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{5.8}\text{I}_{4.2}]$ $(112 - [(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{6.8}\text{I}_{3.2}])$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.2913(18)$ Å, $b = 11.7415(17)$ Å, $c = 15.2611(17)$ Å, $\beta = 92.274(6)^\circ$, $V = 2200.7(5)$ Å ³ , R-Bragg = 0.129%, R _{exp} : 2.38%, R _{wp} : 3.45%, R _p : 2.65%, GOF: 1.45%
12.5	38.0	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{6.2}\text{I}_{3.8}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.2875(5)$ Å, $b = 11.7337(5)$ Å, $c = 15.2639(5)$ Å, $\beta = 92.286(2)^\circ$, $V = 2198.97(15)$ Å ³ , R-Bragg = 0.140%, R _{exp} : 2.78%, R _{wp} : 3.74%, R _p : 2.95%, GOF: 1.34%
15	50.2	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{5.0}\text{I}_{5.0}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.3515(5)$ Å, $b = 11.7946(6)$ Å, $c = 15.3236(7)$ Å, $\beta = 92.283(3)^\circ$, $V = 2230.59(17)$ Å ³ , R-Bragg = 0.157%, R _{exp} : 2.84%, R _{wp} : 4.26%, R _p : 3.30%, GOF: 1.50%
17.5	55.6	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{4.5}\text{I}_{5.5}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.3766(6)$ Å, $b = 11.8336(7)$ Å, $c = 15.3452(8)$ Å, $\beta = 92.275(4)^\circ$, $V = 2245.7(2)$ Å ³ , R-Bragg = 0.169%, R _{exp} : 2.98%, R _{wp} : 4.44%, R _p : 3.44%, GOF: 1.49%
20	59.8	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{4.0}\text{I}_{6.0}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.4009(5)$ Å, $b = 11.8825(6)$ Å, $c = 15.3489(6)$ Å, $\beta = 92.317(3)^\circ$, $V = 2259.86(17)$ Å ³ , R-Bragg = 0.162%, R _{exp} : 2.92%, R _{wp} : 4.11%, R _p : 3.01%, GOF: 1.41%
100	98.9	однофазный	$[(4\text{-Pi})_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{0.1}\text{I}_{9.9}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.6440(3)$ Å, $b = 12.3105(3)$ Å, $c = 15.3812(3)$ Å, $\beta = 92.6824(12)^\circ$, $V = 2391.52(9)$ Å ³ , R-Bragg = 0.146%, R _{exp} : 3.59%, R _{wp} : 3.99%, R _p : 3.02%, GOF: 1.11%

Синтез твердых растворов $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$. К 40 мл 0.1М раствора нитрата 2-метилпиридиния, содержащего 0.1М HNO₃, добавили 10 мл водного раствора, содержащего 0.1М Bi(NO₃)₃·5H₂O и 2М галогенидов калия (KBr + KI: 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 и 100 мол.% KI). Полученные растворы закрыли и оставили в темном месте. Полученные через неделю кристаллические образцы отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Результаты синтеза твердых растворов представлены в Таблица 18.

Таблица 18. Результаты синтеза твердых растворов $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$.

$I_{\text{SOL}}, \%$	$I_{\text{EDX}}, \%$	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ритвельда
0	-	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_4]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.9091(15)$ Å, $b = 13.3370(13)$ Å, $c = 7.6268(9)$ Å, $\beta = 106.976(8)^\circ$, $V = 1255.9(2)$ Å 3 , R-Bragg: 1.097, $R_{\text{exp}}: 6.10\%$, $R_{\text{wp}}: 11.35\%$, $R_p: 8.36\%$, GOF: 1.86%
2.5	26.0	не однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.96}\text{I}_{1.04}]$ (113 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.90}\text{I}_{1.10}]$; 114 - $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{3.05}\text{I}_{0.95}]$	(фаза 113 , 95.7%), пр. гр. $C2/c$, $a = 14.7770(10)$ Å, $b = 13.4625(12)$ Å, $c = 7.5480(8)$ Å, $\beta = 116.559(6)^\circ$, $V = 1343.1(2)$ Å 3 ; (фаза 114 , 4.3%), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.041(3)$ Å, $b = 13.522(5)$ Å, $c = 7.606(6)$ Å, $\beta = 105.48(4)^\circ$, $V = 1292.6(12)$ Å 3 ; R-bragg: 4.254%, $R_{\text{exp}}: 4.35\%$, $R_{\text{wp}}: 10.01\%$, $R_p: 7.47\%$, GOF: 2.30%
5	37.8	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.49}\text{I}_{1.51}]$ (115 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.42}\text{I}_{1.58}]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 14.8140(14)$ Å, $b = 13.5240(13)$ Å, $c = 7.5692(10)$ Å, $\beta = 116.376(9)^\circ$, $V = 1358.6(3)$ Å 3 , R-bragg: 0.592%, $R_{\text{exp}}: 6.13\%$, $R_{\text{wp}}: 8.43\%$, $R_p: 6.68\%$, GOF: 1.37%
7.5	46.5	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.14}\text{I}_{1.86}]$ (116 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{2.06}\text{I}_{1.94}]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 14.8707(11)$ Å, $b = 13.5906(11)$ Å, $c = 7.5955(8)$ Å, $\beta = 116.273(7)^\circ$, $V = 1376.5(2)$ Å 3 , R-bragg: 0.461%, $R_{\text{exp}}: 4.29\%$, $R_{\text{wp}}: 6.70\%$, $R_p: 5.19\%$, GOF: 1.56%
10	53.3	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{1.87}\text{I}_{2.13}]$ (117 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{1.87}\text{I}_{2.13}]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 14.9156(11)$ Å, $b = 13.6533(10)$ Å, $c = 7.6150(9)$ Å, $\beta = 116.197(7)^\circ$, $V = 1391.5(2)$ Å 3 , R-bragg: 0.406%, $R_{\text{exp}}: 4.77\%$, $R_{\text{wp}}: 7.09\%$, $R_p: 5.46\%$, GOF: 1.49%
15	71.3	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{1.15}\text{I}_{2.85}]$ (118 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{1.24}\text{I}_{2.76}]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 14.9935(11)$ Å, $b = 13.7647(12)$ Å, $c = 7.6519(5)$ Å, $\beta = 116.123(7)^\circ$, $V = 1417.9(2)$ Å 3 , R-bragg: 0.558%, $R_{\text{exp}}: 4.96\%$, $R_{\text{wp}}: 7.53\%$, $R_p: 5.76\%$, GOF: 1.52%
20	81.0	не однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.76}\text{I}_{3.24}]$ (119 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.62}\text{I}_{3.38}]$; 120 - $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.65}\text{I}_{3.35}]$	(фаза 119 , > 95%) пр. гр. $C2/c$, $a = 15.0518(13)$ Å, $b = 13.8686(12)$ Å, $c = 7.6875(6)$ Å, $\beta = 116.003(7)^\circ$, $V = 1442.3(2)$ Å 3 , R-bragg: 0.390%, $R_{\text{exp}}: 4.40\%$, $R_{\text{wp}}: 6.57\%$, $R_p: 5.15\%$, GOF: 1.49%
25	89.5	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.42}\text{I}_{3.58}]$ (121 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.24}\text{I}_{3.76}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.6497(8)$ Å, $b = 13.9942(11)$ Å, $c = 7.9626(6)$ Å, $\beta = 107.843(5)^\circ$, $V = 1447.83(18)$ Å 3 , R-bragg: 0.442%, $R_{\text{exp}}: 4.98\%$, $R_{\text{wp}}: 7.31\%$, $R_p: 5.57\%$, GOF: 1.47%
30	91.3	однофазный	$[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.35}\text{I}_{3.65}]$ (122 -) $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.19}\text{I}_{3.81}]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.6676(10)$ Å, $b = 14.0076(12)$ Å, $c = 7.9734(7)$ Å, $\beta = 107.827(6)^\circ$, $V = 1453.2(2)$ Å 3 , R-bragg: 0.597%, $R_{\text{exp}}: 8.41\%$, $R_{\text{wp}}: 8.41\%$, $R_p: 6.28\%$, GOF: 1.64%
100	-	однофазный	123 - $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.6986(15)$ Å, $b = 14.0452(15)$ Å, $c = 7.9896(9)$ Å, $\beta = 107.740(9)^\circ$, $V = 1464.1(3)$ Å 3 , R-bragg: 0.658%, $R_{\text{exp}}: 9.02\%$, $R_{\text{wp}}: 10.79\%$, $R_p: 8.55\%$, GOF: 1.20%

Синтез твердых растворов галовисмутатов 4-метилпиридиния. К 2 мл 0.5М раствора нитрата 4-метилпиридиния в 0.3М HNO_3 добавили 10 мл 0.1М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2М смеси KBr и KI (0, 2.5, 5, 10, 15, 22.5, 30 и 80 мол.% KI). Выпавшие осадки (Таблица 19) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Стоит также отметить, что при высыхании капли образца $I_{\text{SOL}} = 15\%$ был получен кристалл $[4\text{-PiH}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{6.84}\text{I}_{3.16}]$ (**130**). При выдерживании образца $I_{\text{SOL}} = 30\%$ в маточном растворе в течение суток наблюдали образование кристаллов $[4\text{-PiH}][\text{BiBr}_{0.23}\text{I}_{3.77}]$ (**131**). Добавление небольшого количества 1М HNO_3 к образцам $I_{\text{SOL}} = 30\%$ и 60% через 10 минут перемешивания приводит к образованию полиморфной модификации $\beta\text{-[PiH]BiX}_4$.

Таблица 19. Результаты синтеза твердых растворов галовисмутатов 4-метилпиридиния.

I _{SOL} , %	I _{EDX} , %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ритвельда	Выход
0	-	однофазный	[4-PiH][Bi ₂ Br ₁₀]	пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.3511(3)$ Å, $b = 10.6761(3)$ Å, $c = 10.9021(4)$ Å, $\alpha = 99.292(2)^\circ$, $\beta = 108.903(2)^\circ$, $\gamma = 97.265(3)^\circ$, $V = 997.38(6)$ Å ³ , R-Bragg: 0.649%, R _{exp} : 3.56%, R _{wp} : 7.68%, R _p : 5.67%, GOF: 2.16%	0.15 г (37.6%)
2.5	-	не однофазный	(124 - [4-PiH][BiBr _{2.40} I _{1.60}]; 125 - [4-PiH] ₄ [Bi ₂ Br _{8.94} I _{1.04}])	(фаза [4-PiH] ₄ [Bi ₂ X ₁₀], 96.1(7)%), пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.3511(5)$ Å, $b = 10.7518(4)$ Å, $c = 10.8630(5)$ Å, $\alpha = 99.496(3)^\circ$, $\beta = 108.239(6)^\circ$, $\gamma = 97.320(6)^\circ$, $V = 1004.23(9)$ Å ³ , R-Bragg: 5.618%; (фаза α -[4-PiH][BiX ₄], 3.9(7)%), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.128(5)$ Å, $b = 19.606(14)$ Å, $c = 7.513(11)$ Å, $\beta = 91.85(10)^\circ$, $V = 1344(2)$ Å ³ , R-Bragg: 2.685%; R _{exp} : 3.61%, R _{wp} : 8.44%, R _p : 6.37%, GOF: 2.34%	0.18 г
5	-	не однофазный	(126 - [4-PiH][BiBr _{2.31} I _{1.69}])	(фаза [4-PiH] ₄ [Bi ₂ X ₁₀], 56.5(8)%), пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.3542(11)$ Å, $b = 10.7735(8)$ Å, $c = 10.8547(11)$ Å, $\alpha = 99.519(7)^\circ$, $\beta = 107.999(14)^\circ$, $\gamma = 97.410(12)^\circ$, $V = 1007.0(2)$ Å ³ , R-bragg: 8.456%; (фаза α -[4-PiH][BiX ₄], 43.5(8)%), пр. гр. $2_1/c$, $a = 9.1676(5)$ Å, $b = 19.6521(11)$ Å, $c = 7.6243(10)$ Å, $\beta = 92.862(8)^\circ$, $V = 1371.9(2)$ Å ³ , R-bragg: 5.424%; R _{exp} : 3.57%, R _{wp} : 12.61%, R _p : 9.18%, GOF: 3.53%	0.31 г
10	51.5	однофазный	(127 - [4-PiH][BiBr _{1.93} I _{2.07}])	(фаза α -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.2055(4)$ Å, $b = 19.6952(9)$ Å, $c = 7.6503(5)$ Å, $\beta = 93.037(6)^\circ$, $V = 1385.09(12)$ Å ³ , R-bragg: 0.998%, R _{exp} : 2.97%, R _{wp} : 9.69%, R _p : 6.38%, GOF: 3.26%	0.35 (48.6%)
15	66.3	однофазный	(128 - [4-PiH][BiBr _{1.32} I _{2.68}])	(фаза α -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.2890(4)$ Å, $b = 19.8099(8)$ Å, $c = 7.6901(5)$ Å, $\beta = 93.207(4)^\circ$, $V = 1412.87(12)$ Å ³ , R-bragg: 0.395%, R _{exp} : 3.48%, R _{wp} : 5.66%, R _p : 4.11%, GOF: 1.63%	0.54 г (72.2%)
22.5	82.5	однофазный	(129 - [4-PiH][BiBr _{0.67} I _{3.33}])	(фаза α -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9.4032(4)$ Å, $b = 19.9252(8)$ Å, $c = 7.7237(5)$ Å, $\beta = 93.661(5)^\circ$, $V = 1444.17(12)$ Å ³ , R-bragg: 0.751%, R _{exp} : 5.78%, R _{wp} : 9.53%, R _p : 6.92%, GOF: 1.65%	0.62 г (77.9%)
30	87.9	однофазный	[4-PiH] ₃ [Bi ₂ Br _{1.09} I _{7.91}]	(фаза [4-PiH][Bi ₂ X ₉]), пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9.4254(5)$ Å, $b = 10.6594(5)$ Å, $c = 37.6626(17)$ Å, $V = 3783.9(3)$ Å ³ , R-bragg: 0.180%, R _{exp} : 3.60%, R _{wp} : 5.00%, R _p : 3.76%, GOF: 1.39%	0.64 г (71.4%)
30 + HNO ₃	94.5	однофазный	[4-PiH][BiBr _{0.22} I _{3.78}]	(фаза β -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8354(9)$ Å, $b = 14.6951(8)$ Å, $c = 7.7240(4)$ Å, $\beta = 93.884(5)^\circ$, $V = 1453.54(15)$ Å ³ , R-bragg: 0.446%, R _{exp} : 4.29%, R _{wp} : 7.35%, R _p : 5.48%, GOF: 1.71%	-
80 + HNO ₃	98.7	однофазный	[4-PiH] ₃ [Bi ₂ Br _{0.12} I _{8.88}]	(фаза [4-PiH][Bi ₂ X ₉]), пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9.4024(4)$ Å, $b = 10.7533(4)$ Å, $c = 37.9439(12)$ Å, $V = 3836.4(2)$ Å ³ , R-bragg: 0.183%, R _{exp} : 3.86%, R _{wp} : 4.95%, R _p : 3.75%, GOF: 1.28%	0.64 г (69.9%)
80 + HNO ₃	99.0	однофазный	[4-PiH][BiBr _{0.04} I _{3.96}]	(фаза β -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8789(6)$ Å, $b = 14.7290(5)$ Å, $c = 7.7371(3)$ Å, $\beta = 93.867(3)^\circ$, $V = 1464.34(10)$ Å ³ , R-bragg: 0.714%, R _{exp} : 3.98%, R _{wp} : 8.50%, R _p : 5.85%, GOF: 2.14%	-
100	-	однофазный	132 - [4-PiH][BiI ₄]	(фаза β -[4-PiH][BiX ₄]), пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8910(4)$ Å, $b = 14.7384(6)$ Å, $c = 7.7411(3)$ Å, $\beta = 93.867(3)^\circ$, $V = 1467.42(10)$ Å ³ , R-bragg: 0.684%, R _{exp} : 4.06%, R _{wp} : 7.36%, R _p : 5.18%, GOF: 1.81%	0.71 г (86.5%)

Синтез соединения 133. К 8 мл 0.5М раствора нитрата 4-метилпиридиния в 0.3М HNO₃ добавили 10 мл 0.1М раствора Bi(NO₃)₃·5H₂O и 2М KI. Выпавший кристаллический осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.84 г (91.1%). Результаты уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 37.9914(10)$ Å, $b = 9.4117(3)$ Å, $c = 10.7729(3)$ Å, $V = 3852.0(2)$ Å³, R-bragg: 0.171%, R_{exp}: 3.40%, R_{wp}: 4.00%, R_p: 3.05%, GOF: 1.18%.

Таблица 20. Результаты синтеза твердых растворов [N-MePy][BiBr_{4-x}I_x].

I _{SOL} , %	I _{EDX} , %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля	Выход
4.76	24.7	однофазный	[N-MePy][BiBr _{3.01} I _{0.99}] (134 - [N-MePy][BiBr _{2.98} I _{1.02}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.6104(3)$ Å, $b = 13.6669(5)$ Å, $c = 12.7617(5)$ Å, $\beta = 92.915(3)^\circ$, $V = 1325.64(9)$ Å ³ , R-Bragg: 0.480%, R _{exp} : 3.59%, R _{wp} : 6.19%, R _p : 4.73%, GOF: 1.72%	0.383 г (57.2%)
7.14	39.6	однофазный	[N-MePy][BiBr _{2.42} I _{1.58}] (135 - [N-MePy][BiBr _{2.42} I _{1.58}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.6558(4)$ Å, $b = 13.7623(10)$ Å, $c = 12.8456(8)$ Å, $\beta = 93.012(5)^\circ$, $V = 1351.56(15)$ Å ³ , R-Bragg: 0.438%, R _{exp} : 5.82%, R _{wp} : 8.27%, R _p : 6.13%, GOF: 1.42%	0.433 г (62.1%)
9.52	44.2	однофазный	[N-MePy][BiBr _{2.33} I _{1.67}] (136 - [N-MePy][BiBr _{2.13} I _{1.87}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.6718(5)$ Å, $b = 13.8562(10)$ Å, $c = 12.9171(10)$ Å, $\beta = 93.224(5)^\circ$, $V = 1370.93(17)$ Å ³ , R-Bragg: 0.208%, R _{exp} : 3.45%, R _{wp} : 5.26%, R _p : 3.91%, GOF: 1.53%	0.432 г (61.6%)
11.9	60.7	однофазный	[N-MePy][BiBr _{1.57} I _{2.43}] (137 - [N-MePy][BiBr _{1.62} I _{2.38}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.7101(4)$ Å, $b = 13.9298(7)$ Å, $c = 12.9886(6)$ Å, $\beta = 93.242(4)^\circ$, $V = 1392.75(12)$ Å ³ , R-Bragg: 0.330%, R _{exp} : 3.39%, R _{wp} : 6.20%, R _p : 4.81%, GOF: 1.83%	0.486 (65.9%)
14.3	72.3	однофазный	[N-MePy][BiBr _{1.11} I _{2.89}] (138 - [N-MePy][BiBr _{1.24} I _{2.76}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.7362(5)$ Å, $b = 13.9833(9)$ Å, $c = 13.0443(7)$ Å, $\beta = 93.288(5)^\circ$, $V = 1408.78(15)$ Å ³ , R-Bragg: 0.435%, R _{exp} : 6.44%, R _{wp} : 8.46%, R _p : 6.70%, GOF: 1.31%	0.555 г (73.1%)
19.0	78.8	однофазный	[N-MePy][BiBr _{0.85} I _{3.15}]	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.7739(5)$ Å, $b = 14.0432(7)$ Å, $c = 13.1196(7)$ Å, $\beta = 93.328(4)^\circ$, $V = 1429.85(13)$ Å ³ , R-Bragg: 0.534%, R _{exp} : 5.13%, R _{wp} : 8.43%, R _p : 6.67%, GOF: 1.64%	0.590 г (76.5%)
23.8	84.2	однофазный	[N-MePy][BiBr _{0.63} I _{3.37}] (139 - [N-MePy][BiBr _{0.69} I _{3.31}])	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.7969(5)$ Å, $b = 14.0802(8)$ Å, $c = 13.1727(7)$ Å, $\beta = 93.373(4)^\circ$, $V = 1443.62(14)$ Å ³ , R-Bragg: 0.500%, R _{exp} : 5.30%, R _{wp} : 8.22%, R _p : 6.39%, GOF: 1.55%	0.625 г (80.0%)
33.3	91.2	однофазный	[N-MePy][BiBr _{0.35} I _{3.65}]	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.8203(4)$ Å, $b = 14.1211(5)$ Å, $c = 13.2365(5)$ Å, $\beta = 93.434(3)^\circ$, $V = 1459.10(11)$ Å ³ , R-Bragg: 0.429%, R _{exp} : 4.66%, R _{wp} : 7.89%, R _p : 5.85%, GOF: 1.69%	0.620 г (78.0%)
100	-	не однофазный	- (140 - [N-MePy] ₃ [Bi ₂ I ₉]·I ₂)	(фаза [N-MePy][BiI ₄], 86%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.8318(4)$ Å, $b = 14.1381(8)$ Å, $c = 13.2749(6)$ Å, $\beta = 93.478(4)^\circ$, $V = 1467.18(14)$ Å ³ , R-Bragg: 3.853%; (фаза 140, 14%) пр. гр. $Pnma$, $a = 16.00(2)$ Å, $b = 23.49(2)$ Å, $c = 11.210(8)$ Å, $V = 4213(7)$ Å ³ , R-Bragg: 3.061%; R _{exp} : 3.65%, R _{wp} : 8.98%, R _p : 6.97%, GOF: 2.46% (методом Ритвельда)	0.684 г

Синтез твердых растворов $[N\text{-MePy}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$. К 10 мл раствора иодида N-метилпиридиния (0.01M) и HNO_3 (0.01M) добавили 10 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.01M) и смеси галогенидов калия ($\text{KBr} + \text{KI}$, 0.1M) в соотношениях 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30 и 100 мол.%. Выпавшие через неделю кристаллические осадки отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА все продукты кроме иодовисмутата $I_{\text{SOL}} = 100\%$ являются однофазными (Таблица 20).

Синтез твердых растворов иодовисмутатов 2-метилпиридиния с N-метилпиридинием, 3-метилпиридинием и 4-метилпиридинием. К 10 мл водного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1M) и KI (0.8M) добавили раствор, состоящий из 20 мл 0.1M смеси нитратов метилпиридиния (нитрат 2-метилпиридиния + иодида N-метилпиридиния/нитрата 3-метилпиридиния/4-метилпиридиния) и 20 мл 0.1M HNO_3 . Мольная доля 2-метилпиридиния относительно общего содержания производных метилпиридиния в растворе составила 0, 25, 50, 75, 82 и 90 %. Полученные образцы плотно закрыли и выдержали в темном месте в течение недели. Полученные кристаллические осадки отфильтровали под вакуумом, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход однофазных продуктов составил 65-85%. Результаты синтеза твердых растворов представлены в Таблице 21. Отдельные кристаллы нового полиморфа $\beta\text{-}[N\text{-MePy}][\text{BiI}_4]$ (**141**) были получены взаимодействием водного раствора иодида N-метилпиридиния и спиртового раствора BiI_3 в мольном соотношении 1:1. Аналогичным образом с использованием нитрата 3-метилпиридиния были получены кристаллы $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (**144**).

Получение кристаллов 146 и 147. Смесь хлоридов $[(2\text{-Pi})_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$ и $[(2\text{-Pi})(\text{XK})\text{Br}]\text{Cl}_2$ (0.25 г) и соответствующего галогенида калия (13 ммоль) растворили в 8.2 мл H_2O . К полученному раствору добавили 5.6 мл водного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.35 г, 0.72 ммоль) и галогенида калия (15 ммоль). Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.475 г (бромовисмутат) и 0.535 г (иодовисмутат). Кристаллы $[(2\text{-Pi})(\text{XK})\text{Br}]_3[\text{BiBr}_6]$ (**146**) и $[(2\text{-Pi})(\text{XK})\text{I}]_3[\text{BiI}_6]$ (**147**) были получены перекристаллизацией из соответствующих концентрированных галогеноводородных кислот.

Таблица 21. Результаты синтеза твердых растворов иодовисмутатов 2-метилпиридиния с N-метилпиридинием, 3-метилпиридинием и 4-метилпиридинием (2_{SOL} – мольная доля 2-метилпиридиния среди других катионов метилпиридиния в растворе, 2_{NMR} – мольная доля 2-метилпиридиния среди других катионов метилпиридиния в твердом растворе по данным ^1H ЯМР).

2_{SOL} , %	2_{NMR} , %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля
[2-PiH]⁺ + [N-MePy]⁺				
0	0	-	-	-
25	3	-	-	-
50	8	-	-	-
75	23	однофазный	$[\text{N-MePy}]_{0.77}$ $[2\text{-PiH}]_{0.23}[\text{BiI}_4]$ (142 - $[\text{N-MePy}]_{0.74}$ $[2\text{-PiH}]_{0.26}[\text{BiI}_4]$)	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.8163(5)$ Å, $b = 14.1244(7)$ Å, $c = 13.3130(8)$ Å, $\beta = 93.565(4)$ °, $V = 1466.92(15)$ Å ³ , R-Bragg: 0.625%, R_{exp} : 7.14%, R_{wp} : 10.00%, R_p : 7.55%, GOF: 1.40%
82	40	однофазный	$[\text{N-MePy}]_{0.60}$ $[2\text{-PiH}]_{0.40}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.8050(5)$ Å, $b = 14.1132(10)$ Å, $c = 13.3472(10)$ Å, $\beta = 93.642(5)$ °, $V = 1467.28(18)$ Å ³ , R-Bragg: 0.696%, R_{exp} : 8.97%, R_{wp} : 11.14%, R_p : 8.66%, GOF: 1.24%
90	64	однофазный	$[\text{N-MePy}]_{0.36}$ $[2\text{-PiH}]_{0.64}[\text{BiI}_4]$ (143 - $[\text{N-MePy}]_{0.27}$ $[2\text{-PiH}]_{0.63}[\text{BiI}_4]$)	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.6709(12)$ Å, $b = 14.1095(12)$ Å, $c = 7.9516(7)$ Å, $\beta = 107.814(7)$ °, $V = 1460.2(2)$ Å ³ , R-bragg: 0.929%, R_{exp} : 7.40%, R_{wp} : 11.37%, R_p : 8.76%, GOF: 1.54%
[2-PiH]⁺ + [3-MePy]⁺				
0	0	однофазный	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (144)	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.1574(16)$ Å, $b = 13.9276(13)$ Å, $c = 7.7484(7)$ Å, $\beta = 115.722(9)$ °, $V = 1473.6(3)$ Å ³ , R-Bragg: 0.611%, R_{exp} : 4.80%, R_{wp} : 8.78%, R_p : 6.61%, GOF: 1.83%
25	8	однофазный	$[3\text{-PiH}]_{0.92}$ $[2\text{-PiH}]_{0.08}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.1545(15)$ Å, $b = 13.9369(12)$ Å, $c = 7.7483(7)$ Å, $\beta = 115.775(7)$ °, $V = 1473.7(2)$ Å ³ , R-Bragg: 0.489%, R_{exp} : 4.81%, R_{wp} : 7.91%, R_p : 6.01%, GOF: 1.64%
50	25	однофазный	$[3\text{-PiH}]_{0.75}$ $[2\text{-PiH}]_{0.25}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.1463(13)$ Å, $b = 13.9631(11)$ Å, $c = 7.7369(6)$ Å, $\beta = 115.864(7)$ °, $V = 1472.4(2)$ Å ³ , R-Bragg: 0.722%, R_{exp} : 4.06%, R_{wp} : 8.84%, R_p : 6.54%, GOF: 2.18%
75	56	однофазный	$[3\text{-PiH}]_{0.44}$ $[2\text{-PiH}]_{0.56}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.1381(14)$ Å, $b = 13.9721(15)$ Å, $c = 7.7396(7)$ Å, $\beta = 115.862(9)$ °, $V = 1473.0(3)$ Å ³ , R-Bragg: 0.532%, R_{exp} : 4.60%, R_{wp} : 8.13%, R_p : 6.10%, GOF: 1.77%
82	70	однофазный	$[3\text{-PiH}]_{0.30}$ $[2\text{-PiH}]_{0.70}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.1313(19)$ Å, $b = 13.971(2)$ Å, $c = 7.7291(11)$ Å, $\beta = 115.798(13)$ °, $V = 1471.1(4)$ Å ³ , R-Bragg: 1.053%, R_{exp} : 4.22%, R_{wp} : 11.38%, R_p : 8.17%, GOF: 2.70%
90	81	однофазный	$[3\text{-PiH}]_{0.19}$ $[2\text{-PiH}]_{0.81}[\text{BiI}_4]$	пр. гр. $C2/c$, $a = 15.189(3)$ Å, $b = 13.961(4)$ Å, $c = 7.8025(12)$ Å, $\beta = 116.953(15)$ °, $V = 1474.8(6)$ Å ³ , R-Bragg: 1.219%, R_{exp} : 4.22%, R_{wp} : 11.77%, R_p : 8.51%, GOF: 2.79%

2_{SOL} %	2_{NMR} %	Фазовый состав	Формула по EDX	Результаты уточнения методом Ле Бейля
[2-PiH]⁺ + [4-MePy]⁺				
0	0	однофазный	[4-PiH][BiI ₄]	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8667(11)$ Å, $b = 14.7188(7)$ Å, $c = 7.7283(6)$ Å, $\beta = 93.863(6)^\circ$, $V = 1460.29(18)$ Å ³ , R-Bragg: 0.569%, $R_{\text{exp}}: 4.97\%$, $R_{\text{wp}}: 8.71\%$, $R_p: 6.44\%$, GOF: 1.75%
25	0	однофазный	[4-PiH][BiI ₄]	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8512(15)$ Å, $b = 14.7109(8)$ Å, $c = 7.7253(7)$ Å, $\beta = 93.818(8)^\circ$, $V = 1457.3(2)$ Å ³ , R-Bragg: 0.612%, $R_{\text{exp}}: 4.98\%$, $R_{\text{wp}}: 8.70\%$, $R_p: 6.49\%$, GOF: 1.75%
50	4	однофазный	[4-PiH] _{0.96} [2-PiH] _{0.04} [BiI ₄]	пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.8553(11)$ Å, $b = 14.7149(13)$ Å, $c = 7.7257(6)$ Å, $\beta = 93.875(8)^\circ$, $V = 1458.1(2)$ Å ³ , R-Bragg: 0.581, $R_{\text{exp}}: 4.84$, $R_{\text{wp}}: 8.71$, $R_p: 6.70$, GOF: 1.80%
75	63	не однофазный	- (145 - [4-PiH] _{0.34} [2-PiH] _{0.66} [BiI ₄])	(фаза 133 , 72%) пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9.3038(11)$ Å, $b = 10.6934(13)$ Å, $c = 38.236(4)$ Å, $V = 3804.1(7)$ Å ³ , R-Bragg: 4.274%; (фаза 145 , 28%) пр. гр. $C2/c$, $a = 15.102(3)$ Å, $b = 14.077(2)$ Å, $c = 7.7753(13)$ Å, $\beta = 116.140(14)^\circ$, $V = 1483.8(5)$ Å ³ , R-Bragg: 2.887%, $R_{\text{exp}}: 3.65\%$, $R_{\text{wp}}: 6.08\%$, $R_p: 4.86\%$, GOF: 1.66% (методом Ритвельда)
82	72	не однофазный	-	(фаза 133 , 23%) пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9.283(3)$ Å, $b = 10.679(4)$ Å, $c = 38.298(17)$ Å, $V = 3797(3)$ Å ³ , R-Bragg: 3.188%; (фаза 145 , 77%) пр. гр. $C2/c$, $a = 15.109(3)$ Å, $b = 14.0616(15)$ Å, $c = 7.7684(9)$ Å, $\beta = 116.124(10)^\circ$, $V = 1481.8(3)$ Å ³ , R-Bragg: 6.170%; $R_{\text{exp}}: 4.57\%$, $R_{\text{wp}}: 8.63\%$, $R_p: 6.45\%$, GOF: 1.89% (методом Ритвельда)
90	89	не однофазный	[4-PiH] _{0.11} [2-PiH] _{0.89} [BiI ₄]	(фаза 123 , 74%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.8447(14)$ Å, $b = 14.0590(11)$ Å, $c = 7.9284(11)$ Å, $V = 1472.5(3)$ Å ³ , R-Bragg: 4.739%; (фаза 145 , 26%) пр. гр. $C2/c$, $a = 15.110(5)$ Å, $b = 14.041(4)$ Å, $c = 7.757(3)$ Å, $\beta = 116.03(3)^\circ$, $V = 1478.7(9)$ Å ³ , R-Bragg: 3.047%; $R_{\text{exp}}: 3.24\%$, $R_{\text{wp}}: 7.77\%$, $R_p: 5.97\%$, GOF: 2.40% (методом Ритвельда)

Синтез соединения 148. К подкисленному раствору 2-бромпиридина (0.500 г, 3.16 ммоль) и KI (3.00 г) в 5 мл H₂O добавили раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.53 г, 3.15 ммоль) и KI (6 г) в 10 мл H₂O. Образовавшийся через несколько дней кристаллический осадок [2-BrPyH]₃[Bi₂I₉] (**148**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход: 0.799 г.

Синтез соединений 149-153, 156, 157. К подкисленному водному раствору соответствующего производного пиридиния (0.500 г, 1 экв.) и галогенида калия добавили водный раствор Bi(NO₃)₃·5H₂O (1 экв.) и галогенида калия. Образовавшиеся через неделю осадки отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. Детали синтеза представлены в Таблице 22.

Таблица 22. Синтез соединений **149-153, 156, 157**.

Катион, ммоль	KX, г	H ₂ O, мл	Bi, г	KX, г	H ₂ O, мл	Продукт	Выход
2-гидрокси пиридиний, 5.26	3.5	20	2.55	5	15	[2-OHPyH] ₃ [2-OPyH] ₃ [BiBr ₆] (149)	0.81 г
2-гидрокси пиридиний, 5.26	3.5	20	2.55	7	15	[2-OHPyH] ₄ [2-OPyH] ₄ [Bi ₄ I ₁₆]·0.88H ₂ O (150)	1.42 г
2-амино-3-метил пиридиний, 4.63	2.1 + 0.5 мл HBr	10	2.25	4.2	10	[(2-NH ₂ -3-Me)PyH] ₄ [Bi ₂ Br ₁₀] (151)	1.11 г
4-(гидразинкарбонил) пиридиний, 3.65	2.4 + 0.6 мл HI	20	1.77	4.8	10	[4-(NH ₂ NHCO)PyH] ₂ [Bi ₂ I ₈] (152)	1.68 г
2-тиопиридиний, 4.50	2.1	20	2.18	4.2	15	[2-SHPyH] ₃ [BiBr ₆] (153)	0.74 г
2-амино-3,5-бром пиридиний, 2.00	1.0	10	0.962	2.0	10	[2-NH ₂ -3,5-BrPyH] ₃ [Bi ₂ Br ₉]·3H ₂ O (156)	1.09 г
2-амино-3,5-бром пиридиний, 2.00	1.4	10	0.962	2.8	10	[2-NH ₂ -3,5-BrPyH] ₂ [Bi ₂ I ₈] (157)	1.25 г

Получение кристаллов 155. К раствору Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 10 мл H₂O добавили раствора [EtV]I₂ (0.70 г, 1.50 ммоль) в 10 мл H₂O, подкисленного HBr до pH = 1. Через сутки образовались кристаллы [EtV][H₃O][BiBr₆]·1.34H₂O (**155**).

Получение кристаллов 158. К раствору дибромида 1,1'-тритилен-2,2'-бипиридиния (0.358 г, 1.00 ммоль) в 40 мл H₂O добавили 60 мл раствора, содержащего Bi(NO₃)₃·5H₂O (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] (**158**) отфильтровали под вакуумом, промыли этанолом и высушили на воздухе. По данным РФА полученный продукт является однофазным. Выход: 0.84 г (81%). Детали уточнения методом Ритвельда: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 20.149(4)$ Å, $b = 11.634(3)$ Å, $c = 20.327(7)$ Å, $\beta = 115.468(15)$ °, $R_{\text{exp}}: 1.41\%$, $R_{\text{wp}}: 2.20\%$, $R_{\text{p}}: 1.66\%$, GOF: 1.56%. Элементный CHN-анализ C₂₆H₂₈N₄Bi₂I₁₀ (2083.55): рассчитано C 14.99, H 1.35, N 2.69%; обнаружено C 15.03, H 1.24, N 2.71%.

2.3. Методика решения кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции

Дифрактограммы образцов **88-91** были получены с использованием синхротронного источника излучения ($\lambda = 0.74$ Å). Полученные дифрактограммы проиндицировали в программе Topas по 24-30 пикам при малых углах 2θ, установив параметры, сингонию и

центрировку ячейки. Пространственную группу определяли по систематическим погасаниям. Параметры полученной ячейки уточнили методом Ле Бейля. Для описания профиля формы линий использовали фундаментальные параметры, которые определяли по предварительно снятой дифрактограмме стандарта LaB₆. Для описания фона использовали полиномы Чебышева и пик-фазы. Позиции тяжелых атомов (Bi, Br, I) в ячейке определили в программе Topas с помощью метода обращения заряда [167]. Полученную структурную модель, содержащую галовисмутат-анионы, уточняли методом Ритвельда. Информация о галовисмутат-анионе позволила установить состав кристалла и количество независимых молекул катиона в структуре.

Определение конформации и упаковки органических катионов в структуре проводили как с помощью метода имитации отжига в программе Topas при фиксированном положении тяжелых атомов, так и с помощью молекулярной механики. Уточнение длин связей и углов неводородных связей проводили при плавном уменьшении коэффициента жесткости ограничений параметров до минимальных значений. Позиции атомов водорода определены из геометрических соображений. Корректность решенной структуры подтверждается стабильностью структуры и молекул при снятии всех ограничений, наличием прочных межмолекулярных взаимодействий и качеством описания полученной структурой экспериментальной дифрактограммы (формой разностной кривой, низкий R-фактор). К сожалению, достоверно определить положение катионов в структуре не удалось из-за высокой электронной плотности тяжелых атомов и характерного для них сильного поглощения рентгеновского излучения (высокой рассеивающей способности).

2.4. Методики получения тонких пленок [MV][BiX₅] на оксидных подложках

Получение тонкой пленки [MV][BiI₅]/SiO₂. Каплю насыщенного стехиометрического раствора [MV]I₂ и BiI₃ в ДМФА поместили на подложку из SiO₂ (силикагель/TCX-пластинки DC-Alufolirn-Kieselgel, Fluka, толщина 0.2 мм). Спустя 10 секунд на полученное пятно добавили избыточное количество антисольвента (95% этанол). Затем образец выдержали на плитке (температура рабочей поверхности 200°C) в течение 20 секунд. По данным РФА на подложке образуется нужная фаза [MV][BiI₅].

Получение тонкой пленки $[MV][BiBr_5]/SiO_2$. Каплю концентрированного раствора $[MV]Br_2$ и $BiBr_3$ в ДМСО (мольное соотношение 1:1) поместили на поверхность SiO_2 . Далее полученный образец прогрели на плитке при температуре ее рабочей поверхности $95^{\circ}C$, чтобы избавиться от избытка растворителя. Затем пластинку с нанесенным на нее веществом поместили в этанол при комнатной температуре, выдерживали ее в течение нескольких секунд, после чего нагрели на плитке при температуре рабочей поверхности $200^{\circ}C$. Согласно данным РФА, на подложке образуется оранжевая кристаллическая пленка $[MV][BiBr_5]$.

Получение тонкой пленки $[MV][BiI_5]/SnO_2$. Стеклянную подложку с нанесенным слоем мезопористого SnO_2 прогрели на плитке (температура рабочей поверхности $200^{\circ}C$), закрепили на спин-коатере и нанесли на нее горячий концентрированный раствор $[MV]I_2$ и BiI_3 в мольном соотношении 1:1 в ДМСО. Вращение полученного образца проводили при 1000 об/мин в течение 15 секунд. Затем образец прогрели на плитке (температура рабочей поверхности $95^{\circ}C$) в течение 10-15 секунд для удаления остатков растворителя, после чего поместили в кипящий этанол и выдержали в нем до появления черной окраски. По данным РФА было установлено, что на поверхности SnO_2 образуется черная кристаллическая пленка $[MV][BiI_5]$. Морфология полученной пленки была изучена с помощью растровой электронной микроскопии.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез новых гибридных галовисмутатов

Гибридные галовисмутаты стали активно изучать около 10 лет назад, когда потребовалось найти альтернативу свинцовым перовскитным материалам. На момент начала текущего исследования было известно порядка 400 гибридных галовисмутатов, охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа. Не более трети из этих соединений было охарактеризовано спектральными методами и только для единичных соединений был произведен расчет зонной структуры, позволяющий сделать вывод о типе электронного перехода в полупроводниках. Для изучения структурных закономерностей образования гибридных галовисмутатов и выявления связи между кристаллической структурой и оптическими свойствами соединений имеющийся объем структурных, спектральных и расчетных данных оказался недостаточным. В связи с этим возникла необходимость получить и охарактеризовать больший набор новых гибридных галовисмутатов.

3.1.1. Полученные галовисмутаты N-гетероциклических катионов

По результатам выполненной работы было получено и структурно охарактеризовано 158 новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов. Полученные соединения, их коды (Refcode) в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [64], метод получения (МП), пространственные группы (пр. гр.), их величина оптической ширины запрещенной зоны (E_g), а также тип аниона (ТА) представлены в Таблице 23. В поле «Статья» указана ссылка на опубликованную автором работу согласно списку публикаций по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Таблица 23. Полученные в работе новые галовисмутаты N-гетероциклических катионов, их структурные и спектральные свойства. Метод получения (МП): ВР – из водных растворов, КР – из кислых растворов, КК – из концентрированных кислот, ОР – из органических растворителей, ТФ – твердофазные реакции. Тип аниона (ТА): 0D – изолированные, ps-nD ($n = 1, 2, 3$) – псевдо n-мерные структуры, 1D – анионные цепи, 1D_{zz} – зигзагообразные цепи $[BiBr_5]_n^{2n-}$, 1D_{ln} – линейные цепи $[BiBr_5]_n^{2n-}$.

№	Соединение	Refcode	Статья	Пр. гр.	МП	ТА	E _g , эВ
Галовисмутаты дикатионов производных аминопиридиния							
1	$[(4-NH_2Py)_2C_5][BiBr_5]$	DIGKIQ	1	Pbca	КК	1D _{zz}	2.72
2	$[(2-NH_2Py)_2C_{10}][BiBr_5] \cdot 0.65H_2O$	DIGKUC	1	P ₂ /c	КК	1D _{zz}	-
3	$[(2-NH_2Py)_2C_{10}]_4[H_5O_2][BiBr_6]_3$	DIFWAT	1	P ₁ ¹	КК	0D	-
4	$[(2-NH_2Py)_2C_6]_2[K(Bi_2Br_{11})]$	DIFWEX	1	P ₁ ¹	КК	1D	2.71
5	$[(2-NH_2Py)_2C_6][H_3O][BiBr_6] \cdot 2.33H_2O$	DIFWIB	1	P ₁ ¹	КК	0D	2.90
6	$[(2-NH_2Py)_2C_6]_3[BiBr_6]_2 \cdot CH_3CN$	DIFWOH	1	P ₂ /n	KK+OP	ps-1D	-
7	$[(2-NH_2Py)_2C_6][BiI_4]_2 \cdot 2H_2O$	ZINZII	3	P ₂ /c	BP	1D	2.15
8	$[(2-NH_2Py)_2C_6]_3[H_3O]_2[Bi_2I_{11}][BiI_6] \cdot 6H_2O$	ZINZOO	3	P ₁ ¹	КК	ps-1D	-

Получено и структурно охарактеризовано 8 новых гибридных галовисмутатов 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(2/4-аминопиридиния) ($[(2/4-NH_2Py)_2C_n]^{2+}$, n – длина алкановой цепи). Обнаружен новый тип 1-D цепей $[K(Bi_2Br_{11})]_n^{4n-}$. Установлено, что образование 1-D анионных цепей приводит к понижению значений E_g на ~0.1 эВ относительно структур с изолированными анионами. В то же время образование псевдо-цепей за счет коротких контактов Br···Br практически не сказывается на оптических свойствах галовисмутатов. Выбор данных объектов исследования связан с обнаружением в похожих по строению катиона соединениях линейных анионов $[BiI_5]_n^{2n-}$, обуславливающих низкие значения величин E_g . Подробнее см. раздел 3.4.

Галовисмутаты дикатионов производных пиколиния							
9	$[(2-Pi)_2C_2][BiBr_5]$	DIGKOW	1	P ₂ /c	КК	1D _{zz}	2.70
10	$[(4-Pi)_2(XK)]_2[Bi_2Br_{10}]$	GOHKOG	5	P ₂ /c	КК	0D	2.86
11	$[(3-Pi)_2(XK)]_4[BiBr_6]_2[BiBr_5]$	GOHKUM	5	I ₄ /m	КК	0D	2.83
12	$[(2-Pi)_2C_3]_2[Bi_2Br_{10}]$	VUNHEU	8	P ₂ /n	КК	0D	2.83
13	$[(2-Pi)_2C_5]_2[Bi_2Br_{10}]$	VUNHIY	8	C ₂ /m	КК	0D	2.86
14	$[(2-Pi)_2C_6]_3[Bi_2Br_9]_2$	VUNHOE	8	P ₂ /n	КК	0D	2.87
15	$[(3-Pi)_2C_2][H_3O][BiBr_6] \cdot 2H_2O$	VUNHUK	8	P ₂ /n	КК	0D	2.88
16	$[(3-Pi)_2C_2]_2[BiBr_6][IBr_2]$	VUNJAS	8	P ₁ ¹	КК	0D	-
17	$[(3-Pi)_2C_4]_3[Bi_2Br_9]_2$	VUNJEW	8	P ₂ /n	КК	0D	2.86
18	$[(3-Pi)_2C_6]_3[Bi_2Br_9]_2$	VUNJIA	8	P ₂ /n	КК	0D	2.86

Получено и структурно охарактеризовано 10 новых гибридных галовисмутатов 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(2/3-метилпиридиния) ($[(2/3-Pi)_2C_n]^{2+}$, n – длина алкановой цепи) и 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(3/4-метилпиридиния) ($[(3/4-Pi)_2(XK)]^{2+}$). В соединении **11** был обнаружен нетипичный для галовисмутатов трехъядерный анион $\{[BiBr_6] \cdots [BiBr_5] \cdots [BiBr_6]\}^{8-}$.

Показано, что в одних и тех же условиях, но различными по размеру катионами могут образовываться разные по строению галовисмутат-анионы. При этом предсказать тип аниона из общих принципов до получения соединения практически невозможно. Подробнее см. раздел 3.4.

Галовисмутаты пиразиния и его производных

19	[MePzH] ₃ [BiBr ₆] ₂	EGEFOO	4	Pbcn	KK	0D	1.88
20	[Me ₂ PzH] ₂ [Bi ₂ Br ₁₀]·2H ₂ O	EGEFUU	4	P ₂ / <i>n</i>	KK	0D	2.27
21	[Me ₃ PzH][BiBr ₅]·H ₂ O	EGEGAB	4	P ₂ / <i>c</i>	KK	1D _{zz}	2.32
22	[Me ₄ PzH] ₃ [BiBr ₆] ₂ ·H ₂ O	EGEGEF	4	P _c	KK	0D	2.12
23	[HPz] ₂ [H ₃ O][BiBr ₆]·H ₂ O	EGEKUZ	4	P ₁ ₁	KK	0D	2.28
24	[MePzH] ₂ [MePz] ₂ [Bi ₄ Br ₁₈]·3H ₂ O	EGEGIJ	4	C ₂ / <i>c</i>	KK	0D	2.87
25	[MePz] ₄ [H ₃ O] ₂ [BiBr ₆] ₂ ·1.5H ₂ O	DOQFEX	4	I ₄ / <i>a</i>	KK	0D	2.83
26	[MePz] ₄ [Bi ₄ Br ₁₆]	EGEGOP	4	P ₂ / <i>c</i>	KK	0D	2.89
27	[MePz] ₁₁ [Bi ₂ Br ₉] ₃ [Bi ₂ Br ₉ MePz]	DOQFIB	4	P ₂ ₁	KK	0D	2.85
28	[MePz] ₃ [Bi ₂ Br _{5.16} I _{3.84}]	EGEGUV	4	Pbc _a	BP	ps-3D	-
29	[MePz] ₃ [Bi ₂ I ₉]	EGEHAC	4	Pna ₂ ₁	BP	0D	-

Получено и структурно охарактеризовано 11 новых гибридных галовисмутатов пиразиния ([HPz]⁺) и его метилированных производных ([MePz]⁺, [MePzH]²⁺, [Me₂PzH]²⁺, [Me₃PzH]²⁺, [Me₄PzH]²⁺). Впервые было изучено гидролитическое превращение гибридных галовисмутатов и охарактеризованы продукты гидролиза, являющиеся гибридными галовисмутатами. Изучено влияние катионов с высоким сродством к электрону на оптическую ширину запрещенной зоны. Методами DFT, QTAIM и NCI изучен путь переноса заряда [BiBr₆]³⁻→[MePzH]²⁺. Подробнее см. раздел 3.3.2.

Галовисмутаты аминопиридиния

30	[2-NH ₂ PyH][BiI ₄]	AGODEI	2	Pbcn	BP	1D	2.00
31	[3-NH ₂ PyH][BiI ₄]	AGODIM	2	P ₂ / <i>c</i>	BP	1D	2.07
32	[4-NH ₂ PyH][BiI ₄]	AGODOS	2	Pbcn	BP	1D	1.97

Получено и структурно охарактеризовано 3 новых гибридных галовисмутата 2-, 3- и 4-аминопиридиния ([2/3/4-NH₂PyH]⁺). На примере данной системы было изучено влияние катиона на оптические свойства галовисмутатов. Было установлено, что разная кислотность изученных аминопиридинов оказывается на силе межмолекулярных контактов катион-анион. В свою очередь это влияет на форму октаэдров {BiI₆} и как следствие на значения E_g. Подробнее см. раздел 3.4.2.

Галовисмутаты метилвиологена

33	[MV] ₃ [Bi ₂ I ₁₁]I	ZINZAA	3	P ₂ ₁	BP	ps-1D	1.98
34	[MV] ₃ [Bi ₂ I ₉] ₂ [DMF] ₃ [H ₂ O]	ZINZEE	3	Cmc2 ₁	OP	0D	2.06
35	[MV] ₃ [BiBr ₆] ₂ ·2H ₂ O	EPEREZ	9	P ₁ ₁	BP	0D	2.35
36	[MV][H ₃ O] ₂ [BiBr ₆]Br·4H ₂ O	EPEQUO	9	P-4n2	KK	0D	-
37	[MV] ₃ [Bi ₂ Br ₉][Br ₃] ₃	EPERAV	9	Pmn2 ₁	KK	0D	-
38	[MV][BiBr ₅ (DMF)]	-	-	P ₂ / <i>n</i>	OP	0D	-
39	[MV][BiBr ₅ (DMSO)]	-	-	P ₂ / <i>n</i>	OP	0D	-
40	[MV][Bi ₂ I ₈ (DMSO) ₂]	-	-	P ₁ ₁	OP	0D	-

41	[MV][BiI ₅ (DMSO)]	-	-	P $\bar{1}$	OP	0D	-
42	[MV] ₂ [Bi ₄ I ₁₆]	-	-	P $\bar{1}$	ТФ	ps-3D	-
43	[MV] ₃ [Bi ₂ I ₉][I ₃] ₃	-	-	P _m n2 ₁	КК	ps-2D	-

Получено и структурно охарактеризовано 11 новых галовисмутатов метилвиологена ($[MV]^{2+}$). Изучено влияние соотношения катион/висмут в исходном растворе на состав и строение образующихся галовисмутатов метилвиологена. В структуре 33 обнаружен новый тип галовисмутат аниона $[Bi_2I_{11}]^{5-}$. Изучены сольваты ДМФА и ДМСО галовисмутатов метилвиологена, пригодные для получения тонких пленок $[MV][BiI_5]$. Разработана методика нанесения черного иодовисмутата $[MV][BiI_5]$ на пористые и мезопористые оксидные подложки. Подробнее см. раздел 3.6.2 и 3.6.3.

Галовисмутаты производных N-метилпиридиния

44	[1,2-Me ₂ Py] ₆ [Bi ₂ Br ₆ I ₃][Bi ₂ Br _{6.85} I _{2.15}]	TOVFAO	6	P ₂ 12 ₁ 2 ₁	BP	ps-1D	2.35
45	[1,3-Me ₂ Py] ₃ [Bi ₂ Br _{6.26} I _{2.74}]	TOVFES	6	P ₂ 1	BP	ps-1D	2.32
46	[1,4-Me ₂ Py] ₃ [Bi ₂ Br _{6.60} I _{2.40}]	TOVFIW	6	P ₂ 1/n	BP	0D	2.38
47	[(1-Me-4-CN)Py] ₄ [Bi ₂ Br _{7.52} I _{2.48}]	TOVFOC	6	Pbca	BP	0D	2.48
48	[1,3-Me ₂ Py] ₄ [Bi ₂ I ₉] ₃	VOYFIB	6	P ₂ 1	BP	0D	-
49	[(1-Me-4-CN)Py] ₈ [Bi ₃ Br ₁₂ I ₄] ₁ 7·2[I ₂]	TOVGET	6	I4/m	BP	-	1.90
50	[(1-Me-4-CN)Py] ₅ [K(BiI ₆) ₂]	TOVGIX	6	P ₂ 1/n	BP	0D	-
51	K _{5.64} [H ₃ O] _{4.36} [(1-Me-4-CN)Py] ₈ [Bi ₄ I ₁₈] ₃ ·4.13H ₂ O	VOYFOH	6	C2	BP	ps-3D	-
52	[1,4-Me ₂ Py][BiI ₄]	TOVGAP	6	P ₂ 1/c	BP	1D	-
53	[(1-Me-2-I)Py][BiI ₄]	-	-	P ₂ 1/c	BP	1D	2.07
54	[(1-Me-2-I)Py] ₂ [BiBr _{4.64} I _{0.36}]	-	-	P ₂ 1/c	BP	1D _{ln}	2.08
55	[(1-Me-2-Br)Py] _{0.17} [(1-Me-2-I)Py] _{2.83} [Bi ₂ Br _{7.54} I _{1.46}]	-	-	R3c	BP	0D	2.43

Получено и структурно охарактеризовано 12 новых галовисмутатов 1,п-диметилпиридиния ($[1,n\text{-Me}_2\text{Py}]^+$, $n = 2, 3, 4$), 1-метил-4-цианопиридиния ($[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]^+$) и 1-метил-2-галогенопиридиния ($[(1\text{-Me-2-Hal})\text{Py}]^+$, Hal = Br, I), в том числе продукты их частичного окисления на воздухе. Показано, что при образовании смешанных галовисмутатов из растворов, содержащих одновременно бром и иод, продукты обогащаются иодом. В структуре 54 обнаружен линейный 1-D анион $[BiBr_{4.64}I_{0.36}]_n^{2n-}$, обуславливающий низкое значение E_g для данного соединения.

Галовисмутаты 1,4'-бипиридиния

56	[PyPyH] ₂ [Bi ₂ Br ₁₀]	AVAVUR	10	P ₂ 1/n	BP	0D	-
57	[PyPyH] ₂ [Bi ₂ I ₁₀]·H ₂ O	AVAWAY	10	P ₂ 1/n	BP	0D	-
58	[PyPy] ₂ [PyPyH] ₂ [Bi ₆ I ₂₆]	AVAWEC	10	P ₂ 1/n	BP	ps-1D	-

Получено и структурно охарактеризовано 3 новых галовисмутата 1,4'-бипиридиния ($[PyPyH]^{2+}$). В рамках теории Бейдера рассчитаны энергии длин связей Bi—I в структуре 58 и установлена зависимость, связывающая длины связей Bi—I с их энергией. Проведен статистический анализ 229 кристаллических структур иодовисмутатов, основанный на квантово-химических расчетах прочности связей Bi—I. Доказано, что общая энергия образования полиэдра $\{Bi_6\}$ остается практически неизменной и составляет 64 ± 2 ккал/моль независимо от геометрии аниона и температуры, что обуславливает многообразие структур галовисмутатов. Показано, что основную роль в образовании кристаллической структуры и

типа галовисмутат-аниона играют слабые межмолекулярные взаимодействия. Подробнее см. раздел 3.2.

Галовисмутаты многозарядных катионов производных аминопиридина

59	$[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2(\text{XK})][\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	KUSWIH	7	$P\bar{1}$	КК	0D	2.86
60	$[(3\text{-NH}_{2.5}\text{Py})\text{C}_3][\text{BiBr}_6]\cdot1.5\text{H}_2\text{O}$	KUSWON	7	$P2_1/c$	КК	0D	2.94
61	$[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2\text{C}_4][\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$	KUSWUT	7	$P2_1/n$	КК	0D	2.85
62	$[(3\text{-NH}_{2.5}\text{Py})_2\text{C}_5][\text{BiBr}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	KUSXEE	7	$P2_1$	КК	0D	2.90

Получено и структурно охарактеризовано 4 новых бромовисмутата трех- и четырехзарядных катионов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(3-аммонийпиридина) ($[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2(\text{XK})]^{4+}$) и 1,1'-(алкан-1,1'-диил)бис(3-аммонийпиридина) ($[(3\text{-NH}_3\text{Py})_2\text{C}_n]^{4+}$ и $[(3\text{-NH}_{2.5}\text{Py})_2\text{C}_n]^{3+}$, $n = 3\text{-}5$). Выбор данных объектов исследования связан с возможностью протонирования 3-аминогруппы в сильнокислых растворах. Определена термическая стабильность полученных соединений. Изучена причина высоких значений E_g , несмотря на наличие катионов с достаточно высоким сродством к электрону для переноса заряда на катион. Показано, что перенос заряда может осуществляться как с *p*-орбиталей Br на Bi , так и на *p*-орбитали 3-аммонийпиридина.

Галовисмутаты N-ацетонилпиридина и его производных

63	$[(1\text{-AC})\text{Py}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$	ITUYEE	12	$Pnma$	BP	0D	2.91
64	$[(1\text{-AC})\text{Py}]_2[\text{K}(\text{BiBr}_6)]$	ITUYII	12	$C2/m$	BP	1D	-
65	$[(1\text{-AC})\text{Py}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$	ITUYOO	12	$P\bar{1}$	BP	ps-1D	-
66	$[(1\text{-AC})\text{Py}]_3[(1\text{-ACI})\text{Py}][\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}_3]$	ITUYUU	12	$P\bar{1}$	BP	ps-1D	-
67	$\alpha\text{-}[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$	ITUZAB	12	$P2_1/n$	BP	0D	-
68	$\beta\text{-}[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$	ITUZAB01	12	$P2_1/n$	BP	0D	-
69	$[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]\cdot0.69\text{I}_2$	ITUZIJ	12	$P2_1/c$	BP	ps-1D	2.08

Получено и структурно охарактеризовано 7 новых галовисмутатов *N*-ацетонилпиридина ($[(1\text{-AC})\text{Py}]^+$), *N*-(ω -иодоацетонил)пиридина ($[(1\text{-ACI})\text{Py}]^+$) и *N*-ацетонил-2,6-диметилпиридина ($[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]^+$). В структуре **64** обнаружен новый тип 1-*D* цепей $[\text{K}(\text{BiBr}_6)]_n^{2n-}$. Показано, что наличие полярных заместителей в катионе не оказывает влияния на тип галовисмутат-аниона и, как следствие, оптические свойства галовисмутатов. Подробнее см. раздел 3.4.

Галовисмутаты 2,2'-бипиридина и его производных

70	$[\text{bipyH}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$	GEMZIL	13	$P\bar{1}$	BP	0D	2.84
71	$[\text{bipyH}][\text{BiBr}_4]$	GEMZOR	13	$C2/c$	BP	1D	-
72	$[\text{bipyC}_3]_3[\text{BiBr}_6]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	GEMZUX	13	$Pccn$	BP	0D	2.88
73	$[\text{bipyC}_4]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$	GENBAG	13	$P2_1/n$	BP	0D	-
74	$[(\text{bipyH})_2\text{C}_5]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}][\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot3\text{H}_2\text{O}$	GENBEK	13	$P\bar{1}$	KP	ps-1D	-

Получено и структурно охарактеризовано 5 новых бромовисмутатов 2,2'-бипиридина ($[\text{bipyH}]^+$), 1,1'-тристимен-2,2'-бипиридина ($[\text{bipyC}_3]^{2+}$), 1,1'-тетраметилен-2,2'-бипиридина ($[\text{bipyC}_4]^{2+}$) и 1,1'-(пентандиил)бис(2,2'-бипиридина) ($(\text{bipyH})_2\text{C}_5]^{4+}$). Установлено, что данный ряд соединений не проявляет выдающихся оптических свойств, несмотря на схожесть катионов производных 2,2'-бипиридина на катионы метилвиологена по строению и заряду.

Галовисмутаты дипиридиноксилола

75	$[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$	UBOTEO	11	$I4$	BP	1D_{ln}	2.43
76	$[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$	UBOTIS	11	$I4$	BP	1D_{ln}	1.84

77	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiBr ₆]Br·3DMSO	XOTKEA	17	C ₂ /m	OP	0D	2.94
78	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiI ₆]I·3DMSO	XOTKIE	17	C ₂ /m	OP	0D	2.24
79	α-[Py ₂ (XK)] ₃ [BiBr _{4.24} Cl _{1.76}] ₂	XOTLEB	17	P ₁ ¹	OP	0D	2.91
80	β-[Py ₂ (XK)] ₃ [BiBr _{4.11} Cl _{1.89}] ₂	XOTLEB01	17	P ₁ ¹	TФ	0D	2.96
81	[Py ₂ (XK)][Bi ₂ Br ₈ (DMSO) ₂]	XOTLIF	17	P ₂ ₁ /n	OP	0D	2.93
82	[Py ₂ (XK)][Bi ₂ I ₈ (DMSO) ₂]	XOTLOL	17	P ₂ ₁ /n	OP	ps-2D	2.19
83	[Py ₂ (XK)] ₃ [Bi ₂ I ₉] ₂ ·2DMF	XOTKOK	17	P ₁ ¹	OP	0D	2.15
84	α-[Py ₂ (XK)] ₃ [BiI ₆] ₂ ·2DMF	XOTMAY	17	P ₁ ¹	OP	0D	2.24
85	β-[Py ₂ (XK)] ₃ [BiI ₆] ₂ ·2DMF	XOTMAY01	17	Pca ₂ ₁	OP	0D	-
86	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiI ₆]I·3DMF	XOTMIG	17	C ₂ /m	OP	0D	2.29
87	[Py ₂ (XK)][BiBr ₄ (DMSO) ₂] ₂	LOWXEE	17	P ₂ ₁ /n	OP	0D	-
88	[Py ₂ (XK)] ₃ [Bi ₂ I ₉] ₂	-	17	P ₂ ₁ /n	TФ	ps-1D	2.08
89	[Py ₂ (XK)] ₃ [BiI ₆] ₂	-	17	C ₂ /c	TФ	0D	2.20
90	[Py ₂ (XK)] ₂ [Bi ₄ Br ₁₆]	-	17	P ₁ ¹	TФ	ps-2D	2.80
91	[Py ₂ (XK)][BiI ₄] ₂	-	17	P ₁ ¹	TФ	1D	2.05

Получено и структурно охарактеризовано 17 новых галовисмутатов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния) (дипиридиноксилол, [Py₂(XK)]²⁺). Интерес к данной системе вызван низкими значениями E_g и образованием линейных 1D цепей в 75 и 76.

Изучен непрерывный ряд твердых растворов, образованный соединениями 75 и 76. Рассмотрены причины селективного замещения Br/I в процессе увеличения доли иода в твердых растворах. Определена связь между изменениями кристаллической структуры и отклонениями параметров ячейки от закона Вегарда. С помощью квантово-химических расчетов показано, что атомы висмута и брома имеют взаимодействие друг с другом даже на расстоянии 5 Å. По данным плотности электронных состояний установлены причины отклонения значений E_g от закона Вегарда, а также причины относительно низких значений оптической ширины запрещенной зоны, характерных для данного ряда твердых растворов.

Изучены сольваты галовисмутатов дипиридиноксилола и их термические превращения. Методом порошковой дифракции с использованием синхротронного источника излучения были установлены кристаллические структуры продуктов десольватации (88-91). На основании полученных результатов термическое разложение сольватов было предложено в качестве перспективного твердофазного способа получения новых гибридных галовисмутатов, которые не образуются из растворов. Подробнее см. раздел 3.5.1, 3.6.1 и 3.6.3.

Галовисмутаты хинолиния и его производных

92	[(QN) ₂ C ₄][BiBr ₅ (DMSO)]	-	-	P ₁ ¹	OP	0D	2.83*
93	[(QN)H] ₄ [Bi ₂ Br ₁₀]	-	-	P ₁ ¹	KP	0D	2.87
94	[(QN)H] ₅ [H ₃ O][BiBr ₆] ₂ ·3H ₂ O	-	-	C ₂ /c	KP	0D	-
95	[(QN) ₂ C ₆][BiBr ₅ (DMSO)]	-	-	P ₁ ¹	OP	0D	2.81*

* соединения содержат окрашенную примесь, которая может занижать реальные значения E_g . Получено и структурно охарактеризовано 4 новых бромовисмутата хинолиния ([(QN)H]⁺, 1,1'-(бутан-1,4-диил)бис(хинолиния) ([(QN)₂C₄]²⁺) и 1,1'-(гексан-1,6-диил)бис(хинолиния) ([(QN)₂C₆]²⁺). Соединения 92 и 95 изоструктурны и содержат анион [BiBr₅(DMSO)]²⁻.

Галовисмутаты 2,2'-бииimidазолия и его производных

96	[Me ₄ biim] ₂ [Bi ₂ Br _{6.92} I _{3.08}]·0.32H ₂ O	-	-	I4 ₁ /acd	BP	0D	-
----	--	---	---	----------------------	----	----	---

97	[Me ₂ biimH ₂] ₂ [Bi ₂ Br ₁₀]	-	-	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	КК	0D	-
98	[biimH ₄][BiBr ₅]·2H ₂ O	-	-	<i>P</i> nma	КК	1D _{zz}	-
99	[biimH ₄][BiI ₅]·2H ₂ O	-	-	<i>P</i> nma	КК	1D _{zz}	-

Получено и структурно охарактеризовано 4 новых галовисмутата 2,2'-бииимидаэолия ($[biimH_4]^{2+}$), 1,1'-диметил-2,2'-бииимидаэолия ($[Me_2biimH_2]^{2+}$) и 1,1',3,3'-тетраметил-2,2'-бииимидаэолия ($[Me_4biim]^{2+}$). Соединения **98** и **99** изоструктурные и содержат зигзагообразные 1-D цепи $[BiX_5]_n^{2n-}$.

Твердые растворы: галовисмутаты пиридиния

100	[PyH][BiBr _{3.38} I _{0.62}]	RUMCIP	15	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	BP	1D	2.35
101	[PyH][BiBr _{2.84} I _{1.16}]	RUMCOV	15	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	BP	1D	-
102	[PyH][BiBr _{3.05} I _{0.95}]	RUMDOW	15	<i>P</i> bca	BP	1D	-
103	[PyH] ₃ [Bi ₂ Br _{7.74} I _{1.26}]	-	15	<i>P</i> 1	BP	ps-1D	-
104	[PyH][BiBr _{0.60} I _{3.40}]	RUMCUB	15	<i>P</i> bca	BP	1D	-
105	[PyH][BiBr _{0.30} I _{3.70}]	RUMDAI	15	<i>P</i> bcn	BP	1D	-
106	HT-[PyH][BiI ₄]	RUMDEM	15	<i>P</i> bcn	BP	1D	1.98
107	LT-[PyH][BiI ₄]	RUMDIQ	15	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	BP	1D	-
108	[PyH] ₇ [BiBr ₆] ₂ (NO ₃) _{0.92} Br _{0.08}	-	-	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	OP	0D	-

Получено и структурно охарактеризовано 8 новых галовисмутатов пиридиния ($[PyH]^+$). Изучение серии твердых растворов бромо-иодовисмутатов пиридиния показало наличие в данной системе 5 полиморфных модификаций с составом $[HPy]BiX_4$ ($X = Br, I$). Установлено, что на состав и кристаллическое строение твердых растворов влияет не только соотношение Br/I в исходном растворе, но и кислотность раствора, и соотношение $[PyH]^+/Bi^{3+}$. Подробнее см. раздел 3.5.2.

Твердые растворы: галовисмутаты дипиколинэтана

109	[(4-Pi) ₂ C ₂] ₂ [Bi ₂ Br _{8.8} I _{1.2}]	KIBPOE	14	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	BP	ps-2D	2.61
110	[(4-Pi) ₂ C ₂] ₂ [Bi ₂ Br _{8.1} I _{1.9}]	KIBPUK	14	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	BP	ps-2D	2.50
111	[(4-Pi) ₂ C ₂] ₂ [Bi ₂ Br _{7.6} I _{2.4}]	KIBPUK01	14	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	BP	ps-2D	2.43
112	[(4-Pi) ₂ C ₂] ₂ [Bi ₂ Br _{6.8} I _{3.2}]	KIBPUK02	14	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	BP	ps-2D	2.35

Получено и структурно охарактеризовано 4 новых галовисмутата 1,1'-(этан-1,1'-диил)бис(4-метилпиридиния) (дипиколинэтана, $[(4-Pi)_2C_2]^{2+}$), входящих в ряд твердых растворов состава $[(4-Pi)_2C_2]_2[Bi_2Br_xI_{10-x}]$. Изучено влияние состава твердого раствора на оптические свойства получаемого соединения. Обнаружено сильное разнонаправленное отклонение параметров ячейки и значений E_g от закона Вегарда. Появление небольшого количества атомов иода в твердом растворе приводит к резкому уменьшению края полосы поглощения. С помощью квантово-химических расчетов показано, что замещение мостиковых атомов брома в структуре атомами иода термодинамически более выгодно, чем замещение терминальных атомов галогена. На примере данной системы и ранее изученных систем твердых растворов показано, что отсутствуют какие-либо общие закономерности, связанные с преимущественным замещением Br/I в мостиковых или терминальных галогенных позициях. Порядок замещения индивидуален для каждой системы и определяется сеткой межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Подробнее см. раздел 3.5.1.

Твердые растворы: галовисмутаты 2-пиколиния

113	[2-PiH][BiBr _{2.90} I _{1.10}]	-	-	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	BP	1D	-
114	[2-PiH][BiBr _{3.05} I _{0.95}]	-	-	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	BP	1D	-

115	[2-PiH][BiBr _{2.42} I _{1.58}]	-	-	C2/c	BP	1D	2.29
116	[2-PiH][BiBr _{2.06} I _{1.94}]	-	-	C2/c	BP	1D	2.25
117	[2-PiH][BiBr _{1.87} I _{2.13}]	-	-	C2/c	BP	1D	2.23
118	[2-PiH][BiBr _{1.24} I _{2.76}]	-	-	C2/c	BP	1D	2.15
119	[2-PiH][BiBr _{0.62} I _{3.38}]	-	-	C2/c	BP	1D	2.12
120	[2-PiH][BiBr _{0.65} I _{3.35}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	-
121	[2-PiH][BiBr _{0.24} I _{3.76}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.06
122	[2-PiH][BiBr _{0.19} I _{3.81}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.04
123	[2-PiH][BiI ₄]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.04

Получено и структурно охарактеризовано 11 новых галовисмутатов 2-пиколиния ($[2\text{-PiH}]^+$), образующих ряд твердых растворов состава $[\text{PiH}]_x\text{BiX}_4$ ($X = \text{Br, I}$). Изучен характер замещения Br/I в кристаллографически различных галогенных позициях, а также влияние такого замещения на оптические свойства получаемых соединений. Обнаружено, что образование твердых растворов протекает через фазовый переход. При этом моноклинная С фаза оказывается более стабильной при мольной доле иода среди атомов галогена в кристалле от 26.0 до 84.5%, в остальном диапазоне концентраций доминирует фаза $P2_1/c$. Установлено, что значения E_g подчиняются закону Вегарда в изученном диапазоне и практически не зависят от выбранной упаковки. Подробнее см. раздел 3.5.2.

Твердые растворы: галовисмутаты 4-пиколиния

124	[4-PiH][BiBr _{2.40} I _{1.60}]	HOZYOO	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
125	[4-PiH] ₄ [Bi ₂ Br _{8.94} I _{1.04}]	HOZYII	16	P $\bar{1}$	BP	0D	-
126	[4-PiH][BiBr _{2.31} I _{1.69}]	HOZYOO01	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
127	[4-PiH][BiBr _{1.93} I _{2.07}]	HOZYOO02	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
128	[4-PiH][BiBr _{1.32} I _{2.68}]	HOZZEF	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
129	[4-PiH][BiBr _{0.67} I _{3.33}]	HOZZIJ	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
130	[4-PiH] ₄ [Bi ₂ Br _{6.84} I _{3.16}]	HOZYII01	16	P $\bar{1}$	BP	0D	-
131	[4-PiH][BiBr _{0.23} I _{3.77}]	HOZZIJ01	16	P2 ₁ /c	BP	1D	-
132	[4-PiH][BiI ₄]	HUBBAL	16	P _c	BP	1D	2.10
133	[4-PiH] ₃ [Bi ₂ I ₉]	NIXYAY01	16	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	BP	0D	2.19

Получено и структурно охарактеризовано 10 новых галовисмутатов 4-пиколиния ($[4\text{-PiH}]^+$), образующих ряд твердых растворов состава $[\text{PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$, $[\text{PiH}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ и $[\text{PiH}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($X = \text{Br, I}$). Обнаружено, что в процессе образования твердых растворов происходит не только смена полиморфных модификаций, но и образование соединений с разным составом и типом галовисмутат-аниона. С помощью квантово-химических расчетов подробно изучено влияние замещения Br/I в каждой из галогенных позиций в кристалле. Выдвинуто предположение, что при образовании твердых растворов в первую очередь происходит замещение атомов галогена, которые меньше всего участвуют в межмолекулярных взаимодействиях в кристалле. Подробнее см. раздел 3.5.2.

Твердые растворы: галовисмутаты N-метилпиридиния

134	[N-MePy][BiBr _{2.98} I _{1.02}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.33
135	[N-MePy][BiBr _{2.42} I _{1.58}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.25
136	[N-MePy][BiBr _{2.13} I _{1.87}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.21
137	[N-MePy][BiBr _{1.62} I _{2.38}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.16

138	[N-MePy][BiBr _{1.24} I _{2.76}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.12
139	[N-MePy][BiBr _{0.69} I _{3.31}]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.06
140	[N-MePy] ₃ [Bi ₂ I ₉]·I ₂	-	-	Pnma	BP	ps-3D	-

Получено и структурно охарактеризовано 7 новых галовисмутатов N-метилпиридиния ($[N\text{-MePy}]^+$), 6 из которых образуют ряд твердых растворов состава $[N\text{-MePy}][BiBr_{4-x}I_x]$. Данная система является редким примером непрерывного ряда твердых растворов галовисмутатов с переменным составом Br/I, который подчиняется закону Вегарда как по параметрам ячейки, так и значениям E_g . Подробнее см. раздел 3.5.1.

Галовисмутаты метилпиридиния и твердые растворы по катиону

141	β -[N-MePy][BiI ₄]	-	-	Cc	OP	1D	2.05
142	[N-MePy] _{0.74} [2-PiH] _{0.26} [BiI ₄]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.07
143	[N-MePy] _{0.27} [2-PiH] _{0.63} [BiI ₄]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	2.02
144	[3-PiH][BiI ₄]	-	-	C2/c	BP	1D	2.05
145	[4-PiH] _{0.34} [2-PiH] _{0.66} [BiI ₄]	-	-	C2/c	BP	1D	-

Получено и структурно охарактеризовано 5 новых иодовисмутатов N-метилпиридиния ($[N\text{-MePy}]^+$) и 2/3/4-метилпиридиния ($[2/3/4\text{-PiH}]^+$). Выбор объектов исследования основывался на изомерности катионов метилпиридиния. Выделенные соединения образуют ряд твердых растворов с переменным составом катиона метилпиридиния с разным положением метильной группы. Показано, что замещение одного катиона другим иногда может приводить к небольшому изменению оптических свойств получаемых соединений. Подробнее см. раздел 3.5.3.

Прочие галовисмутаты, полученные в процессе выполнения работы

146	[(2-Pi)(XK)Br] ₃ [BiBr ₆]	GOHLAT	5	P2 ₁ /c	KK	0D	2.83
147	[(2-Pi)(XK)I] ₃ [BiI ₆]	GOHLEX	5	C2	KK	0D	2.12
148	[2-BrPyH] ₃ [Bi ₂ I ₉]	-	-	P $\bar{1}$	BP	0D	2.10
149	[2-OHPyH] ₃ [2-OPyH] ₃ [BiBr ₆]	-	-	P $\bar{1}$	BP	0D	-
150	[2-OHPyH] ₄ [2-OPyH] ₄ [Bi ₄ I ₁₆]·0.88H ₂ O	-	-	P $\bar{1}$	BP	ps-2D	-
151	[(2-NH ₂ -3-Me)PyH] ₄ [Bi ₂ Br ₁₀]	-	-	P $\bar{1}$	BP	0D	2.84
152	[4-(NH ₂ NHCO)PyH] ₂ [Bi ₂ I ₈]	-	-	P $\bar{1}$	BP	1D	2.10
153	[2-SHPyH] ₃ [BiBr ₆]	-	-	Pbcn	BP	0D	2.56
154	[Py(XK)I] ₃ [BiI ₆]	UBOTOY	11	P1	BP	0D	-
155	[EtV][H ₃ O][BiBr ₆]·1.34H ₂ O	EPERID	9	P2 ₁ /c	KK	0D	-
156	[(2-NH ₂ -3,5-Br)PyH] ₃ [Bi ₂ Br ₉]·3H ₂ O	-	-	P2 ₁	BP	0D	-
157	[(2-NH ₂ -3,5-Br)PyH] ₂ [Bi ₂ I ₈]	-	-	P2 ₁ /c	BP	1D	-
158	[bipyC ₃] ₂ [Bi ₂ I ₁₀]	XARKAG	-	P2 ₁ /n	BP	0D	2.11

Получено и структурно охарактеризовано 13 новых галовисмутатов N-(4-(бромметил)бензил)-2-метилпиридиния ($[(2\text{-Pi})(XK)Br]^+$), N-(4-(иодметил)бензил)-2-метилпиридиния ($[(2\text{-Pi})(XK)I]^+$), 2-бромпиридиния ($[2\text{-BrPyH}]^+$), 2-гидроксипиридиния ($[2\text{-OHPyH}]^+$), 2-пиридона ($[2\text{-OPyH}]$), 2-амино-3-метилпиридиния ($[(2\text{-NH}_2\text{-3-Me})PyH]^+$), 4-(гидразинкарбонил)пиридиния ($[4\text{-}(NH_2NHCO)PyH]^+$), 2-тиопиридиния ($[2\text{-SHPyH}]^+$), N-(4-(иодметил)бензил)пиридиния ($[Py(XK)I]^+$), этилвиологена ($[EtV]^{2+}$), 2-амино-3,5-бромпиридиния ($[(2\text{-NH}_2\text{-3,5-Br})PyH]^+$) и 1,1'- trimетилен-2,2'-бипиридиния ($[bipyC_3]^{2+}$).

Таким образом, было получено и структурно охарактеризовано достаточное количество гибридных галовисмутатов N-гетероциклических катионов для анализа особенностей формирования кристаллических структур галовисмутатов, а также для изучения связи между структурой и оптическими свойствами данного класса соединений. Выбор объектов исследования и полученные результаты более подробно представлены в следующих разделах.

3.1.2. Влияние условий синтеза на структуру галовисмутатов

В ходе синтеза новых гибридных галовисмутатов были использованы как стандартные методики получения (из органических растворителей, из 2М растворов галогеноводородных кислот и водных растворов), так и модифицированные и новые методики. Так, был предложен способ получения галовисмутатов из подкисленных водных растворов, позволяющий закристаллизовать соединения, плохо кристаллизующиеся из водных растворов, способ получения гибридных галовисмутатов из горячих концентрированных галогеноводородных кислот, а также способ получения новых соединений термическим разложением их сольватов.

Получение гибридных галовисмутатов из подкисленных водных растворов. Одним из самых удобных и простых способов получения галовисмутатов является их синтез из водных растворов. Данная методика была разработана в нашей лаборатории ранее. В общем случае процесс получения заключается в смешении двух растворов, содержащих нитрата висмута (III) и органический катион с добавлением 20-и кратного избытка галогенида калия. Это приводит к большим затратам галогенидов калия, которые могут выпадать вместе с продуктом реакции при упаривании раствора. В связи с этим нами была модифицирована данная методика получения галовисмутатов. Было установлено, что снижение концентрации галогенида калия до 4-х кратного избытка позволяет не только значительно уменьшить расход реагента и предотвратить гидролиз катионов висмута, но и позволяет получать галовисмутаты с другим составом и строением. В частности, было показано, что использование большого избытка I⁻ в растворе приводит к получению иодовисмутата метилвиологена **33** с анионами [Bi₂I₁₁]⁵⁻ и I⁻. В то же время, при уменьшении концентрации иода в растворе происходило образование иодовисмутата метилвиологена **35** с анионом [BiI₆]³⁻.

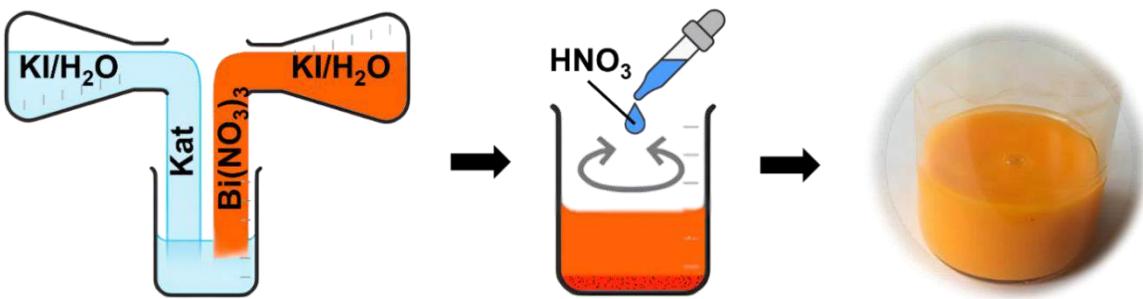


Рисунок 18. Схема получения иодовисмутатов N-гетероциклических катионов (Kat) из подкисленных водных растворов

Для дополнительного снижения концентрации галогенида калия в растворе было предложено использовать подкисленные азотной кислотой растворы (~0.1 моль/л) (Рисунок 18). Введение такого количества кислоты позволяет снизить концентрацию галогенида калия, необходимого для предотвращения гидролиза катионов висмута. Кроме того, использование таких подкисленных растворов позволяет использовать непосредственно органические основания, вместо их солей. В большинстве случаев при слиянии растворов происходит быстрое выпадение плохо закристаллизованных осадков гибридных галовисмутатов. Иногда, после выдерживания образца в маточном растворе в течение одной-двух недель, наблюдается образование более крупных кристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. При этом образование полигалогенидов в таких условиях наблюдается редко.

Таким образом, к преимуществам данной методики относятся:

- 1) Стабильность получаемых растворов, которые практически не подвержены окислению на воздухе;
- 2) Уникальность продуктов, которые не удается получить в других условиях, включая образование полимерных структур галовисмутатов с участием катионов калия (**4**, **50**, **51**, **64**; здесь и далее нумерация соединений согласно Таблице 23);
- 3) Возможность получать разные по строению и составу соединения, путем варьирования соотношения $\text{Bi}^{3+}:\text{Hal}^-:\text{Kat}^{n+}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; Kat^{n+} = органический катион);
- 4) Дешевизна получения галовисмутатов, относительно других методов;

5) Возможность легкого получения твердых растворов гибридных галовисмутатов с переменным содержанием галогенов или гетероциклических катионов (см. раздел 3.5).

К сожалению, с помощью данного метода не всегда удается получить кристаллы, пригодные для изучения кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа. Однако порошки являются удобными прекурсорами для получения новых гибридных галовисмутатов из концентрированных галогеноводородных кислот или органических растворителей.

Получение гибридных галовисмутатов из горячих концентрированных галогеноводородных кислот. Одним из методов получения галовисмутатов, описанных в литературе, является их синтез из разбавленных 2М кислот. Данный метод в большинстве случаев позволяет получать хорошо закристаллизованные образцы. Однако концентрация кислоты в таких растворах иногда оказывается слишком низкой для растворения мелкокристаллического осадка или получения 3-х или 4-х зарядных катионов в структуре. В этом случае может быть использован метод синтеза галовисмутатов из горячих концентрированных кислот HBr и HI (Рисунок 19). Для получения галовисмутатов готовят раствор иодида висмута (III) и органического катиона в концентрированной галогеноводородной кислоте и нагревают на плитке до полного растворения реагентов. После остывания смеси обычно выпадает кристаллический продукт, который отделяют от раствора декантацией и высушивают на воздухе. Данные условия также хорошо подходят для перекристаллизации порошкообразных образцов галовисмутатов.

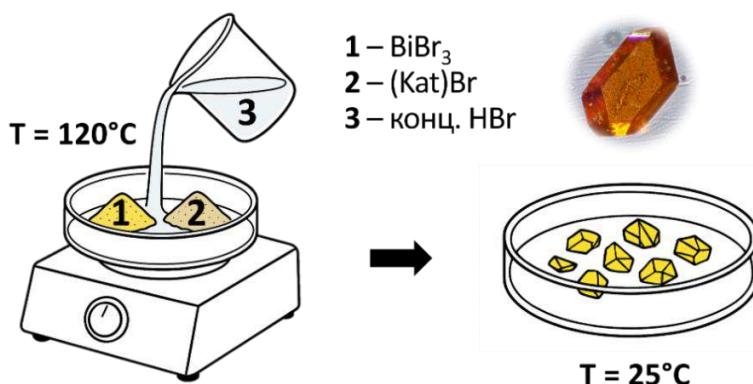


Рисунок 19. Схема получения бромовисмутатов N-гетероциклических катионов (Kat) из концентрированных галогеноводородных кислот

Благодаря крайне высокому значению рН среды данный способ позволяет получать крупные кристаллы галовисмутатов, структуры, содержащие полигалогенидные фрагменты (**16, 43**) или производные ионов гидроксония (**5, 8, 15, 23, 25, 36, 155**). Благодаря сильной протонирующей способности кислот могут образовываться соединения, содержащие многозарядные катионы. Так нами были получены бромовисмутаты на основе дикатионов производных пиразиния (**19-23**), обладающих высоким сродством к электрону, а также бромовисмутаты на основе протонированного по двум атомам азота четырехзарядного катиона кватернированного производного 3-аммонийпиридиния (**59-62**). Использование концентрированных кислот хорошо подходит для получения новых необычных соединений и выращивания кристаллов, однако не годится для целевого получения галовисмутатов из-за дороговизны реагентов, сложности работы с горячими концентрированными кислотами и гидролитической нестабильности получаемых галовисмутатов.

Получение гибридных галовисмутатов из органических растворителей. Данный метод является одним из самых распространенных способов синтеза галовисмутатов. Наиболее часто используемыми растворителями в таких случаях являются метанол, этанол и ацетонитрил [182,183]. Эти растворители также рассматривают в качестве удобных сред для получения полиморфных модификаций галовисмутатов, а также для кристаллизации аморфных или порошкообразных образцов [183]. Нами было показано, что даже небольшое добавление этанола или ацетонитрила к продукту реакции может приводить к необратимому изменению кристаллической фазы. В частности, промывание небольшим количеством ацетонитрила продукта реакции бромида 1,1'-(гексан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния) $[(2\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_6]\text{Br}_2$ с BiBr_3 в концентрированной НВр приводило к мгновенному образованию кристаллической массы в отфильтрованном маточном растворе. С помощью РСА было показано, что выпавшее вещество является бромовисмутатом $[(2\text{-NH}_2\text{Py})_2\text{C}_6]_3[\text{BiBr}_6]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**6**), содержащим сольватированные молекулы ацетонитрила в структуре.

В то же время растворимость галовисмутатов N-гетероциклических катионов в указанных выше растворителях часто бывает недостаточно высокой для эффективного выращивания кристаллов. В связи с этим, для получения крупных кристаллов, а также тонких пленок галовисмутатов на оксидных подложках часто применяют такие

растворители, как диметилсульфоксид (ДМСО) или диметилформамид (ДМФА). Высокая растворимость гибридных галовисмутатов достигается за счет высокой сольватирующей способности ДМСО и ДМФА по отношению к катионам висмута и образованием прочных водородных связей с органическими катионами. Однако вследствие данной особенности этих растворителей образующиеся кристаллы обычно являются сольватами ДМСО или ДМФА. На примере галовисмутатов дипиридиноксилола ($[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$) нами было показано, что перекристаллизация соединений **75** и **76** в ДМСО и ДМФА приводит к образованию девяти различных по составу и строению сольватов (**77**, **78**, **81-87**). При этом только в одном случае из данных растворителей был получен продукт (**79**), который не содержал сольватированных молекул растворителя. Похожая закономерность наблюдалась и в случае галовисмутатов метилвиологена (MV^{2+}). Использование ДМСО и ДМФА в качестве растворителей привело к образованию пяти новых сольватов бромо- и иодовисмутатов метилвиологена (**34**, **38-41**) и только одно охарактеризованное соединение не содержало в структуре молекул ДМСО и ДМФА (**35**). Исходя из полученных данных и анализа литературы, было установлено, что использование ДМСО и ДМФА в качестве растворителей для перекристаллизации, полученных в других условиях галовисмутатов обычно непригодно, так как в подавляющем большинстве случаев приводит к образованию соответствующих сольватов. Однако на тех же примерах нами был впервые показан потенциал применения ДМСО и ДМФА в качестве удобных растворителей для получения прекурсоров галовисмутатов, которые в последствии могут быть использованы для твердофазных превращений.

Твердофазный синтез гибридных галовисмутатов. Твердофазные превращения галовисмутатов на момент начала исследований в литературе практически не были изучены. В то же время были известны кристаллические структуры с сольватированными молекулами ДМСО и ДМФА. Как было описано выше, на примерах галовисмутатов дипиридиноксилола и метилвиологена была показана крайне высокая склонность галовисмутатов к образованию сольватов с ДМСО и ДМФА. Под действием высокой температуры до 220°C (см. раздел 3.6) или антисольвентов (см. раздел 3.7) сольваты гибридных галовисмутатов теряют молекулы ДМСО и ДМФА. В результате нами был

разработан новый подход к синтезу гибридных галовисмутатов, которые не удается получить другими методами.

Из-за большого объема молекул ДМСО и ДМФА их удаление из кристаллической структуры сопровождается частичной или полной перестройкой кристаллической упаковки. В частности, соединение **84** ($[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2 \cdot 2\text{DMF}$) после удаления двух молекул ДМФА сохраняет строение галовисмутат-аниона при изменении упаковки и образует соединение **89** состава ($[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2$). В то же время соединение **82** ($[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$), содержащее изолированные анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ после нагревания теряет две координированные молекулы ДМСО с образованием 1-Д анионной цепи $[\text{BiI}_4]_{n-}$ в структуре $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{BiI}_4]_2$ (**91**). Важно отметить, что оба продукта разложения сольватов не удается выделить из водных растворов.

Разложение сольватов с образованием новых фаз также может происходить и под действием антисольвентов, которые «вымывают» сольватированные молекулы растворителя. В частности, на примере соединений **34** ($[\text{MV}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2[\text{DMF}]_3[\text{H}_2\text{O}]$) и **41** ($[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$) нами было показано, что воздействие этанола на данные соединения приводит к образованию черной фазы $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$. Соединения **38** ($[\text{MV}][\text{BiBr}_5(\text{DMF})]$) и **39** ($[\text{MV}][\text{BiBr}_5(\text{DMSO})]$) разлагаются до $[\text{MV}][\text{BiBr}_5]$ даже во влажной среде. На основе данного поведения сольватов были разработаны методики получения тонких пленок $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ и $[\text{MV}][\text{BiBr}_5]$ на пористых и мезопористых оксидных подложках (см. раздел 3.7).

Таким образом, были улучшены и доработаны известные методы синтеза галовисмутатов, а также разработан новый подход к получению ранее неизвестных кристаллических структур галовисмутатов, которые не удается получить другими методами. Модификация методик синтеза позволила получить новые по строению и составу галовисмутаты, в том числе содержащие многозарядные катионы (**59-62**) и катионы с высоким сродством к электрону (см. раздел 3.3.2). Особенности образования сольватов, получения из них новых соединений и способы их структурного исследования подробно изложены в разделе 3.6.

3.1.3. Полиморфизм галовисмутатов и фазовые переходы

Как было показано выше (см. раздел 3.1.2), гибридные галовисмутаты могут образовывать большое разнообразие кристаллических структур с одним и тем же катионом (соединения **75-91**). Кроме того, многие галовисмутаты образуют изоструктурные соединения, несмотря на разницу в размере катионов, атомов галогенов, сольватированных молекул растворителя и различную ориентацию заместителей в органическом катионе. В частности, к таким соединениям относятся структуры **14/18, 30/32, 38/39, 56/57, 75/76, 77/78/86, 81/82, 92/95, 98/99, 137/FENLUI** (код соединения из КБСД) [55] и другие изоструктурные галовисмутаты, опубликованные в КБСД. Наиболее ярко выражена разница объема ячейки в случае изоструктурных галовисмутатов 1,4'-бипиридиния **56/57** ($[\text{bipyH}]_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ и $[\text{bipyH}]_4[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, соответственно). Объем кристаллической ячейки **57** на 17% больше, чем **56** за счет содержания более объемных атомов иода вместо брома, а также сольватированной молекулы воды. Тем не менее данные соединения являются изоструктурными.

В то же время среди галовисмутатов крайне редко встречаются полиморфные соединения. Все известные в литературе подобные галовисмутаты проявляют исключительно температурный полиморфизм [31,51]. Наиболее ярким примером образования полиморфных модификаций при разных температурах является бромовисмутат ацетимидамидиния [184]. Данное соединение претерпевает три фазовых перехода при охлаждении от комнатной температуры до 100К. Подобные температурные полиморфы мы наблюдали при изучении галовисмутатов пиридиния. Было обнаружено, что иодовисмутат $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ при комнатной температуре кристаллизуется в ромбической ячейке, а при понижении температуры ниже 250К происходит фазовый переход $Pbcn$ (**106**) \rightarrow $P2_1/c$ (**107**). Стоит отметить, что, несмотря на изменение сингонии, упаковка обоих полиморфов остается похожей. Также сохраняются межмолекулярные контакты $\text{I}\cdots\text{I}$, связывающие 1-D анионные цепи $[\text{BiI}_4]_n^{n-}$. Основным отличием полиморфов является значительное уменьшение количества независимых молекул в высокотемпературной фазе ($Z'_{\text{HT}}/Z'_{\text{LT}} = 4$).

Мы не обнаружили в литературе для ранее изученных гибридных галовисмутатов примеры существования разных полиморфов при одинаковой температуре. При изучении галовисмутатов *N*-ацетонил-2,6-диметилпиридиния нами были, видимо, впервые

получены два полиморфа бромовисмутатов состава $[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9]$ (**67** и **68**), стабильных при комнатной температуре. Оба полиморфа образуются в условиях одного синтеза и кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/n$. В обеих структурах можно выделить близко расположенные друг к другу три катиона. Однако взаимное расположение анионов в полиморфах различается. В **67** атомы I образуют короткий контакт 3.52 Å, связывая изолированные галовисмутат-анионы в димеры. В **68** галовисмутат-анионы изолированы друг от друга, кратчайшее расстояние I···I соседних анионов составляет 4.84 Å. Объем элементарных ячеек полиморфов **67** и **68** отличается примерно на 2% (4615.8 и 4726.4 Å³, соответственно).

В случае соединений **67** и **68** сохранялась как симметрия, так и число независимых молекул в ячейке. Обратный случай нами был обнаружен при изучении сольватов дипиридиноксилола. При перекристаллизации **76** ($[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$) в ДМФА при полном высыхании раствора была получена смесь кристаллов **83**, **84** и **85**. Соединения **84** и **85** оказались полиморфными модификациями состава $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2 \cdot 2\text{DMF}$. Соединение **84** кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ и содержит две независимые молекулы катиона, один из которых расположен на центре инверсии и изолированный анион $[\text{BiI}_6]^{3-}$. Соединение **85** кристаллизуется в пр. гр. $Pca2_1$ и может быть получено только при полном высыхании нестехиометрического раствора. Объем ячейки **85** составляет 15893.6 Å³ и содержит шесть независимых молекул катиона и четыре изолированных аниона $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и сольватированных молекул ДМФА. При этом структура сильно разупорядочена.

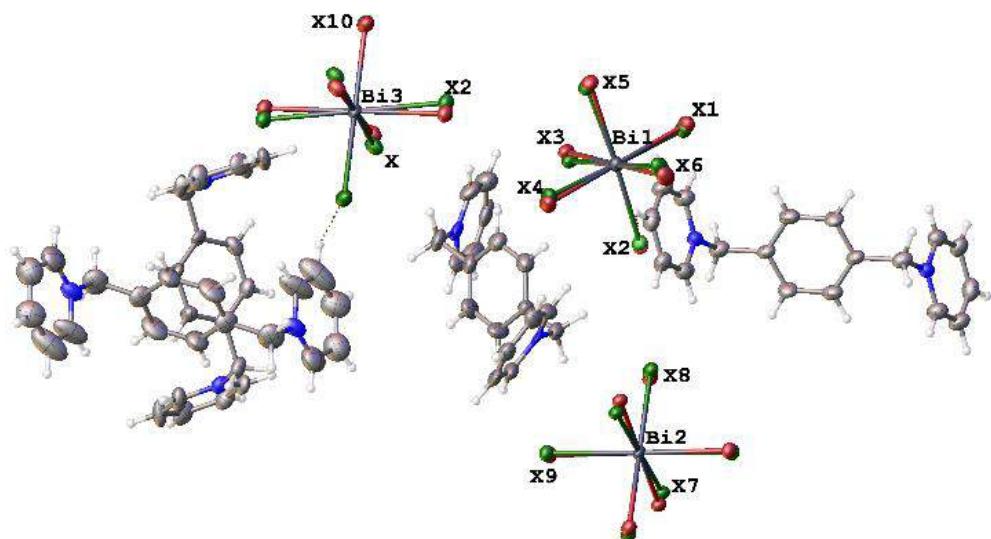


Рисунок 20. Фрагмент кристаллической структуры **79**

Таким образом, образование полиморфов галовисмутатов может происходить как в условиях различной температуры и нестандартных условиях синтеза, так и самопроизвольно в растворах. Кроме того, нами был обнаружен исключительный случай фазового превращения галовисмутатов под действием рентгеновского или ультрафиолетового излучения. Такой необычный для галовисмутатов полиморфный переход наблюдался в случае хлоро-бромовисмутатов дипиридиноксилолов **79** и **80**.

При взаимодействии хлорида дипиридиноксилола с BiBr_3 в ДМСО наблюдали образование кристаллов смешанного хлоро-бромовисмутата **79** ($[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_{4.24}\text{Cl}_{1.76}]_2$, Рисунок 20). Соединение кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$. В его структуре присутствуют четыре кристаллографически независимых катиона (два из которых лежат на центрах инверсии) и три изолированных галовисмутат-аниона $[\text{BiBr}_x\text{Cl}_{6-x}]^{3-}$ с переменным составом Cl/Br (два из которых также занимают частные позиции в структуре). Катионы дипиридиноксилола образуют цепь, связанную за счет π -стекинг взаимодействий (3.4 Å и 3.5 Å). Все 12 независимых позиций X смешанные, заселенность галогенных позиций атомами хлора имеет широкий разброс и лежит в диапазоне 12-59%. По данным EDX содержание галогенов в порошке составляет 26.8% Cl и 73.2% Br, что близко к составу выбранного кристалла (29.2% Cl и 70.8% Br).

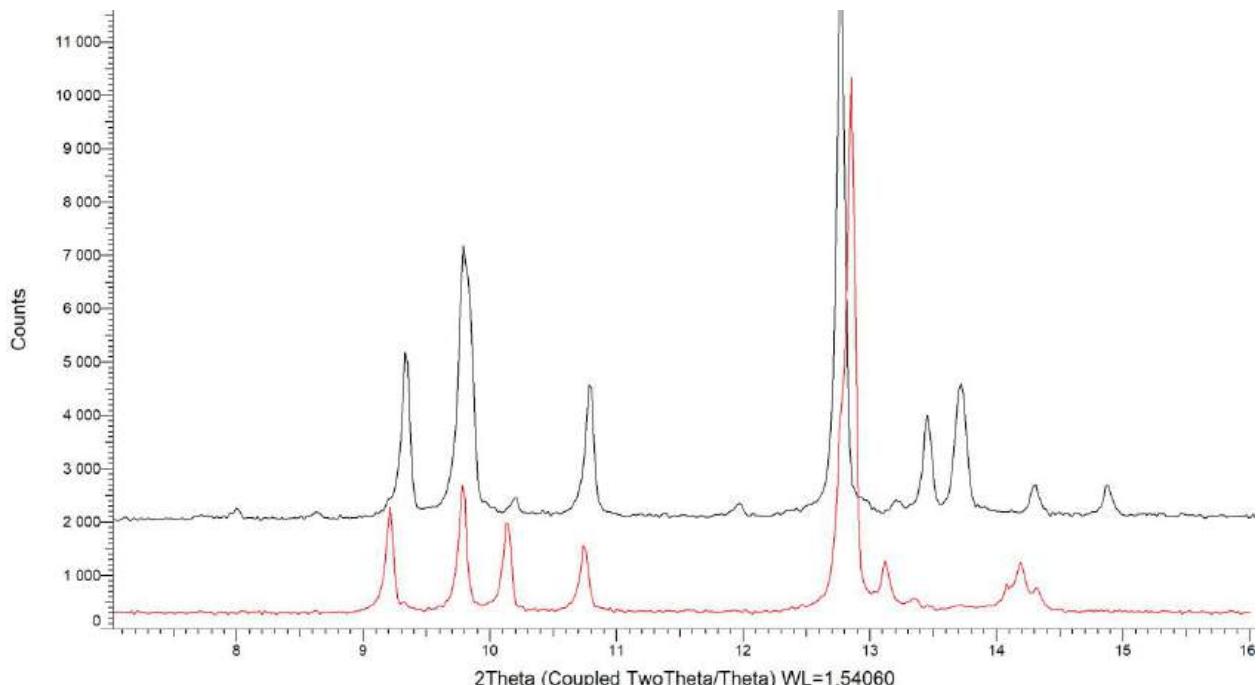
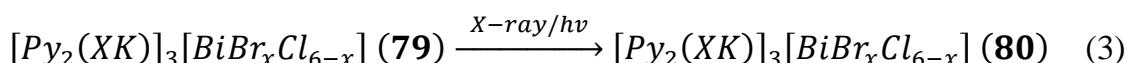


Рисунок 21. Дифрактограмма соединения **79** до (черная кривая) и спустя 3 часа после (красная кривая) облучения ультрафиолетовым излучением

Во время проведения многочасового рентгенофазового эксперимента было обнаружено, что со временем происходит уменьшение интенсивности одних рефлексов и появление новых (Рисунок 21). Дополнительные эксперименты показали, что необратимый фазовый переход происходит также при облучении соединения **79** ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм при комнатной температуре с образованием соединения со структурой **80** (Уравнение 3). Такое явление наблюдали не только в случае смешанного хлоро-бромовисмутата, но и для чистого бромовисмутата.



Установить кристаллическую структуру полиморфной модификации **80** удалось после облучения ультрафиолетовым излучением кристаллов хлоро-бромовисмутата **79**. Выбранный кристалл имел состав $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_{4.11}\text{Cl}_{1.89}]_2$. Все три кристаллографически независимых катиона дипиридиноксилола и два изолированных галовисмутат-аниона $[\text{BiBr}_x\text{Cl}_{6-x}]^{3-}$ в структуре **80** расположены на центрах инверсии (Рисунок 22). В отличие от структуры **79** в **80** отсутствуют π -стекинг взаимодействия между катионами. Заселенность галогенных позиций атомами хлора также как в **79** имеет широкий разброс (14-64%). Стоит также отметить, что одним из факторов, упрощающих протекание фазового перехода, является наличие в **79** псевдотрансляции $x, y, z+1/2$.

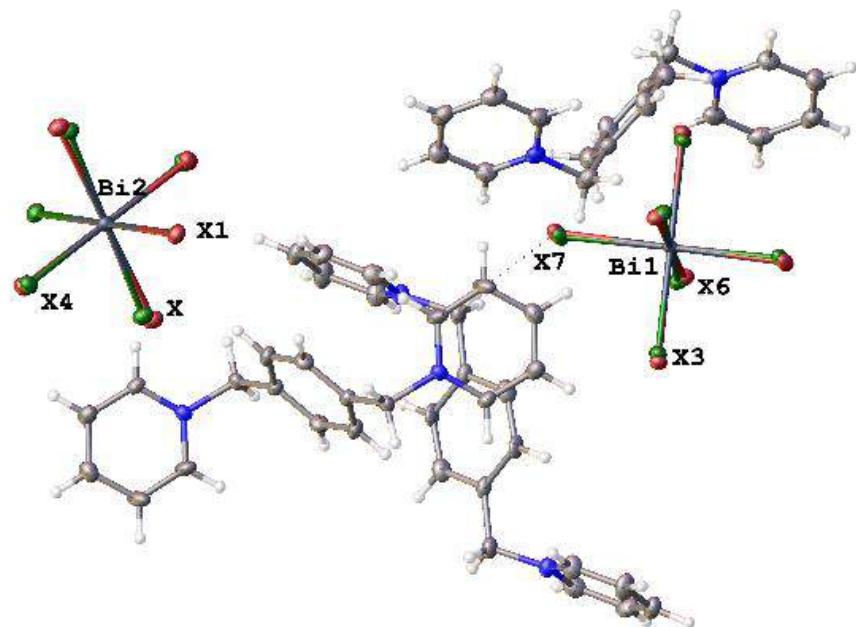


Рисунок 22. Фрагмент кристаллической структуры **80**

Исходя из данных РСА, фазовый переход невозможен при низких температурах вблизи 100К. Для осуществления фазового перехода необходимо облучение ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. Нагревание обоих соединений до 220°С не сопровождается какими-либо фазовыми изменениями. Данный факт может свидетельствовать о том, что переход из фазы **79** в энергетически более стабильную фазу **80** инициируется в результате локального перестроения структуры при переходе в возбужденное состояние в результате поглощения фотонов с достаточно высокой энергией. По данным квантово-химических расчетов оптимизированных структур **79** и **80** (все атомы галогена бромы) структура **80** действительно является энергетически более стабильной (307 ккал/моль на одну ячейку **79**). Подтверждением этому также является то, что удвоенный объем элементарной ячейки соединения **80** (3162 \AA^3) меньше объема элементарной ячейки **79** (3198 \AA^3), несмотря на большее количество атомов брома в структуре **80**.

Таким образом, показано, что гибридные галовисмутаты образуют большое количество разных по составу и строению соединений, часть из которых оказывается изоструктурными. В редких случаях галовисмутаты способны образовывать полиморфы, большая часть из которых является температурными полиморфами. Причины высокой склонности галовисмутатов к образованию различных соединений в похожих условиях, а также фундаментальные принципы формирования структур галовисмутатов подробно рассматриваются в следующем разделе.

3.2. Изучение причин многообразия галовисмутат-анионов

Гибридные галовисмутаты, как в литературе, так и полученные в данной работе отличаются значительным разнообразием, как по отношению органического катиона к висмуту, так и по строению галовисмутат-анионов. Образование конечной структуры галовисмутат-аниона в большинстве случаев непредсказуемо. Более того, в одних и тех же условиях одного синтеза могут образовываться разные по структуре галовисмутат-анионов соединения. Для изучения особенностей формирования анионной структуры галовисмутатов были рассмотрены все имеющиеся к 2019 году в КБСД гибридные иодовисмутаты. Нас интересовало суммарное значение энергии связей Ві–І в октаэдре

$\{BiI_6\}$ (далее энергия образования октаэдров $\{BiI_6\}$) в иодовисмутат-анионах различного типа и размерности.

На первом этапе были рассчитаны энергии длин связей Bi–I. В качестве исходного соединения для расчета энергий был выбран иодовисмутат 1,4'-бипиридиния $[PyPyH]_2[PyPy]_2[Bi_6I_{26}]$ (**58**). Полученное нами соединение содержало в структуре новый шестизарядный анион $[Bi_6I_{26}]^{6-}$, состоящий из двух фрагментов $[Bi_3I_{11}]^{2-}$, соединенных между собой анионом I_4^{2-} . При этом все четыре атома иода в I_4^{2-} координированы на атомы висмута, что является первым примером такой координации I_4^{2-} в литературе. Длины связей Bi–I в полученном анионе $[Bi_6I_{26}]^{6-}$ находились в широком диапазоне от 2.84 до 3.60 Å (Рисунок 23), что позволяло получить значения энергий связей Bi–I как для очень коротких, так и длинных связей в условиях одной структуры.

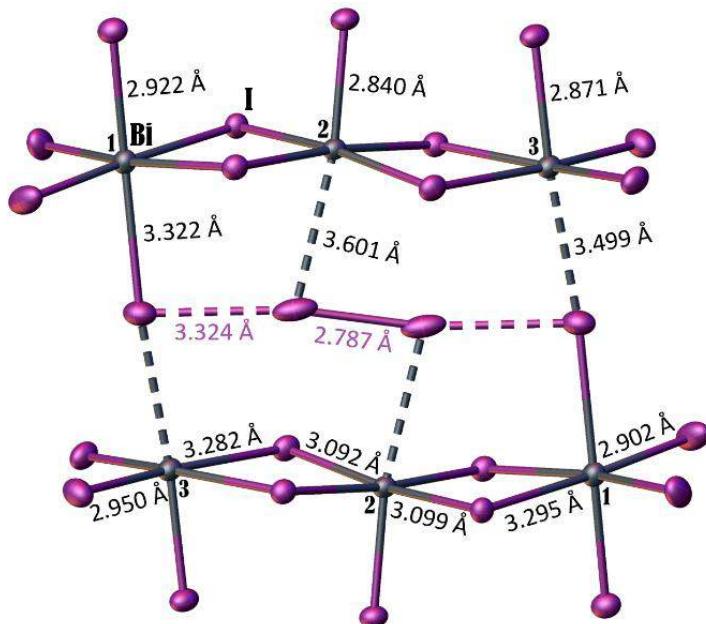


Рисунок 23. Анион $[Bi_6I_{26}]^{6-}$ в структуре **58**

Квантово-химические расчеты структуры **58** были выполнены в программе VASP (см. раздел 2.1.3) в рамках теории функционала плотности (DFT). Распределение электронной плотности в структуре были рассчитаны в рамках теории «Атомы в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM) [176,185], что позволило определить связывающие межатомные взаимодействия [180]. Помимо выявления связей, QTAIM также способен оценивать их энергию с помощью корреляции Эспинозы-Молинса-Лекомта [176]: $E_{bond} \approx -0.5 * V(r)$, где $V(r)$ – плотность потенциальной энергии электронов в критической точке связи.

Несмотря на то, что это соотношение обычно используется для описания нековалентных взаимодействий, его можно с уверенностью применять для оценки прочности связей других типов [181]. Таким образом, после оптимизации кристаллической структуры и расчета энергий связей были получены значения энергий для 72 независимых связей Bi–I (из-за снижения симметрии до $P1$), длина которых после оптимизации варьировалась от 2.89 до 3.57 Å, а энергия от 2.6 до 19.8 ккал/моль. Широкий диапазон длин связи Bi–I позволил получить уравнение, связывающее длину связей Bi–I (r) с их энергией (E) (Рисунок 24).

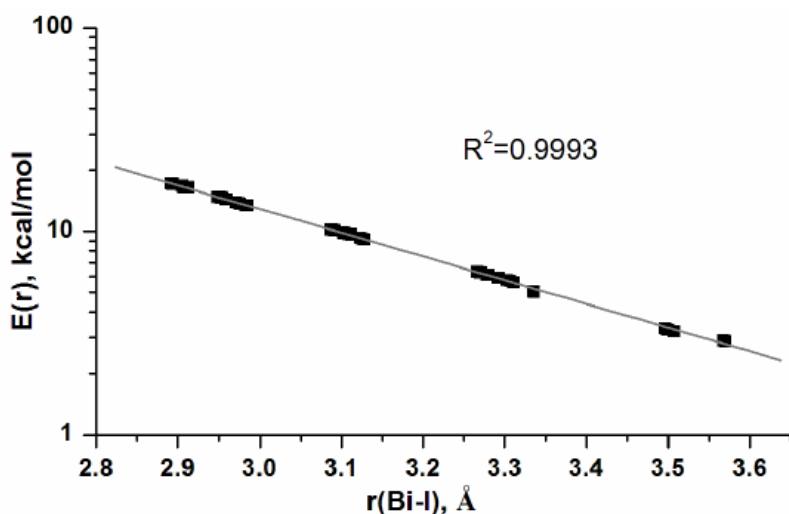


Рисунок 24. Зависимость рассчитанных энергий от рассчитанных длин связей Bi–I в структуре аниона $[\text{Bi}_6\text{I}_{26}]^{6-}$, представленная в полулогарифмических координатах

Эта зависимость может быть отлично описана ($R^2 = 0.9993$) экспоненциальной функцией:

$$E(r) = 40352 \cdot e^{-2.683 \cdot r} \quad (4)$$

Оказалось, что каждая противолежащая пара связей Bi–I, образующих линейные фрагменты {I–Bi–I}, имеет общую энергию в диапазоне 20.0-22.6 ккал/моль, несмотря на большой разброс в энергиях отдельных связей (Таблица 24). То есть каждой сильной связи противолежит слабая связь. Это приводит к тому, что энергия всех трех октаэдров $\{\text{BiI}_6\}$ оказывается практически одинаковой (63.1-66.3 ккал/моль).

Таблица 24. Вычисленные по уравнению 4 энергии связей Bi–I по данным экспериментальных длин связей Bi–I в структуре **58**, где $E(r)$ – энергия одной связи Bi–I; $E_{T/\pi}$ – энергия двух противолежащих связей Bi–I; $E_{окт}$ – энергия шести связей Bi–I, образующих октаэдр $\{BiI_6\}$. Атомы висмута пронумерованы согласно рисунку 23.

Октаэдр	$r(Bi-I)_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	Энергия, ккал/моль		
		$E(r)$	$E_{T/\pi}$	$E_{окт}$
Bi1	2.902	16.77	22.61	
	3.295	5.84		
Bi1	2.905	16.63	22.41	66.34
	3.299	5.78		
Bi2	2.922	15.89	21.32	
	3.322	5.43		
Bi2	2.840	19.80	22.37	
	3.601	2.57		
Bi2	3.079	10.43	20.80	63.12
	3.081	10.37		
Bi3	3.092	10.07	19.95	
	3.099	9.88		
Bi3	2.871	18.22	21.60	
	3.499	3.38		
Bi3	2.930	15.55	21.04	63.43
	3.318	5.49		
Bi3	2.950	14.74	20.79	
	3.282	6.05		
Среднее	3.127	10.72	21.43	64.30

Это неожиданное наблюдение позволило предположить, что суммарные энергии противолежащих пар связей $\{I-Bi-I\}$ и октаэдров $\{BiI_6\}$ в различных структурах $[Bi_xI_y]^{z-}$ остаются практически одинаковыми аналогично ранее описанному сохранению суммарной энергии фрагментов, образованных катионами щелочных металлов (Na^+ и K^+) [186] и небольших анионов (CN^- , NCO^- и $MeCOO^-$) [187]. Чтобы проверить данное предположение, были проанализированы все 229 структур гибридных иодовисмутатов, доступных в КБСД (версия 09.2019) [64], содержащих только упорядоченные фрагменты $\{BiI_6\}$. В результате было обнаружено 262 аниона $[Bi_xI_y]^{z-}$. Анализ этих кристаллических структур показал, что средняя энергия образования октаэдров $\{BiI_6\}$ действительно почти не меняется и составляет 64.4 ± 1.6 ккал/моль (Таблица 25).

Таблица 25. Средние значения энергий ($\langle E \rangle$) и среднеквадратичные отклонения (σ) для противолежащих связей Bi–I ($E_{\text{т/п}}$) и октаэдров ($E_{\text{окт}}$) по всей выборке и для отдельных групп. Тип анионов в случае α -[Bi₄I₁₆]⁴⁻ и *trans*-[Bi₃I₁₂]³⁻ определен согласно [15]. Все энергии приведены в ккал/моль.

Группа	$\langle E \rangle$	σ	min	max	Выборка
Все структуры	64.4	1.6	55.6	72.9	262
[BiI ₄] _n ⁿ⁻	64.7	0.7	62.5	66.1	33
[BiI ₆] ³⁻	63.1	2.2	55.6	68.1	31
[Bi ₂ I ₉] ³⁻	64.2	1.5	59.3	69.2	53
[Bi ₂ I ₁₀] ⁴⁻	63.9	1.1	61.5	66.2	25
<i>trans</i> -[Bi ₃ I ₁₂] ³⁻	65.1	1.2	62.5	67.2	24
α -[Bi ₄ I ₁₆] ⁴⁻	65.3	1.8	63.2	72.9	23
Все структуры (150К)	64.3	1.2	60.2	66.1	51
Все структуры (295К)	64.1	1.6	55.6	69.2	128
Противолежащие пары связей {I–Bi–I}	21.5	1.1	12.0	27.0	1479

Среднее значение и стандартное отклонение практически не отличаются для кристаллических структур из разных подгрупп, соответствующих определенным структурным мотивам или температурам рентгеноструктурного эксперимента. Таким образом, наблюдается почти полное сохранение значений энергий октаэдров {BiI₆} независимо от структуры этих октаэдров. Более того, несмотря на известную зависимость длины связей от температуры, различия (превышающие точность оценки) в суммарных энергиях октаэдров при сравнении соединений, изученных при 150 ± 5К и 295 ± 5К, отсутствуют (Таблица 25).

Стоит также отметить, что «правило трех сигм» для суммарных энергий октаэдров всех 262 структур, также приводит к довольно небольшому изменению энергий, которые находятся в диапазоне 59.6–69.2 ккал/моль для более чем 99% структур. Такое изменение энергии имеет тот же порядок величины, что и энергия межмолекулярных взаимодействий в органических и металлоорганических структурах. Более того, важно отметить, что суммарная энергия полиэдра не зависит от формального координационного числа атома Bi. Например, анализ QEPXIS [70] и SOXXUZ [71] из КБСД показал, что искаженные тетрагонально-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные полиэдры

$\{BiI_5\}$ имеют энергию полиэдров, очень близкую к энергии $\{BiI_6\}$ (66.3 и 61.1 ккал/моль, соответственно).

Проведенный статистический анализ также подтверждает сохранение суммарной энергии противолежащих пар связей $\{I-Bi-I\}$ на уровне 21.5 ± 1.1 ккал/моль, что соответствует $1/3$ от общей энергии связей $Bi-I$ в октаэдре $\{BiI_6\}$. Полученное распределение значений энергий пар связей имеет гауссову форму с коэффициентом корреляции 0.991 (Рисунок 25).

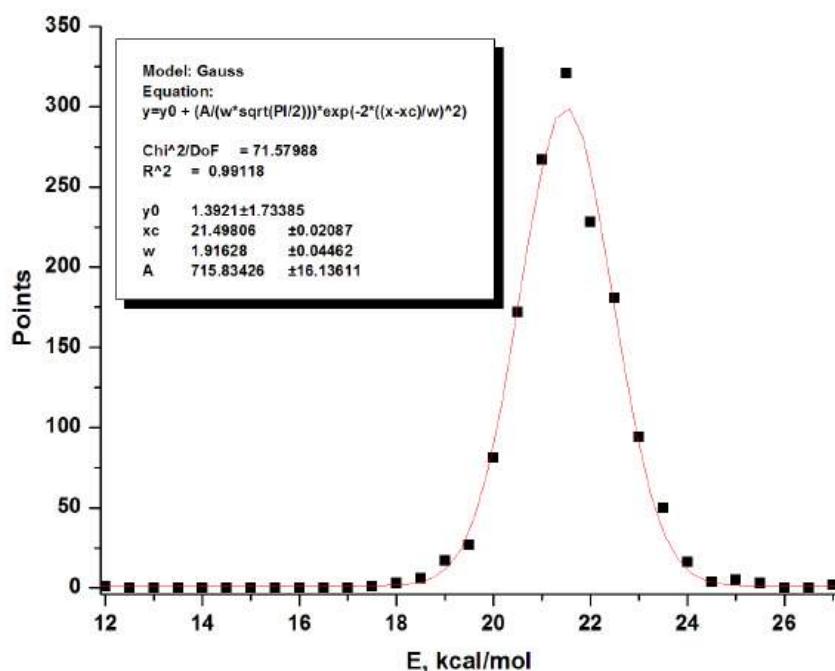


Рисунок 25. Нормальное распределение энергий противолежащих пар связей $\{I-Bi-I\}$

Таким образом, результаты статистического анализа достаточно большой и репрезентативной выборки иодовисмутатов показывают, что общая энергия основных структурных единиц, а именно фрагментов противолежащих пар связей $\{I-Bi-I\}$ и октаэдров $\{BiI_6\}$, остается практически неизменной независимо от структуры аниона. Это говорит о том, что полиэдры Bi гибко адаптируются к слабым межмолекулярным взаимодействиям, таким как электростатические, ван-дер-ваальсовые, водородные связи и галогенные взаимодействия. Полученные данные позволяют полагать, что основным фактором, влияющим на формирование конечной структуры гибридных иодовисмутатов, является не энергетическая выгода образования той или иной формы висмут-содержащего аниона, а совокупность слабых межмолекулярных взаимодействий.

Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 10 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.3. Изучение факторов, влияющих на оптические свойства галовисмутатов

Структурное разнообразие полученных гибридных галовисмутатов позволило изучить, какие факторы могут влиять на оптические свойства галовисмутатов и насколько сильно выражен этот эффект. Было показано, что существует несколько факторов, влияющих на оптическую ширину запрещенной зоны гибридных галовисмутатов.

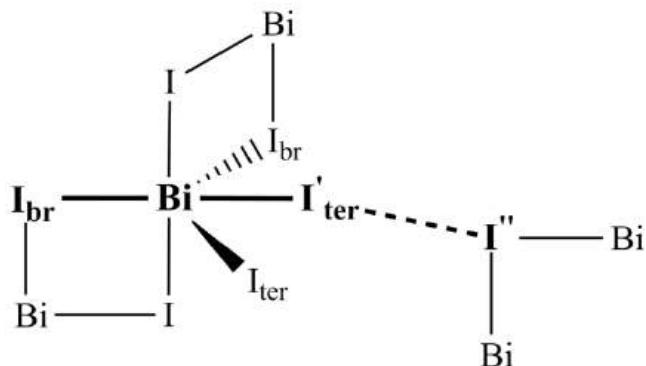
3.3.1. Влияние катиона на оптическую ширину запрещенной зоны

Известно, что оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) для галовисмутатов определяется, как правило, разницей энергий между p -Hal (Hal = Cl, Br и I; валентная зона) и $6p$ -Bi (зона проводимости) [114]. В кристаллической структуре органический катион и галовисмутат-анион связаны между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В связи с этим, было выдвинуто предположение, что наличие таких межмолекулярных взаимодействий может влиять на оптические свойства получаемых галовисмутатов. Для корректного сравнения влияния катиона на значения E_g необходимо, чтобы другие факторы, такие как состав соединений, наличие межмолекулярных контактов между цепями и температура, оставались неизменными. Под данные критерии хорошо подходят иодовисмутаты 2-, 3-, и 4-аминопиридиния ($[n\text{-NH}_2\text{PyH}][\text{BiI}_4]$, $n = 2, 3, 4$) (структуры **30-32**, соответственно).

Все три соединения образованы 1-D цепями $[\text{BiI}_4]_n^{n-}$ и катионами аминопиридиния. Соединения **30** и **32** изоструктурны. Длина связей Bi–I составляет 2.94–3.25 Å. Катионы расположены один под другим и стабилизированы π – π -взаимодействиями. Водородные связи (N–H \cdots I) соединяют структурные единицы, образуя трехмерную структуру. Соединение **31** имеет схожую упаковку. Длины связей Bi–I находятся в диапазоне 2.91–3.31 Å. Анионы $[\text{BiI}_4]_n^{n-}$ в **30-32** образуют псевдо-3D каркас за счет коротких контактов I \cdots I (3.92–3.96 Å).

Несмотря на очень близкие мотивы упаковки соединений **30-32**, значения E_g отличаются и составляют 2.00, 2.07 и 1.97 эВ, соответственно. Было предположено, что такое отличие в значениях может быть обусловлено разной кислотностью катионов аминопиридина и, соответственно, разной силой коротких контактов N–H···I. Кислотные свойства катионов аминопиридина зависят от положения аминогруппы в молекуле и уменьшаются при резонансной стабилизации, характерной для 2- и особенно 4-аминопиридина. Значения pK_a для водных растворов увеличиваются в ряду $[3\text{-NH}_2\text{PyH}]^+$ (6.6) < $[2\text{-NH}_2\text{PyH}]^+$ (7.1) < $[4\text{-NH}_2\text{PyH}]^+$ (9.1) [188]. Стоит отметить, что перераспределение заряда в значительной степени влияет на геометрию катиона. Длина связи C–NH₂ в ряду **31** → **30** → **32** уменьшается с 1.368 Å до 1.299 Å. Увеличение положительного заряда аминогруппы в случае 2- и 4-изомеров по сравнению с 3-изомером приводит к образованию более прочных водородных связей N–H···I. В свою очередь это приводит к ослаблению связи Bi–I_{ter} и упрочнению связей висмута с мостиковыми атомами галогена (Таблица 26).

Таблица 26. Длины связей в **30-32**.



Соединение	$V, \text{ \AA}^3$	$r(\text{Bi–I}_{\text{br}}), \text{ \AA}$	$r(\text{Bi–I'}_{\text{ter}}), \text{ \AA}$	$R(\text{I'}_{\text{ter}}\cdots\text{I}''), \text{ \AA}$	$E_g, \text{ эВ}$
30	1384.7	3.250 3.078	2.941	3.940	2.00
31	1395.9	3.311 3.253	2.906 2.914	3.961 4.167	2.07
32	1378.2	3.191 3.072	2.957	3.919	1.97

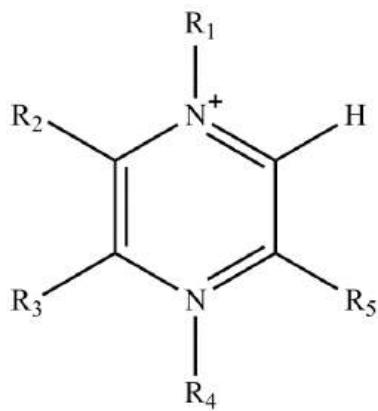
Более сильные водородные связи с катионом ослабляют связь. Длина межанионных взаимодействий $\text{I'}_{\text{ter}}\cdots\text{I}''$ и расстояний Bi–I_{br} (I_{ter} — концевой атом иода; I_{br} — мостиковый атом иода) уменьшается в ряду **31** → **30** → **32**, в то время как расстояния Bi–I_{ter}

увеличиваются в том же ряду. В результате постепенное выравнивание расстояний Bi–I происходит в последовательности **31** → **30** → **32**. Ранее аналогичная тенденция наблюдалась для других тетраиодовисмутатов при понижении температуры [35,189].

Таким образом, катион действительно может оказывать влияние на геометрию галовисмутат-аниона и как следствие значение E_g в силу различий в упаковке кристалла. Однако такое влияние не превышает 0.1 эВ. На примере твердых растворов иодовисмутатов метилпиридиния с переменным составом катионов было показано, что изменение оптических свойств в большинстве случаев происходит только при изменении структурного типа галовисмутата. Подробнее данная система рассмотрена в разделе 3.5.3. Дополнительные материалы по исследованию иодовисмутатов аминопиридинов можно найти в статье 2 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.3.2. Комплексы с переносом заряда

Значение E_g гибридных галовисмутатов в некоторых случаях может определяться не только классическим переносом заряда p -Hal (Hal = Cl, Br, I) → $6p$ -Bi. Некоторые катионы с высоким сродством к электрону могут иметь более низколежащий вакантный энергетический уровень, чем $6p$ -Bi. В результате значение E_g может определяться переходом p -Hal → π -система катиона. На примере галовисмутатов пиразиния и его производных нами была изучена стабильность и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов с высоким сродством к электрону.



	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅
[HPz]⁺	H	H	H	-	H
[MePz]⁺	CH ₃	H	H	-	H
[Me₂Pz]⁺	CH ₃	H	CH ₃	-	H
[Me₃Pz]⁺	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	H
[Me₄Pz]⁺	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	CH ₃
[MePzH]²⁺	CH ₃	H	H	H ⁺	H
[Me₂PzH]²⁺	CH ₃	H	CH ₃	H ⁺	H
[Me₃PzH]²⁺	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H ⁺	H
[Me₄PzH]²⁺	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H ⁺	CH ₃

Рисунок 26. Обозначения катионов пиразиния и его производных, принятые в работе

Бромовисмутаты дикатионов 1-метилпиразиния $[\text{MePzH}]_3[\text{BiBr}_6]_2$ (**19**), 1,3-диметилпиразиния $[\text{Me}_2\text{PzH}]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**20**), 1,2,3-триметилпиразиния $[\text{Me}_3\text{PzH}][\text{BiBr}_5]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**) и 1,2,3,5-тетраметилпиразиния $[\text{MePzH}]_3[\text{BiBr}_6]_2$ (**22**), а также бромовисмутат пиразиния $[\text{HPz}]_2[\text{H}_3\text{O}][\text{BiBr}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**) (Рисунок 26) были получены из концентрированной HBr в результате взаимодействия BiBr_3 и соответствующих галогенидов производных пиразиния. По данным СДО было установлено, что все пять соединений обладают низкими значениями E_g (1.88-2.32 эВ) относительно бромовисмутатов с островными и зигзагообразными 1-D анионами (Таблица 23). Особенно низким значением E_g (1.88 эВ) обладает соединение **19**. Для выяснения причин такого явления были проведены квантово-химические расчеты, в частности расчет электронной плотности состояний (Рисунок 27). При этом структура **19** была оптимизирована с понижением симметрии $Pbcn \rightarrow P1$ для разрешения разупорядочения. Полученная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными РСА.

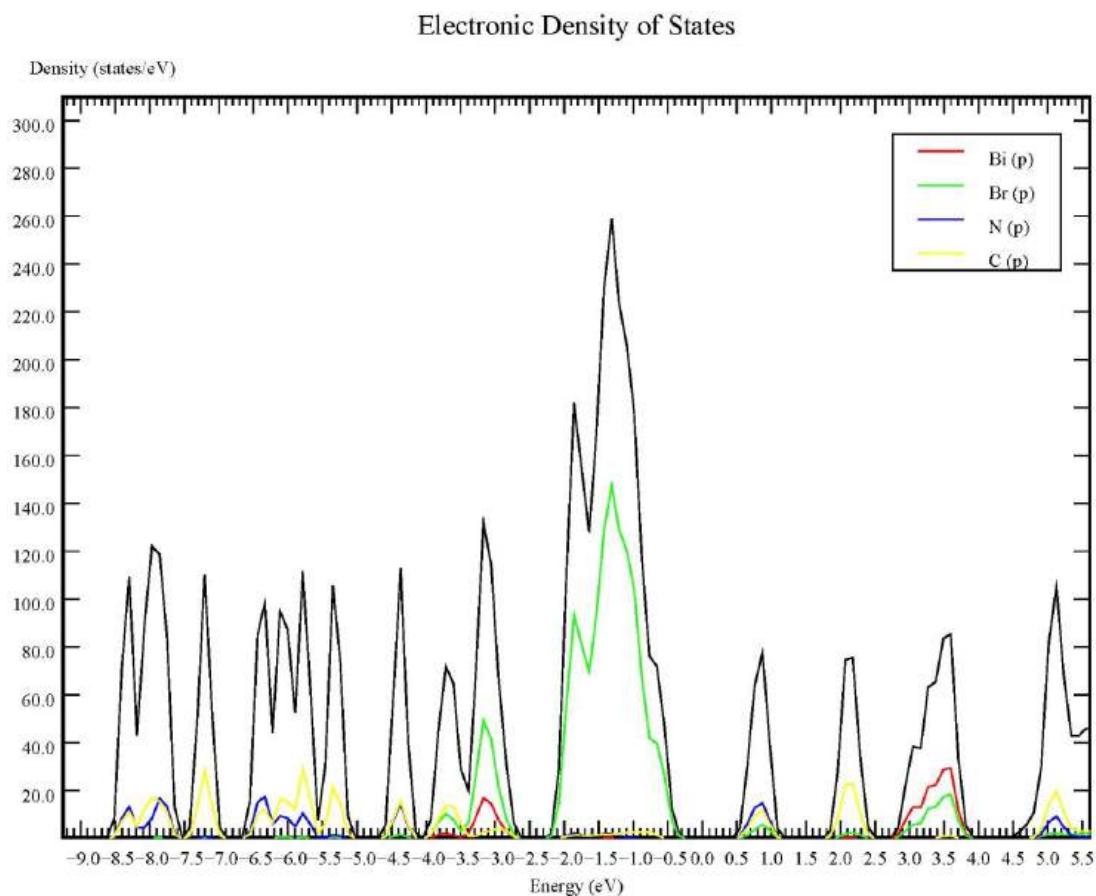


Рисунок 27. График электронной плотности состояний соединения **19**. Вклад *p*-электронов атомов Bi, Br, N и C обозначены красными, зелеными, синими и желтыми линиями, соответственно

Оценка ширины запрещенной зоны дала значение 0.67 эВ. Энергия следующего перехода (из зоны от -2.2 до -0.25 эВ в зону от 1.7 до 2.5 эВ) составила около 1.95 эВ. Валентная зона заполнена в основном *p*-электронами атомов брома, в то время как электроны катионов вносят наиболее заметный вклад в полосу в диапазоне от 0.42 до 1.1 эВ вместе с *p*-электронами атомов брома. Следующая полоса в диапазоне от 1.8 до 2.5 эВ заполнена в основном *p*-электронами атомов углерода и может указывать на перенос заряда от анионов $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ к катионам метилпиразиния. В свою очередь, полоса в диапазоне 2.7-4.0 эВ относится к *6p*-Bi и обычно соответствует зоне проводимости галовисмутатов.

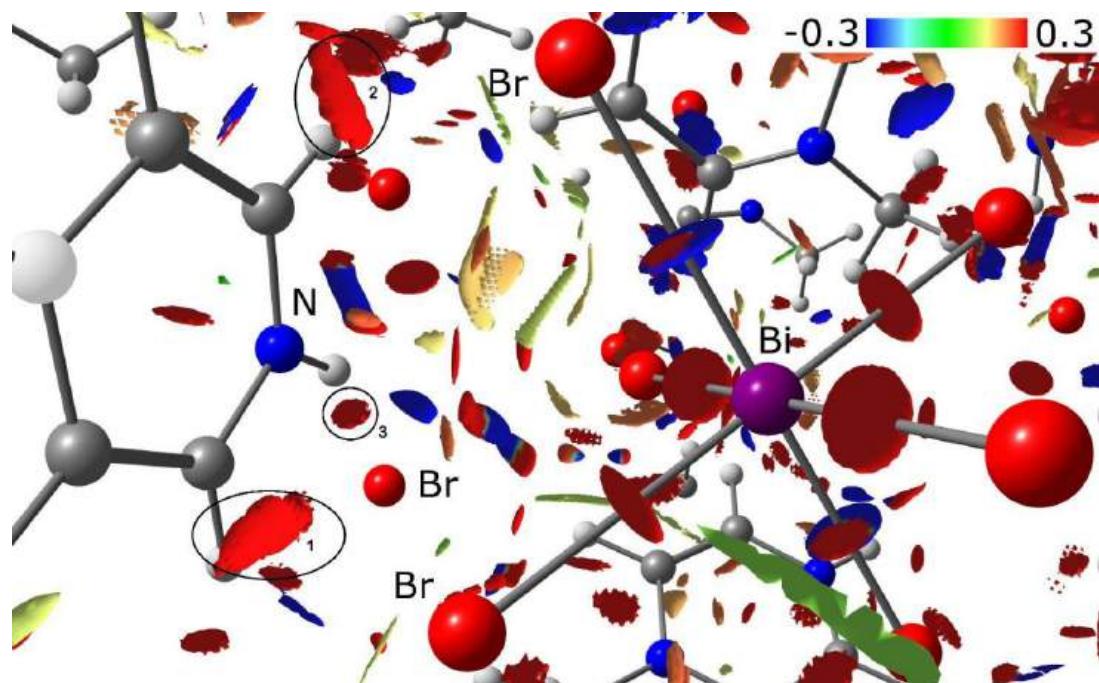


Рисунок 28. Изоповерхность RDG, показывающая взаимодействие атомов брома с катионом метилпиразиния в структуре **19**. Области 1 и 2 отвечают взаимодействию $\text{Br}\dots\text{H}$, а область 3 – взаимодействию $\text{N}\text{--H}\cdots\text{Br}$

Чтобы определить возможные каналы переноса заряда в кристаллической структуре **19**, был проведен анализ межмолекулярных взаимодействий методами QTAIM [190] и NCI [191]. Самыми сильными межмолекулярными взаимодействиями являются контакты $\text{N}\text{--H}\cdots\text{Br}\text{--Bi}$ (2.7-6.8 ккал/моль). Каждый атом водорода, связанный с азотом, участвует в трех связях такого типа, две из которых довольно слабые (2.7-3.2 ккал/моль), а третья является самым сильным взаимодействием (6.2-6.8 ккал/моль). Атомы брома, в основном, участвуют во взаимодействиях $\text{C}\text{--H}\cdots\text{Br}$, $\text{C}\cdots\text{Br}$ и $\text{N}\cdots\text{Br}$, которые слабее (1.3-3.1

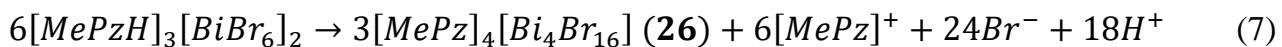
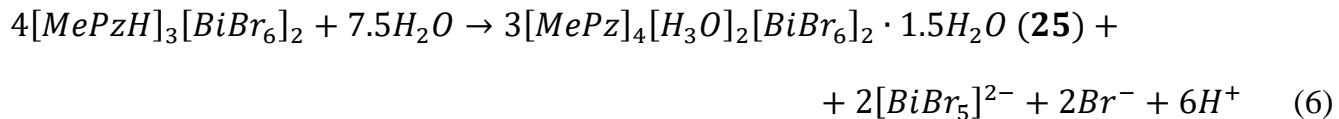
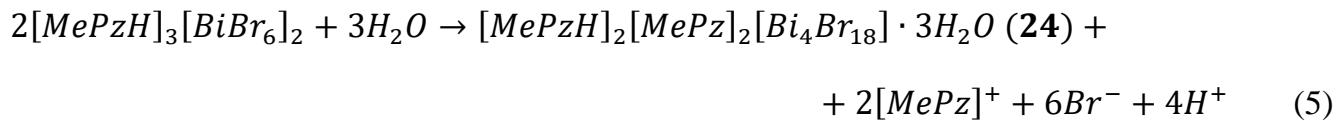
ккал/моль), чем связи N—H···Br. Связь между анионами $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ осуществляется за счет слабых взаимодействий Br···Br (0.4-0.7 ккал/моль). По данным метода NCI было установлено, что катион-анионные взаимодействия (Рисунок 28) обладают ярко выраженной притягивающей природой, благоприятной для передачи энергии. Характер Br···Br взаимодействий также является притягивающим, однако величина этого взаимодействия гораздо слабее.

Основываясь на результатах расчетов, можно было бы ожидать наличия трех переходов в спектре диффузного отражения **19**. Однако переход, характеризующийся шириной запрещенной зоны 0.67 эВ, по-видимому, является запрещенным и поэтому не проявляется в спектре. Переходу с расчетной энергией 1.95 эВ соответствует экспериментальная ширина запрещенной зоны 1.88 эВ. Переход с рассчитанным значением 3.1 эВ экранируется более длинноволновым переходом, однако проявляется в продуктах разложения соединений **19-23**, ширина оптической запрещенной зоны которых находится в диапазоне 2.82-2.90 эВ. Таким образом, перенос заряда в структуре **19** осуществляется между анионами $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и дикатионами метилпиразиния. Существование аналогичных переходов можно предположить и в случае соединений **20-23**. Можно также предположить, что постепенное увеличение значений E_g происходит за счет появления дополнительных метильных заместителей, что приводит к ожидаемому снижению сродства к электрону соответствующих катионов.

В то же время высокое сродство к электрону описанных выше катионов приводит не только к низким значениям E_g галогенидов, но и к резкому уменьшению стабильности получаемых соединений. Все полученные соединения быстро разлагаются во влажном воздухе и мгновенно при контакте с водой. Наиболее термически стабильным соединением является **19**. Соединение начинает терять молекулы HBr только после 150°C. Причем в температурном диапазоне 150-190°C происходит потеря массы, соответствующая удалению 1.5 молекул HBr. При дальнейшем нагревании, происходит выделение оставшейся HBr вместе с разрушением органического катиона. В отличие от **19**, термическое разложение соединений **20-23**, содержащих молекулы H_2O , начинается уже при 50–70 °C.

При контакте с водой соединения **19-23** мгновенно обесцвечиваются. Продукты гидролиза **19** удалось структурно охарактеризовать благодаря медленному разложению

кристаллов **19** во влажном перфторированном масле. В результате при разном времени выдержки было получено три новых соединения $[MePzH]_2[MePz]_2[Bi_4Br_{18}] \cdot 3H_2O$ (**24**), $[MePz]_4[H_3O]_2[BiBr_6]_2 \cdot 1.5H_2O$ (**25**) и $[MePz]_4[Bi_4Br_{16}]$ (**26**).



Таким образом, впервые была изучена гидролитическая стабильность гибридных галовисмутатов, а также рассмотрено влияние катионов с высоким сродством к электрону на оптические свойства в рамках теории функционала плотности и теории Бейдера. Показано, что подобные соединения обладают низкой стабильностью, поэтому, несмотря на низкие значения E_g , использование их в качестве светопоглощающих материалов практически невозможно. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 4 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.3.3. Образование полигалогенид-галогенидных соединений и их оптические свойства

Образование гибридных галовисмутатов в присутствии окислителей, включая кислород воздуха, часто сопровождается образованием соединений, содержащих полигалогенидные (в основном полииодидные) фрагменты. Об их образовании обычно свидетельствует появление крупных черных кристаллов в реакционной смеси. В частности, из водных растворов были выделены иодовисмутаты 1,3-диметилпиридиния $[1,3\text{-Me}_2\text{Py}]_4[Bi_2I_9]I_3$ (**48**), 1-метил-4-цианопиридиния $[(1\text{-Me-4-CN})\text{Py}]_8[Bi_3Br_{12}I_4]I_7 \cdot 2[I_2]$ (**49**), N-ацетонилпиридиния N-(ω -иодоацетонил)пиридиния $[(1\text{-AC})\text{Py}]_3[(1\text{-ACI})\text{Py}] [Bi_2I_9][I_3]$ (**66**), N-ацетонил-2,6-диметилпиридиния $[(1\text{-AC-2,6-Me})\text{Py}]_4[Bi_4I_{16}] \cdot 0.69I_2$ (**69**). Из концентрированных кислот были выделены изоструктурные галовисмутаты метилвиологена $[MV]_3[Bi_2Br_9][Br_3]_3$ (**37**) и $[MV]_3[Bi_2I_9][I_3]_3$ (**38**), а также бромовисмутат 1,1'-(этан-1,1'-диил)бис(3-метилпиридиния)

$[(3\text{-P}i)_2\text{C}_2]_2[\text{BiBr}_6][\text{IBr}_2]$ (16) с необычным лигандом $[\text{IBr}_2]$. При стоянии на воздухе полигалогениды медленно разлагаются, теряя молекулярный галоген. Низкие значения E_g , характерные для данных соединений, обусловлены наличием полигалогенид-анионов или I_2 в кристаллической структуре. В связи с этим, данные соединения не представляли интерес для дальнейших исследований.

Таким образом, природа катионов, образование комплексов переноса заряда и полигалогенидных соединений не приводят к существенным изменениям энергетической щели между p -орбиталями галогена в валентной зоне и p -орбиталями висмута в зоне проводимости. Соединения с переносом заряда или полигалогениды имеют низкие значения E_g за счет формирования новой зоны проводимости или валентной зоны, более низкой или высокой по энергии, соответственно. Однако данное преимущество нивелируется высокой нестабильностью подобных соединений.

3.4. Структура галовисмутат-аниона как определяющий фактор значения оптической ширины запрещенной зоны

Существует большое разнообразие структур галовисмутат-анионов. Как было показано выше, их можно разделить на моноядерные, полиядерные (или олигомерные) и полимерные. Нами было показано, что каждый из этих типов определенным образом влияет на величину оптической ширины запрещенной зоны соединений. Для понимания закономерностей влияния структуры галовисмутат-аниона на их оптические свойства были рассмотрены различные по строению анионы.

3.4.1. Моноядерные и полиядерные галовисмутат-анионы

Гибридные галовисмутаты в литературе чаще всего представлены соединениями с изолированными анионами, такими как $[\text{BiX}_6]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ и $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ [15]. В Таблице 23 приведены значения E_g для большинства однофазных галовисмутатов, полученных в ходе исследования. Изолированные анионы, которые не образуют галогенных взаимодействий с соседними анионами, в таблице обозначены как тип анионов (ТА) 0D. Как видно из Таблицы 23 значения E_g гибридных бромовисмутатов с изолированными анионами находится в диапазоне 2.83-2.96 эВ и 2.10-2.29 эВ – для иодовисмутатов. Исключением для данного ряда являются галовисмутаты, в состав которых входят катионы с высоким

сродством к электрону (19-23, 34, 35), полигалогениды (16, 37, 43, 48, 66) и молекулярный иод (49, 69, 140). Причины низких значений E_g , характерных для перечисленных соединений, были рассмотрены в разделе 3.3.

В кристаллической структуре изолированные галовисмутат-анионы могут участвовать в образовании межанионных галогенных связей, тем самым образуя димеры различного состава (например, 5 и 67), а также анионные 1D, 2D и 3D каркасы. В Таблице 23 подобные анионные каркасы обозначены как псевдо-цепи ps-1D, ps-2D и ps-3D. Галовисмутат-анионы в иодовисмутате 82 и бромовисмутате 90 образуют псевдо-2D структуры за счет галогенных взаимодействий анионов по двум направлениям ($r(I\cdots I) = 3.94 \text{ \AA}$, $r(Br\cdots Br) = 3.50$ и 3.54 \AA). Значение E_g бромовисмутата 90 (2.80 эВ) лежит близко к нижней границе диапазона характерных значений E_g для структур с 0D анионами, а значение E_g иодовисмутата 82 (2.19 эВ) даже находится в середине характерного диапазона иодовисмутатов с 0D анионами. Анионы в иодовисмутате 88 образуют псевдо-1D-цепи с длинной галогенных контактов 3.88 \AA . Значение E_g находится близко к нижней границе диапазона характерных значений E_g для иодовисмутатов с 0D анионами.

К сожалению, структуры с псевдо-анионными цепями встречаются недостаточно часто, чтобы можно было сделать однозначные выводы о влиянии галогенных взаимодействий на оптические свойства галовисмутатов. В то же время значения E_g таких структур могут находиться близко к краю характерных значений галовисмутатов с 0D анионами. Это может свидетельствовать о том, что образование прочных галогенных контактов, вероятно, является одним из факторов, который влияет на оптические свойства галовисмутатов, однако это влияние мало.

3.4.2. 1D-полимерные галовисмутат-анионы

Образование полимерных галовисмутат-анионов заметно сказывается на оптических свойствах гибридных галовисмутатов. Из Таблицы 23 видно, что образование 1D-цепей приводит к снижению значений E_g до 2.70-2.86 для бромовисмутатов и 1.97-2.15 для иодовисмутатов. То есть значения E_g галовисмутатов с 1D анионными цепями в среднем на 0.1-0.2 эВ ниже, чем соответствующие значения структур с изолированными галовисмутат-анионами. Как и в разделе выше здесь рассматриваются соединения, ширина запрещенной зоны которых определяется классическим $p\text{-Hal} \rightarrow 6p\text{-Bi}$ переходом.

Наиболее распространенными полимерными анионами являются $[\text{BiX}_4]_{\text{n}}^{\text{n-}}$ и зигзагообразные $[\text{BiX}_5]_{\text{n}}^{2\text{n-}}$. В разделе 3.3.1 было показано, что значения E_g соединений с 1D-цепями $[\text{BiX}_4]_{\text{n}}^{\text{n-}}$ могут отличаться примерно на 0.1 эВ в зависимости от природы межмолекулярных контактов с органическим катионом. Образование анионных цепей с участием катионов калия также приводит к уменьшению значений E_g относительно структур с изолированными галовисмутат-анионами. В частности, было показано, что соединение **4**, образованное катионами 1,1'-(гексан-1,1'-диил)бис(2-аминопиридиния) и анионами $[\text{K}(\text{Bi}_2\text{Br}_{11})]_{\text{n}}^{4\text{n-}}$, обладает сравнительно низким значением E_g (2.71 эВ). В этой структуре шестикоординированные катионы калия связывают анионы $[\text{Bi}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$ в единую цепь (Рисунок 29а). Длина связей K–Br лежит в диапазоне 3.21–3.27 Å, что немного короче расстояний K–Br в структуре бромида калия. В соединении **64** был также обнаружен новый тип 1D-цепей $[\text{K}(\text{BiBr}_6)]_{\text{n}}^{2\text{n-}}$ (Рисунок 29б). Катионы калия также шестикоординированные и объединяют октаэдры $\{\text{BiBr}_6\}$ по граням.

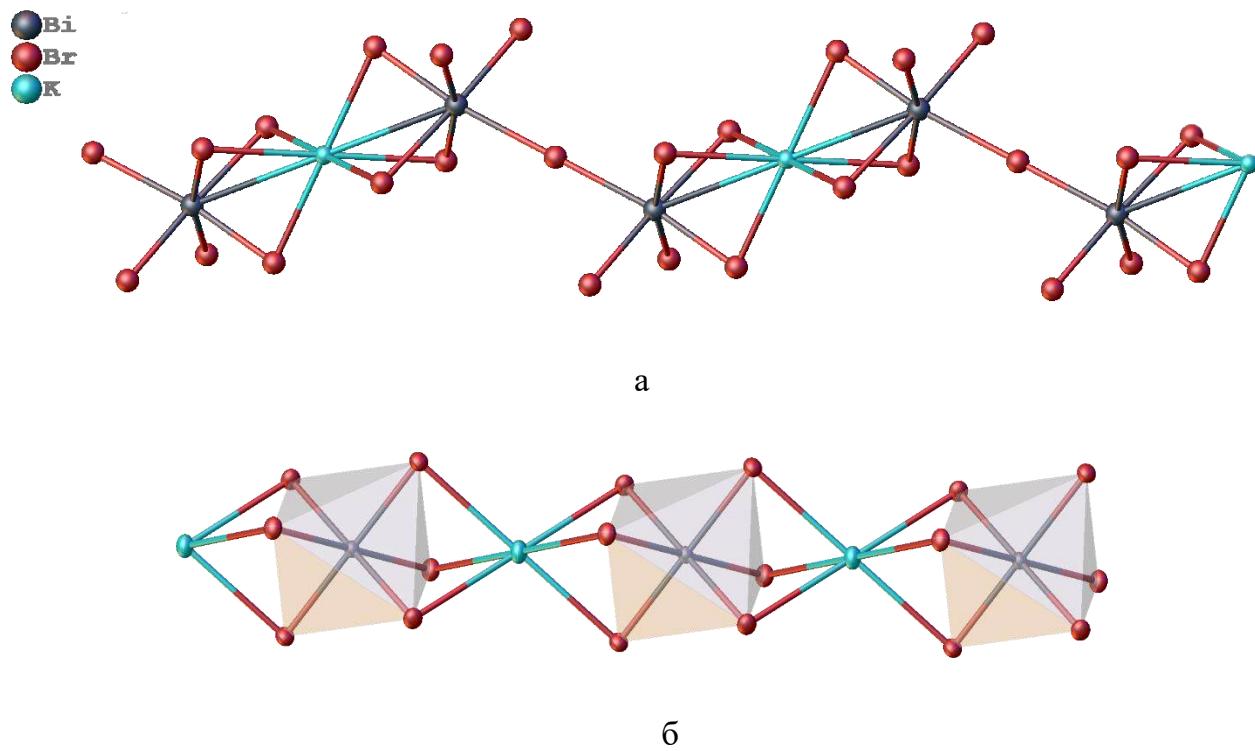


Рисунок 29. 1D-цепи $[\text{KBi}_2\text{Br}_{11}]_{\text{n}}^{4\text{n-}}$ в структуре **4** (а) и $[\text{K}(\text{BiBr}_6)]_{\text{n}}^{2\text{n-}}$ в структуре **64** (б)

Тем не менее значения E_g галовисмутатов с зигзагообразными 1D-цепями остаются достаточно высокими. В то же время известно, что образование линейных 1D-цепей $[\text{BiX}_5]_{\text{n}}^{2\text{n-}}$ сопровождается значительным уменьшением значений E_g до 1.5–1.7 эВ для

иодовисмутатов [29,138,192] и 2.0-2.2 для бромовисмутатов [30,54,193]. Однако образование подобных линейных цепей происходит крайне редко. Нам удалось обнаружить соединение с таким анионом в случае смешанного бромо-иодовисмутата N-метил-2-иодпиридиния $[(1\text{-Me-2-I})\text{Py}]_2[\text{BiBr}_{4.64}\text{I}_{0.36}]$ (**54**). Данное соединение образовано линейными 1D анионами $[\text{BiBr}_{4.64}\text{I}_{0.36}]_{\text{n}}^{2\text{n}-}$. Несмотря на низкое содержание иода в структуре **54** (9 мол.%), значение E_g составляет 2.08 эВ. К сожалению, нам не удалось получить чистый бромо- или иодовисмутат с данным строением аниона.

На момент проведения данного исследования особенности линейных цепей и их влияние на значения E_g оставалось малоизученным. В процессе скрининга гибридных галовисмутатов нами были выделены изоструктурные бромо- и иодовисмутаты дипиридиноксилола $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (**75**) и $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (**76**), а также их твердые растворы (см. раздел 3.5.1). Все выделенные соединения кристаллизуются в пр. гр. *I4*. Структура **75** образована органическими катионами и биядерными анионами $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ (Рисунок 30). Катион расположен на оси 2-го порядка, анион на оси 4 порядка. Особенностью данного соединения является различное строение полиэдров и координационное число атомов висмута. У атома Bi(1) координационное число (КЧ) = 6 (5+1), у атома Bi(2) = 5, полиэдры – искаженный октаэдр и квадратная пирамида, соответственно. Расстояния между атомом брома Br(2) и Bi(2) соседних анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ составляет 5.00 Å.

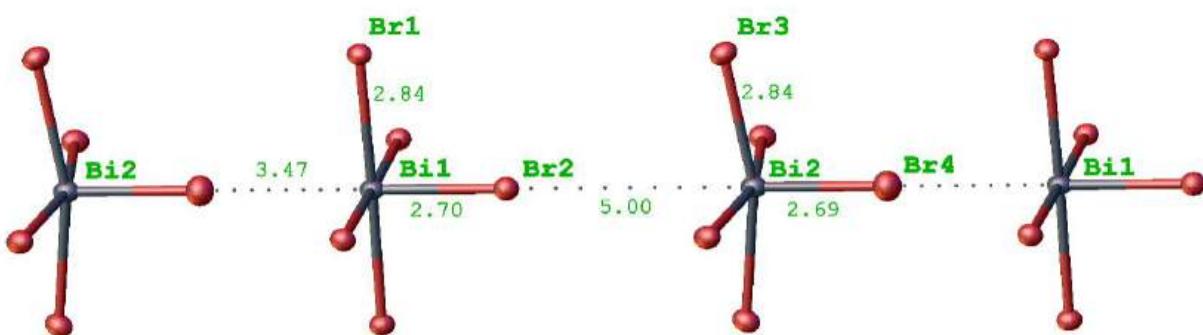


Рисунок 30. Взаимное расположение анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ в структуре **75**

Иодовисмутат **76** схож по строению с бромовисмутатом **75**, однако анион $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ разупорядочен по двум направлениям в соотношении 0.770(8):0.230(2) (Рисунок 31). При этом позиции атомов I(1) и I(1B), I(3) и I(3B) попарно совпадают. Расстояния I(2)…Bi(2) двух соседних анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ составляет 5.33 Å.

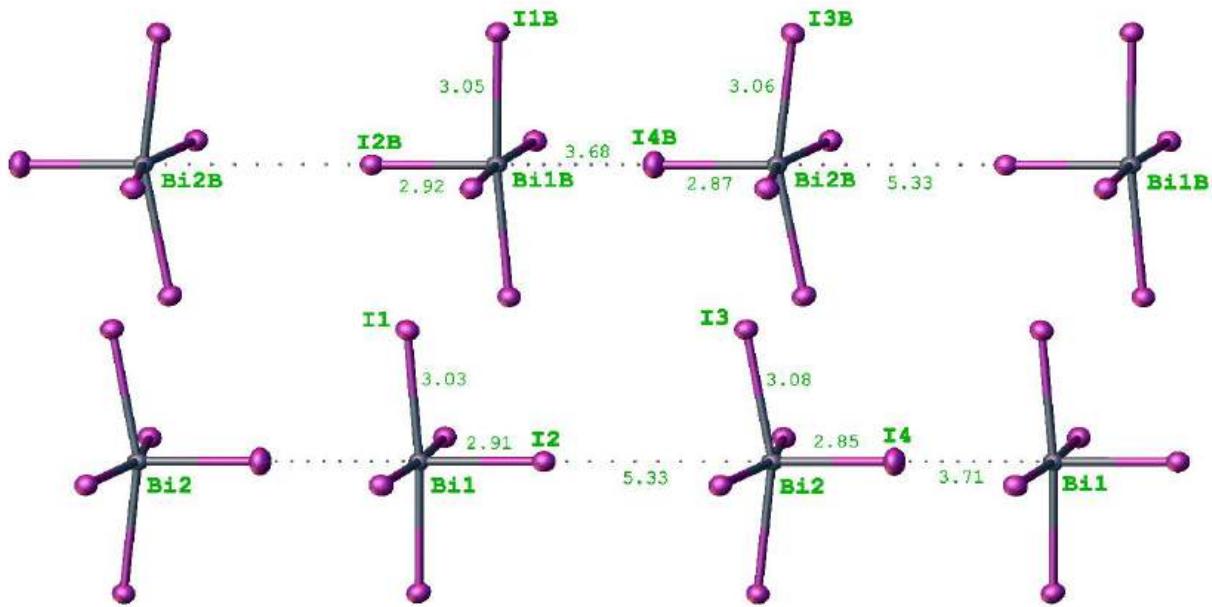


Рисунок 31. Взаимное расположение разнонаправленных анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ в структуре 76

Особое внимание необходимо обратить на низкие значения E_g (2.43 и 1.84 эВ для 75 и 76, соответственно), а также линейное строение анионов в обеих структурах, которые образуют линейные псевдо-1D-цепи $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4n-}$. В связи с этим было выдвинуто предположение, что, даже несмотря на такие большие расстояния между атомом галогена X(2) и Bi(2), соседние анионы образуют слабые межионные взаимодействия X(2)…Bi(2). Согласно расчетам в программе ToposPro 5 в рамках теории Вороново-Дирихле площадь контакта X(2)…Bi(2) составляет 1.16 Å² (2.22% от общей площади полиэдра атома Br(2)) и 1.32 Å² (2.25% от общей площади полиэдра атома I(2)) в структурах 75 и 76, соответственно, что подтверждает наличие слабого контакта X(2)…Bi(2), несмотря на значительные расстояния.

Согласно данным СДО, ряд твердых растворов, образованный минералами 75 и 76, имеет сильное отклонение значений E_g от закона Вегарда (Рисунок 32). Наибольшее снижение E_g наблюдается в начальной части кривой. Для мольной доли иода (I_{EDX}) в твердом растворе 20% значение E_g составляет 2.11 эВ. Дальнейшее увеличение I_{EDX} влияет на значение E_g в меньшей степени. Этот факт указывает на то, что в линейных анионных 1D-цепях $[\text{Bi}_2\text{X}_5]^{2n-}$ заполнение мостиковых и терминальных позиций атомов галогена по-разному влияет на оптические свойства. Это предположение также

подтверждается известным из литературы смешанным хлоро-иодовисмутатом метилвиологена $[MV]_2[Bi_2Cl_4I_6]$ [29]. В его структуре все мостиковые положения атомов галогена в анионной цепи заняты атомами иода. В результате значение E_g для этого соединения составляет около 1.5 эВ и почти совпадает со значением для полностью замещенного иодовисмутата метилвиологена $[MV][BiI_5]$. В случае ряда твердых растворов $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_xI_{10-x}]$ заполнение терминальных позиций влияет на значение E_g в существенно меньшей степени, чем заполнение мостиковых позиций.

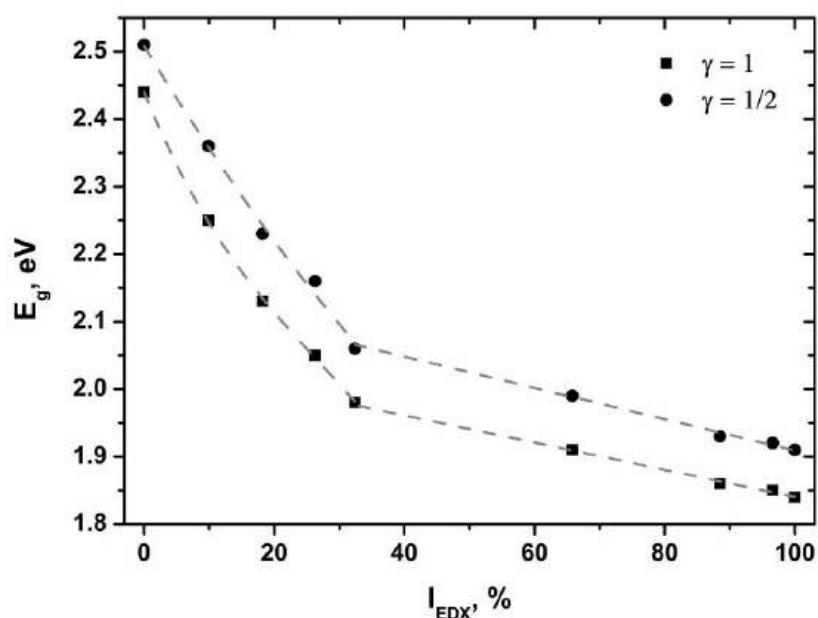


Рисунок 32. График зависимости значений E_g от содержания иода I_{EDX} (мольная доля иода) твердых растворов $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_xI_{10-x}]$. Значения E_g рассчитаны методом Таука (Уравнение 2) с коэффициентом γ , равным $1/2$, для прямозонного полупроводника, а также с $\gamma = 1$ для полупроводника с неизвестным типом проводимости

Для более детального изучения связи между структурой галловисмутат-аниона и оптическими свойствами соединений было введено гипотетическое соединение $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$, в котором атомы иода занимают позиции X2 и X4, а атомы брома – позиции X1 и X3 (подробнее см. раздел 3.5.1.2). Кристаллические структуры **75**, **76** и модельного соединения $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$ были оптимизированы в программе VASP. Помимо оптимизации координат атомов для соединения $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$, полученного, исходя из структур **75** (**m75**) и **76** (**m76**), также уточняли параметры ячейки.

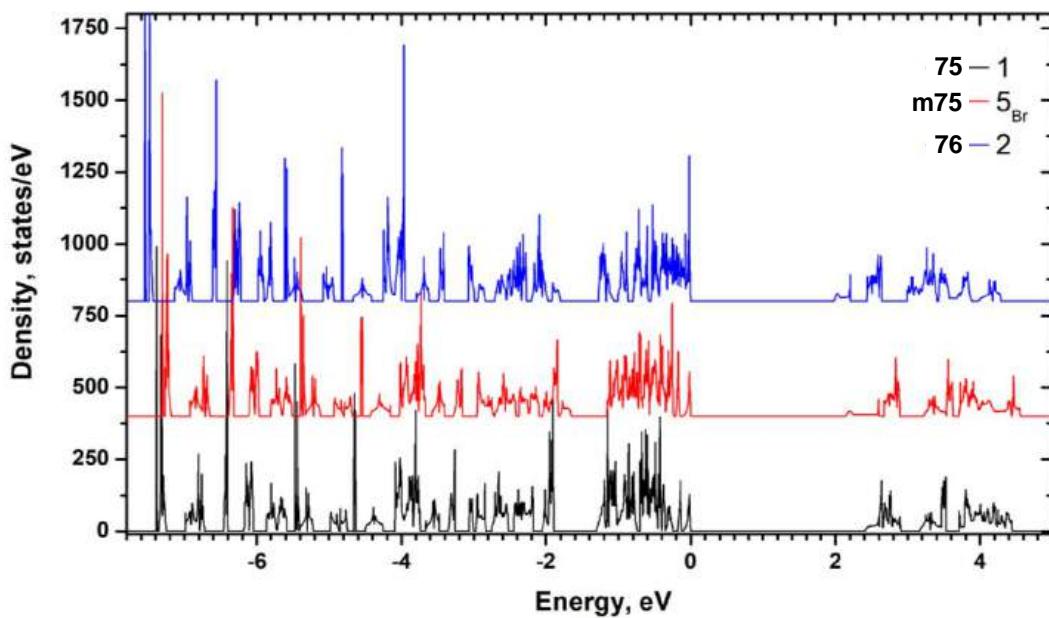


Рисунок 33. Графики электронной плотности состояний, рассчитанные для структур **75**, **76** и **m75**

По данным расчета электронной плотности состояний (Рисунок 33) для четырех оптимизированных структур, увеличение доли иода в твердом растворе приводит к резкому уменьшению величины запрещенной зоны: 2.40 эВ (**75**) → 2.14 эВ (**m75**) и 2.15 эВ (**m76**) → 1.97 эВ (**76**). Значения E_g для **75**, **m75** и **m76** близки к экспериментальным, что указывает на то, что выбранная модель $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2]$ с мостиковыми атомами иода является правильной. Расхождение между расчетным и экспериментальным значением E_g для иодовисмутата **2** может быть связано с разупорядочением анионной цепи, которое не учитывается при расчете. Согласно данным локальной плотности состояний, расчетное значение ширины запрещенной зоны 2.40 эВ соединения **75** (Рисунок 34, см. приложение) соответствует переходу между валентной зоной -0.2 – 0.0 эВ и зоной проводимости 2.4 – 2.9 эВ. Валентная зона образована p_x и p_y электронами терминальных атомов брома и p_z электронами мостиковых атомов брома. Зона проводимости в основном формируется за счет p_z -орбиталей висмута, а p_x и p_y -орбитали формируют зону от 3.7 до 4.4 эВ.

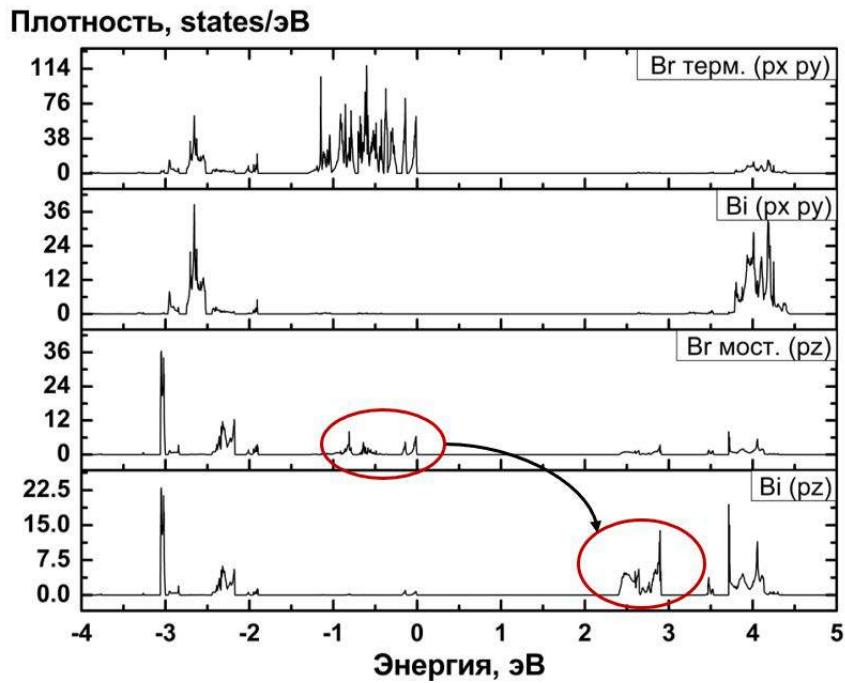


Рисунок 34. График локальной плотности электронных состояний, рассчитанный для p_z и p_x , p_y -орбиталей атомов висмута и мостиковых атомов брома в оптимизированной структуре 75

В случае модельных соединений **m75** и **m76** переход энергии также происходит с p_z -орбиталей мостиковых атомов галогена на p_z -орбитали висмута (см. приложение). Валентная зона $-0.1 - 0.0$ эВ заполнена p_x и p_y электронами терминальных атомов брома и p_z электронами мостиковых атомов иода. Зона проводимости $2.1 - 2.6$ эВ и зона $3.7 - 4.4$ эВ в основном образованы p_z -орбиталями и p_x , p_y -орбиталями атомов висмута, соответственно. Переход энергии в иодовисмутате **76** осуществляется аналогичным образом с валентной зоны $-0.5 - 0.0$ эВ (p_x и p_y терминальных атомов иода и p_z мостиковых атомов иода) в зону проводимости с энергией 2.0 до 2.2 эВ (p_z -Bi) (см. приложение). Таким образом, во всех структурах в процессе переноса электрона участвуют p_z -орбитали висмута и мостиковых атомов галогена. Полученные результаты также указывают на то, что тип атомов галогена в мостиковом положении цепи сильнее всего влияет на значение E_g в гибридных галовисмутатах с полимерными анионами.

По данным расчета зонной структуры соединения **75** (Рисунок 35) также удалось установить тип полупроводника. Путь k -точек был определен для объемно-центрированной тетрагональной решетки с параметрами элементарной ячейки $a < c$ в

соответствии с данными в статье [177]. Согласно полученным данным, соединение **75** является прямозонным полупроводником с переходом в гамма точке зоны Бриллюэна. Стоит отметить, что путь Γ -X совпадает с осью 4 в кристаллической структуре **75** и соответствует направлению цепи (Bi(1)-Br(2)-Bi(2)-Br(4)). На рисунке 35 также можно видеть, что p_z электроны мостиковых атомов брома занимают валентные зоны, а p_z -Bi образуют зону проводимости. Разница в энергии является наименьшей в гамма точке и составляет 2.40 эВ. Исходя из данных о типе полупроводника, были пересчитаны значения E_g твердых растворов с коэффициентом $\gamma = 0.5$ (Рисунок 32).

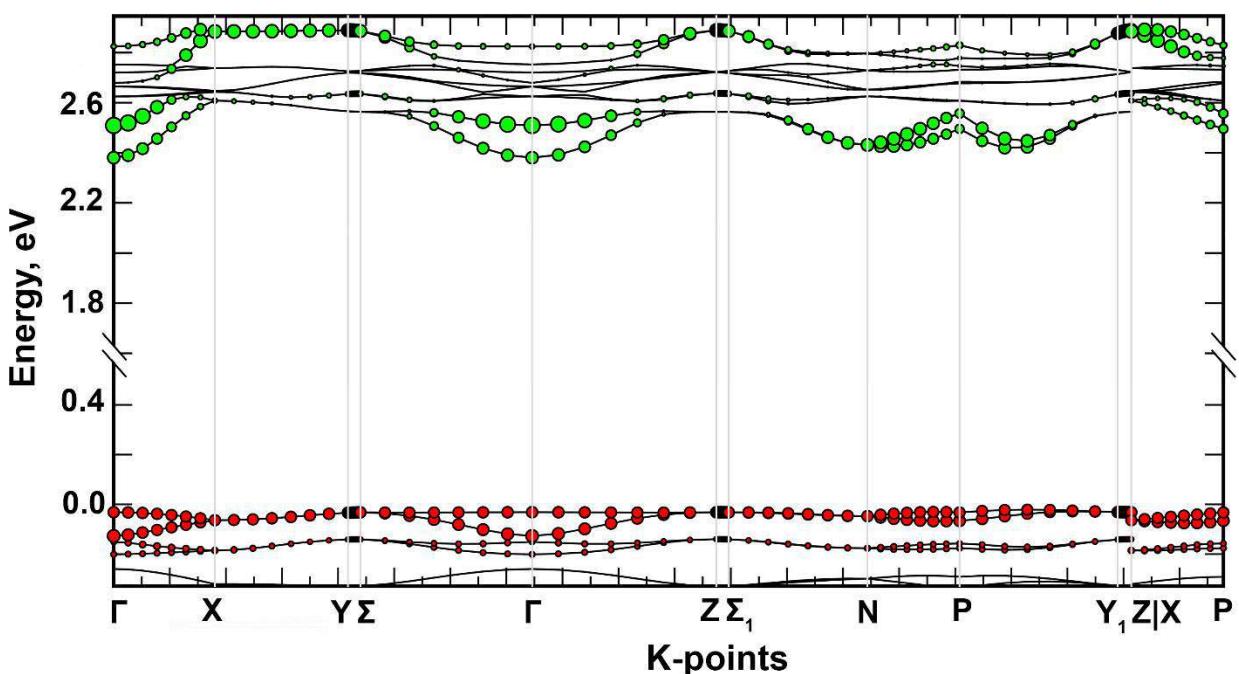


Рисунок 35. Зонная структура соединения **75**. Красные и зеленые точки показывают вклад p_z -орбиталей мостиковых атомов брома и висмута, соответственно

Таким образом, показано, что образование структур с линейным строением 1D-анионов приводит к образованию канала электронно-дырочной проводимости в структуре, а также низким значениям E_g таких соединений. Несмотря на очень большое расстояние $X(2)\cdots Bi(2)$ в структурах **75** и **76**, образование такого транспортного канала также наблюдается, что приводит к низким значениям E_g для данных соединений. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 11 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.4.3. Изучение причин необычно низких значений оптической ширины запрещенной зоны в соединениях с линейными 1D галовисмутат-анионами

Как было описано выше, образование линейных 1D анионов приводит к значительному снижению значений E_g относительно соединений с изолированными 0D и зигзагообразными 1D анионами. Однако до настоящего момента причина такого резкого сокращения энергетической щели между p -Hal и $6p$ -Bi оставалась неизученной. В связи с этим нами было выдвинуто предположение, что образование линейных галовисмутат-анионов в структуре сопровождается появлением сопряженной системы связей по всей длине цепи.



Рисунок 36. Схематичное изображение орбитального строения линейной цепи

Если посмотреть на схематичное изображение связывания Bi–I в линейной цепи (Рисунок 36), то видно, что в ее образовании участвуют орбитали одного типа, в данном примере p_z . В итоге по всей длине цепи формируется сопряженная структура связей, которая обеспечивает эффективный транспорт зарядов. За счет многократного перекрывания орбиталей в полимерной цепи происходит формирование узкой энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости, которые, как было показано выше, образованы p_z -орбиталями мостиковых атомов галогена и висмута (Рисунок 34). Уменьшение энергетической щели достигается за счет того же принципа, по которому образуется окраска у органических соединений с увеличением длины сопряженной π -системы. Иначе говоря, линейные 1D галовисмутат-анионы обладают неорганической системой сопряженных связей. При этом данный принцип распространяется на другие аналогичные по строению галометаллат-анионы.

Если же рассмотреть орбитальное строение зигзагообразных 1D галовисмутат-анионов (Рисунок 37), то видно, что в их образовании участвуют орбитали двух типов, в данном примере p_x и p_y . При этом перекрывания p_x и p_y между собой не происходит, а линейные фрагменты состоят всего из 5 атомов. В результате сопряжение в цепи с таким строением отсутствует и значения E_g сопоставимо с галовисмутатами с 0D анионами.

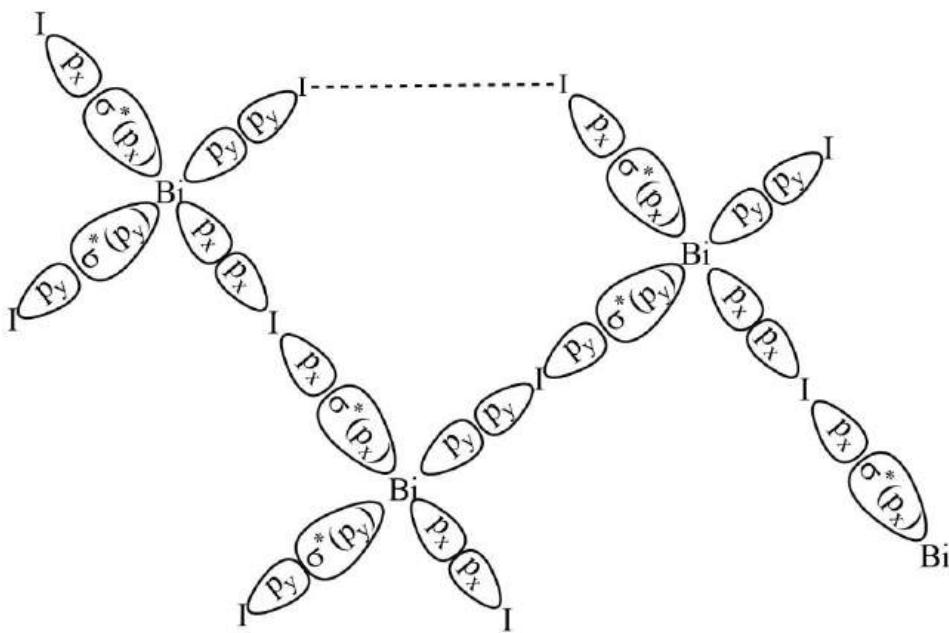


Рисунок 37. Схематичное изображение орбитального строения зигзагообразной цепи

Исходя из выше сказанного, можно предположить, что наличие сильных акцепторных групп при атоме висмута в линейных цепях может приводить к стабилизации возбужденного состояния и, соответственно, к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны соединения. Вероятнее всего, данный механизм реализуется в структуре хлоро-иодовисмутата метилвиологена $[\text{MV}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_4\text{I}_6]$ [29]. Ширина запрещенной зоны этого соединения даже ниже, чем у аналогичного по структуре иодовисмутата $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ [138] (1.50 и 1.59 эВ, соответственно). В структуре $[\text{MV}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_4\text{I}_6]$ все мостиковые атомы галогенов – атомы иода (Рисунок 38). При этом один из атомов висмута окружен терминальными атомами иода, а второй – хлора.

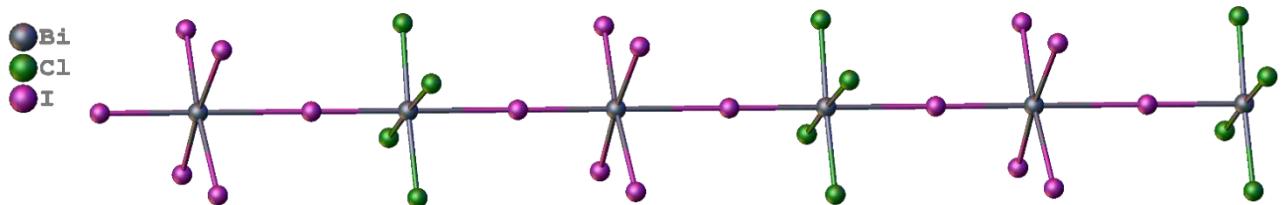


Рисунок 38. Фрагмент линейного галовисмутат-аниона в структуре хлоро-иодовисмутата метилвиологена [29]

Таким образом, соединения с линейными 1D анионами $[\text{BiX}_5]_n^{2n-}$ представляют особый интерес в качестве светопоглощающих материалов благодаря низким значениям E_g и потенциально эффективному транспорту зарядов. Такие отличительные свойства

подобных структур относительно галовисмутатов с другими типами анионов проявляются за счет образования длинной сопряженной системы связей. К сожалению, соединения с линейными 1D анионами встречаются редко. Кроме того, в отличие от иодоплюмбатов метиламмония, цезия и формамидиния, где данные линейные цепи реализованы во всех трех направлениях в кристалле, в гибридных галовисмутатах линейные цепи ориентированы только по одному из направлений, что ограничивает эффективность таких структур. На данный момент получить галовисмутаты с 2D или 3D полимерными анионами, обладающими сопряженной системой связей, не удалось.

3.5. Твердые растворы гибридных галовисмутатов

Одной из важных особенностей галовисмутатов является широкое распределение значений E_g (3.3-1.5 эВ) в этих соединениях, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для фотодетекторов и солнечных элементов. Однако далеко не всегда удается получить бромо- или иодовисмутаты с нужной структурой и оптическими характеристиками одновременно. Для изучения возможности гибко изменять оптические свойства при сохранении исходной структуры соединения нами были изучены твердые растворы гибридных галовисмутатов и закономерности их образования.

3.5.1. Однофазные твердые растворы с переменным составом галогенов

В основном, мы рассматривали твердые растворы гибридных галовисмутатов с переменным составом галогенов Br/I в структуре. На момент начала работы данная тема практически не была изучена в литературе. В то же время для галоплюмбатов метиламмония и формамидиния были известны твердые растворы [125], параметры решетки которых подчинялись закону Вегарда благодаря кубическому строению решетки и присутствию в ней только одного кристаллографически независимого атома галогена. Это позволяло предсказуемо менять значения оптической ширины запрещенной зоны при варьировании соотношения галогенов в соединении. Однако гибридные галовисмутаты практически не кристаллизуются в кубических ячейках. В структурах находятся несколько неэквивалентных атомов галогенов. Замещение одного галогена другим может приводить к различным структурным изменениям, поэтому обычно гибридные

галовисмутаты не образуют непрерывные ряды твердых растворов из-за различного строения бромовисмутатов и иодовисмутатов. Тем не менее в некоторых случаях образование непрерывных рядов твердых растворов удалось наблюдать.

3.5.1.1. Твердые растворы галовисмутатов N-метилпиридиния

Выбор объектов исследования был основан в первую очередь на изоструктурности чистых бромо и иодовисмутатов (миналов твердого раствора). На примере твердых растворов галовисмутатов N-метилпиридиния $[N\text{-MePy}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$ (134-139) удалось показать, что гибридные галовисмутаты могут образовывать непрерывные ряды твердых растворов, для которых характерно выполнение закона Вегарда (Рисунок 39), несмотря на отсутствие высокой симметрии кристаллической упаковки и неравномерности заполнения атомами брома и иода галогенных позиций в кристалле. Однофазность полученных образцов с долей иода среди галогенов от 0.25 до 0.91 была доказана методом РФА.

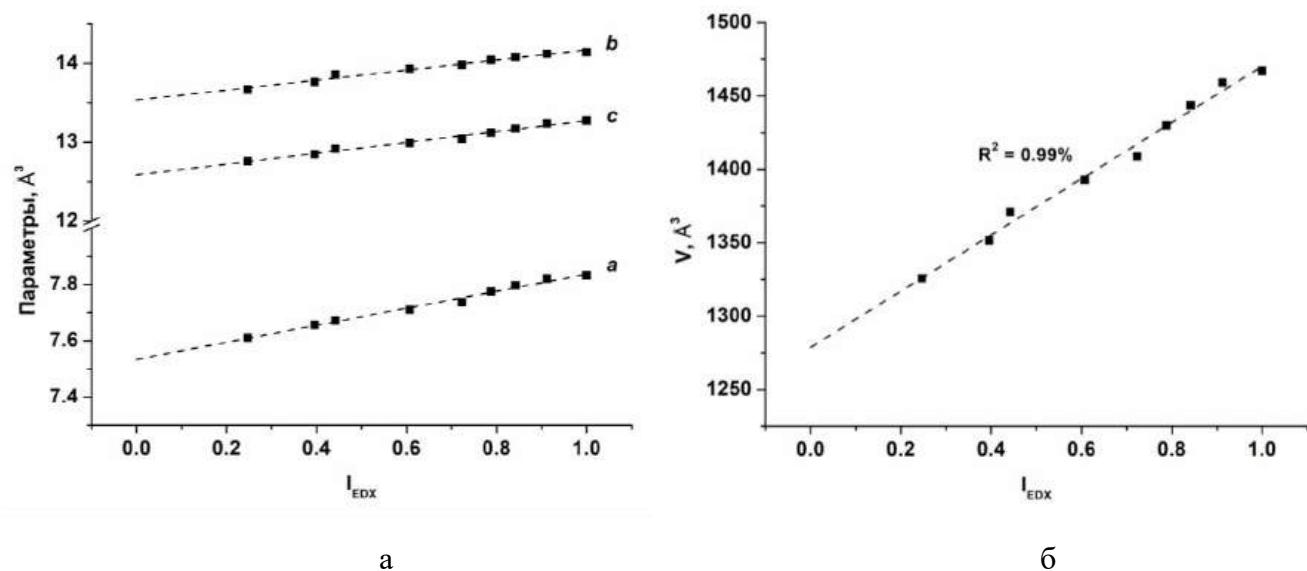


Рисунок 39. Зависимость параметров (а) и объема (б) кристаллической решетки (из данных РФА) от мольного содержания иода (I_{EDX}) в твердых растворах $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$

Состав кристаллов, определенный методом РСА, практически совпадал с составом порошков. Все выделенные вещества в серии галовисмутатов $[N\text{-MePy}][\text{BiBr}_{4-x}\text{I}_x]$ кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$ и для параметров решетки выполняется закон Вегарда. По данным СДО ширина запрещенной зоны в серии

однофазных твердых растворов с увеличением содержания иода в соединениях линейно уменьшается от 2.33 до 2.05 эВ, то есть для значений E_g закон Вегарда также выполняется.

3.5.1.2. Твердые растворы галогенидов дипиридиноксилола

Отметим, что полное соблюдение закона Вегарда в случае низкосимметричных гибридных соединений встречается довольно редко. Нами было установлено, что чаще встречаются системы, в которых объем ячейки линейно зависит от состава Br/I твердого раствора, при этом параметры ячейки изменяются нелинейно. Такой случай, в частности, наблюдали для непрерывного ряда твердых растворов бромо-иодогалогенидов дипиридиноксилола $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$.

В разделе 3.4.3 были описаны оба минала твердых растворов бромо-иодогалогенидов дипиридиноксилола (**75** и **76**). Варьирование соотношения иода и брома в исходном растворе (I_{syn} – доля иода в синтезе) приводило к выделению различно окрашенных порошков состава $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ (Рисунок 40). По данным EDX анализа была определена мольная доля иода (I_{EDX}) в семи полученных твердых растворах. Все выделенные твердые растворы кристаллизуются в пространственной группе $I4$ и являются однофазными.



Рисунок 40. Серия твердых растворов $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$. Под каждым образцом указано содержание иода (мольные %) согласно данным EDX

При замещении брома на иод в твердых растворах $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ происходит значительное и неравномерное изменение параметров a и c (Рисунок 41а). По характеру изменения a/c можно выделить две области: первая соответствует твердым растворам с I_{EDX} от 0 до 20-25% и вторая от 20-25% до 100% (Рисунок 41б). Полученные данные

свидетельствуют о значительном отклонении зависимости каждого из параметров a и c от закона Вегарда при незначительном отклонении зависимости объема элементарной ячейки от закона Вегарда.

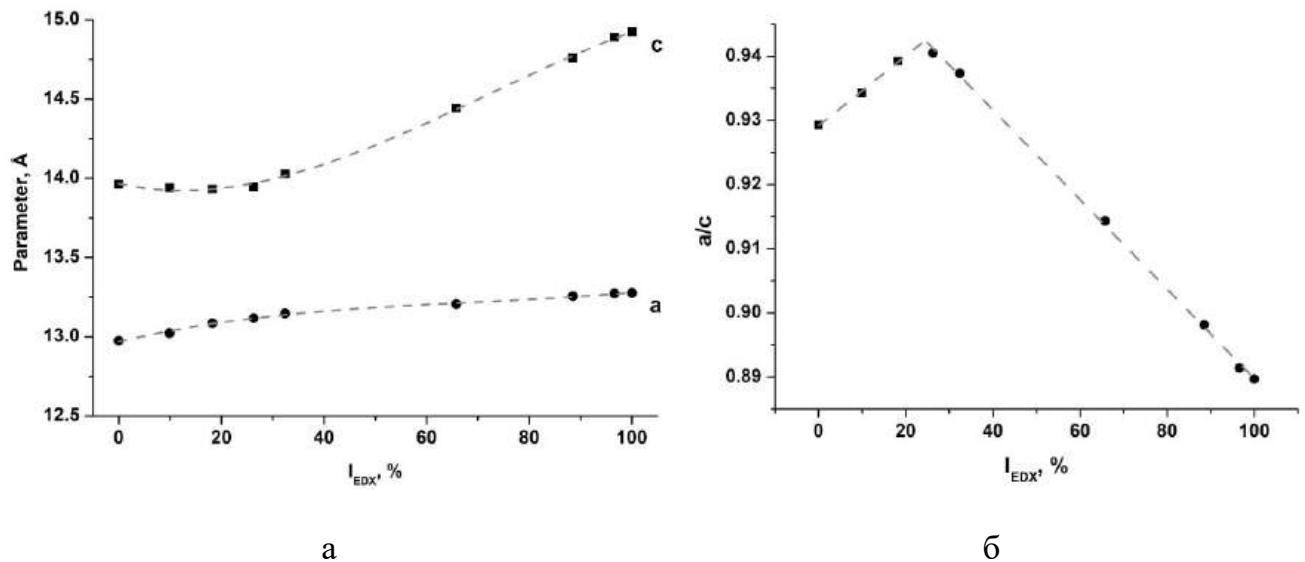


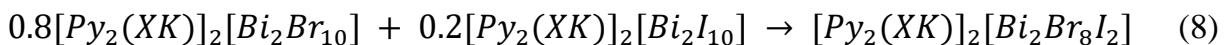
Рисунок 41. Зависимость параметров кристаллической решетки a и c (а) и отношения a/c от состава твердого раствора $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ (б)

Нелинейность зависимости E_g от доли иода в твердом растворе, рассмотренная ранее в разделе 3.4.2, и наличие ярко выраженного максимума на зависимости a/c от I_{EDX} позволили предположить, что причиной этого является неравномерность заполнения разных позиций атомов галогенов в кристалле. В Таблице 27 приведены вычисленные по данным РФА значения заселенности позиций атомов галогенов. Величины заселенности позиций уточняли при фиксированном изотропном тепловом параметре (B_{eq}). Значения B_{eq} были подобраны таким образом, чтобы суммарное соотношение Br/I в твердом растворе совпадало с данными EDX анализа ($I_{EDX} = I_{XRD}$). Исходя из полученных данных, видно, что до достижения $I_{EDX} 20\%$ в пределах ошибки определения заселенности селективно происходит заполнение позиций X2 и X4, расположенных в анионе на оси 4 и в дальнейшем называемых мостиковыми атомами (I2 и I4, соответственно).

Таблица 27. Заселенности позиций атомов иода в структуре $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$.

$I_{EDX}, \%$	I1, %	I2, %	I3, %	I4, %	$B_{eq}, \text{\AA}^2$
9.9	0	27	2	71	4.0
18.2	0	70	3	97	6.4
26.3	12	58	21	75	5.4

Попытки вырастить кристаллы твердых растворов $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_{10-x}I_x]$ содержащих одновременно атомы Br и I оказались безуспешными. Для дальнейшего обсуждения мы решили ввести гипотетическое соединение $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$ (**mXK**), в котором атомы иода занимают позиции X2 и X4, а атомы брома – позиции X1 и X3. Введение модельного соединения с такой структурой позволило рассмотреть особенности формирования твердых растворов. Была проведена оптимизация кристаллических структур **75** и **76**, а также модельного соединения **mXK** с уточнением координат атомов и параметров ячейки. При этом оптимизацию геометрии $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$ проводили, исходя из структур **75** (**mXK₇₅**) и **76** (**mXK₇₆**). Судя по величинам полной энергии **75**, **76** и **mXK** реакция



является экзотермической (-1.9 и -2.9 ккал/моль для **mXK₇₅** и **mXK₇₆**, соответственно). По данным расчета в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» [190] установлено, что такой выигрыш в энергии достигается не за счет формирования аниона (+6.7 ккал/моль), а в основном благодаря межатомным взаимодействиям, особенно слабым X···H взаимодействиям. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных параметров структур **75**, **76** и **mXK** (Таблица 28). Все экспериментальные значения были представлены, исходя из данных РФА, причем данные для структуры $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$ были получены интерполяцией соответствующих значений для твердых растворов с $I_{EDX} = 18.2$ и 26.3% .

Таблица 28. Сравнение расчетных и экспериментальных параметров структур $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_{10}]$ (**1**), $[Py_2(XK)]_2[Bi_2I_{10}]$ (**2**) и $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$ (**mXK**).

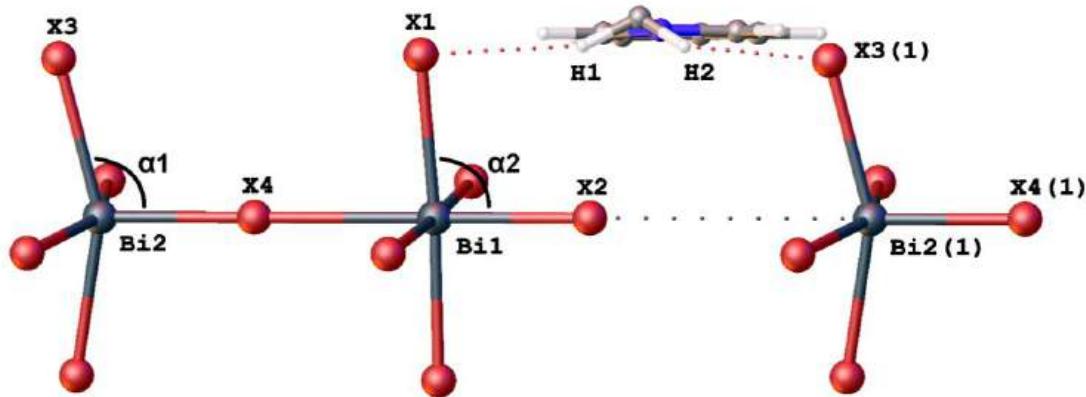
I, %		<i>a</i>_{calc}, Å	<i>c</i>_{calc}, Å	(<i>a</i>/<i>c</i>)_{exp}	(<i>a</i>/<i>c</i>)_{calc}	(<i>a</i>/<i>c</i>)_{calc}/(<i>a</i>/<i>c</i>)_{exp}	<i>a</i>_{calc}/<i>a</i>_{exp}	<i>c</i>_{calc}/<i>c</i>_{exp}
0		12.70	13.71	0.930	0.926	0.996	0.978	0.982
20	mXK₇₅	12.76	13.82	0.939	0.924	0.983	0.975	0.991
	mXK₇₆	12.80	13.83		0.926	0.986	0.978	0.992
100		12.98	14.59	0.890	0.890	1.000	0.978	0.979

Из Таблицы 28 видно, что изменение параметров кристаллической решетки имеет схожий характер в экспериментальных и расчетных структурах, что может свидетельствовать о корректности выбранной модели $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_8I_2]$. При этом

отношение параметров a/c сохраняется при переходе от экспериментальных к расчетным системам для **75** и **76**. В структуре модельного соединения **mXK** отношение расчетных параметров a/c немного ниже экспериментального и связано с переоценкой параметра c . Наблюдаемые изменения параметра кристаллической решетки c можно объяснить, сравнивая оптимизированные структуры **75**, **mXK₇₆** и **76** (Таблица 29).

Таблица 29. Некоторые длины связей [Å] в оптимизированных структурах $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (**75**), $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2]$ (**mXK₇₆**) и $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (**76**).

Структуры	Bi1–Bi2(1)	Bi2–Bi1	X1–X3(1)	X3–X1	X1···H1	X3(1)···H2
75	7.739	5.970	7.245	6.466	2.798	2.752
mXK₇₆	7.533	6.293	7.221	6.605	2.795	2.742
76	8.219	6.368	7.773	6.814	3.060	3.005



Прежде всего необходимо обратить внимание, что симметрия структуры **75** и **76** (пр. гр. *I4*) приводит к тому, что можно выделить отдельные слои, образованные катионами и анионами. В «органическом слое» существуют короткие контакты $\text{C} \cdots \text{C}$ (3.25 Å), которые жестко ограничивают параметр ячейки a снизу. Невалентные взаимодействия между атомами катионов разных слоев отсутствуют, т.е. учитывая расстояние $\text{Bi}(2) \cdots \text{Br}(2) \sim 5$ Å ничего не мешает структуре **75** «ужаться» вдоль оси четвертого порядка. Именно данную «гибкость» структуры по параметру c мы наблюдаем при увеличении доли иода в структуре твердого раствора. Несмотря на замещение брома на иод в позициях X2 и X4, на первых этапах увеличения доли иода параметр c не меняется за счет большого расстояния между атомами висмута вдоль направления цепи. Из Таблицы 29 можно видеть, что сумма расстояний Bi1–Bi2(1) и Bi2–Bi1 и сумма расстояний X1–X3(1) и X3–X1 равны между собой и равны параметру решетки c . При переходе от **75** к **mXK₇₆** происходит выравнивание двух расстояний Bi–Bi, при этом Bi2–Bi1 закономерно

увеличивается из-за большей длины связей Bi–I по сравнению с Bi–Br. При этом происходит упрочнение водородных связей Br1···H1 ($1.39 \rightarrow 1.63$ ккал/моль) и Br3(1)···H2 ($1.49 \rightarrow 1.84$ ккал/моль), которые не дают «разойтись» цепи (Таблица 29). В результате уменьшения расстояния Bi1–Bi2(1) наблюдается уменьшение валентных углов α_1 с 101.8° до 99.5° и увеличение валентных углов α_2 с 91.8° до 93.2° . Рассчитанная величина параметра c остается практически без изменений, а для экспериментальных значений, учитывая возможность для структуры «ужаться» вдоль оси четвертого порядка, наблюдается даже небольшое уменьшение. Таким образом, при замене Br на I в мостиковых положениях цепи сохраняется конформация цепи с участием водородных связей, при этом увеличение объема элементарной ячейки происходит за счет увеличения параметра a . При переходе от **mXK₇₆** к **76** отношение величин Bi1–Bi2(1) и Bi2–Bi1 восстанавливается (1.29 в **75** и **76** против 1.17 в **mXK₇₆**). Увеличение объема элементарной ячейки происходит преимущественно за счет увеличения параметра c . Таким образом, отклонение параметров ячейки от закона Вегарда в исследованной серии твердых растворов обусловлено особенностями строения кристаллической структуры. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 11 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.5.1.3. Твердые растворы галловисмутатов 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(4-метилпиридиния)

Похожая зависимость была также обнаружена в системе твердых растворов бромовисмутатов 1,1'-(этан-1,2-диил)бис(4-метилпиридиния) ($[4\text{-PiC}_2]_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$, X = Br, I). Чистые бромовисмутат и иодовисмутат $[4\text{-PiC}_2]_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$ [192,194] кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/n$ и имеют изолированный анион $[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ с пятью кристаллографически независимыми атомами галогенов. Атомы галогенов в анионе можно разделить на 3 типа: мостиковые (bridge), терминальные, находящиеся в *транс*-положении к мостиковым атомам (term/bridge) и терминальные, находящиеся в *транс*-положении по отношению друг к другу (term/term) (Рисунок 42).

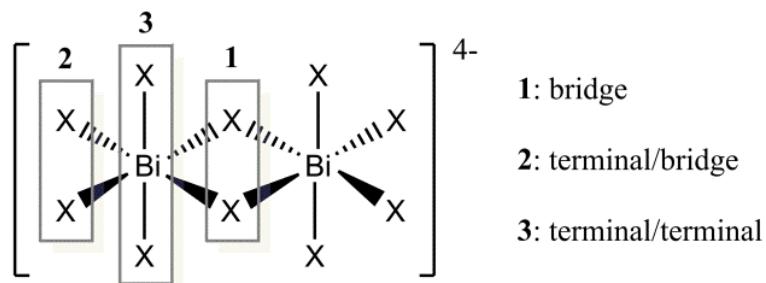


Рисунок 42. Три типа атомов галогена в анионе $[Bi_2X_{10}]^{4-}$

В кристаллической структуре бромо- и иодовисмутата $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[Bi_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ терминальные атомы галогенов образуют слабые межмолекулярные контакты $\text{Br}\cdots\text{Br}$ (3.6 Å) и $\text{I}\cdots\text{I}$ (3.7-3.9 Å), которые образуют псевдо-3D каркас и могут влиять на характер изменения структуры в процессе замещения галогенов друг на друга в ряду твердых растворов. Твердые растворы $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[Bi_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ были получены из слабокислых растворов в результате взаимодействия бромида $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]\text{Br}_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии избытка иодида и бромида калия.

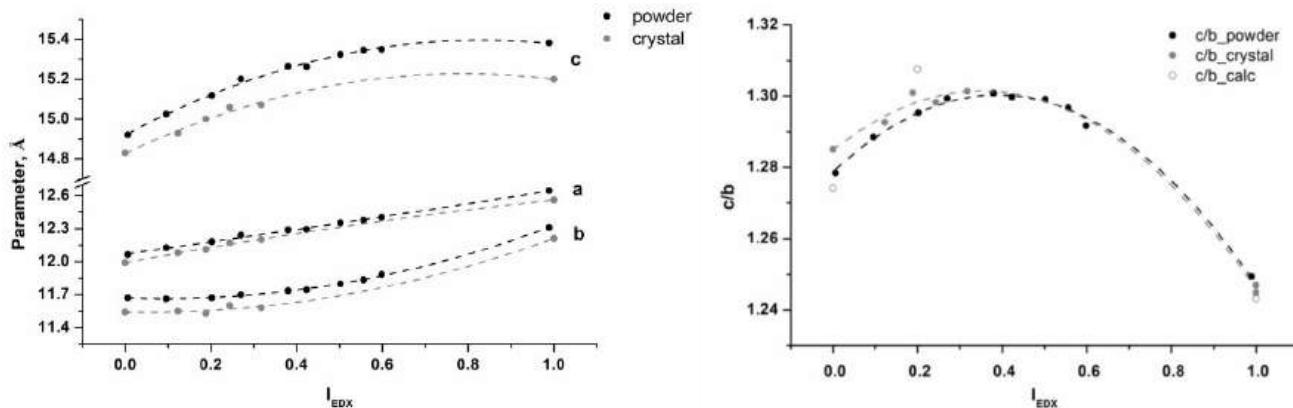


Рисунок 43. График зависимости параметров кристаллической решетки a , b и c (а) и соотношения c/b (б) от состава твердого раствора $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[Bi_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ в порошке (powder), кристалле (crystal) или расчетной структуре (calc)

Все однофазные продукты были охарактеризованы РФА и EDX. На основании полученных данных были построены графики зависимости объема и параметров кристаллической решетки от состава твердого раствора I_{EDX} . Как видно из рисунка 43а параметры решетки b и c имеют заметное отклонение от линейной зависимости. При этом для параметра b наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда, а для параметра c – положительное. Параметр a меняется практически линейно от I_{EDX} .

Зависимость отношения параметров c/b от состава имеет максимум (Рисунок 43б) при $I_{EDX} = 40\%$.

Для более детального изучения замещения Br/I в твердых растворах был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов **109-112**. К сожалению, пригодных для РСА кристаллов с высоким содержанием иода не было обнаружено. Структуры твердых растворов **109-112** имеют те же мотивы упаковки, что и структуры чистого бромо- и иодовисмутата. Анионы в структуре связаны между собой контактами $X\cdots X$. Замещение атомов брома на атомы иода в структуре $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ приводит к существенному упрочнению связей $X\cdots X$ с 3.62 \AA (**109**) до 3.47 \AA (**112**). Дальнейшее увеличение доли иода в твердом растворе сопровождается увеличением контактов $X\cdots X$ и для чистого иодовисмутата их длина достигает $3.71\text{-}3.89 \text{ \AA}$.

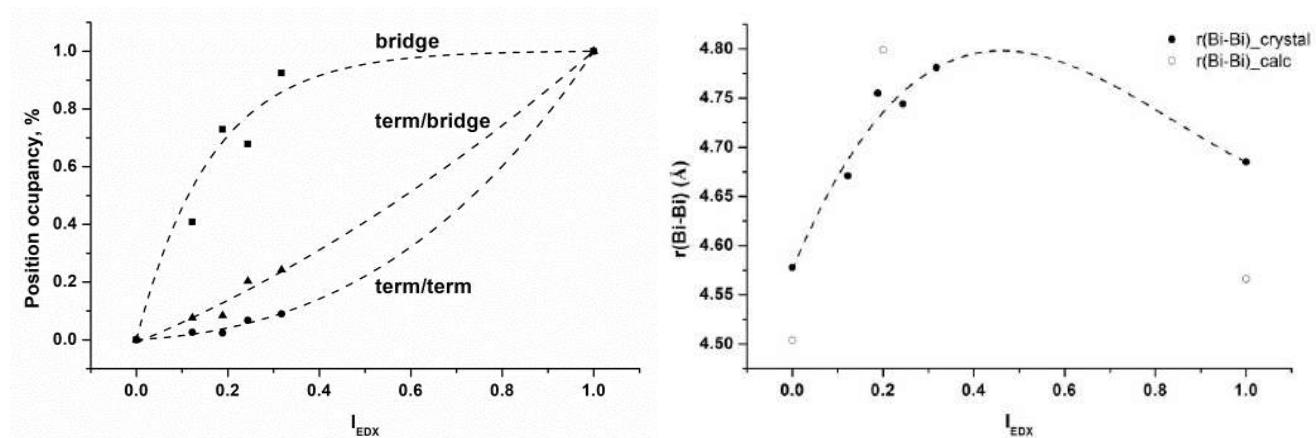


Рисунок 44. График зависимости заселенности галогенных позиций (мостиковых – bridge; терминальных напротив мостиковых – term/bridge; терминальных напротив терминальных – term/term) (а) и расстояний Bi–Bi (б) от состава твердого раствора $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ в порошке (а), кристалле (crystal) или расчетной структуре (calc)

Как видно из анализа заселенности позиций галогенов (Рисунок 44а), с ростом содержания иода в твердом растворе в первую очередь происходит замещение мостиковых атомов брома на иод, и только после практически полной замены мостиковых позиций (при $I_{EDX} = 40\%$) наблюдается ускоренное заполнение терминальных позиций. За счет увеличения расстояния Bi–X_{bridge} происходит увеличение расстояния Bi–Bi от 4.58 \AA для $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ до 4.78 \AA для твердого раствора **120** (Рисунок 44б). При дальнейшем увеличении доли иода при неизменных величинах расстояний Bi–X_{bridge} этот параметр уменьшается до 4.69 \AA в $[4\text{-Pi}_2\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ за счет увеличения угла I_{bridge}–Bi–I_{bridge}.

Поскольку ось $\text{Bi}-\text{Bi}$ практически совпадает с осью c , замещение атомов брома на иод в мостиковых позициях сопровождается увеличением параметра c . Замещение брома на иод в $[4\text{-P}_{\text{i}}\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ первоначально приводит к резкому росту параметра c , а после $I_{\text{EDX}} = 40$ росту параметров a и b , что полностью совпадает с данными порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 43а).

Чтобы определить, как влияет замена Br/I в каждом положении (bridge, term/bridge и term/term) на величины параметров a , b и c , были рассмотрены соединения $[4\text{-P}_{\text{i}}\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$, $[4\text{-P}_{\text{i}}\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$, а также три модельных соединения состава $[4\text{-P}_{\text{i}}\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2]$, где два атома иода занимают мостиковые позиции (**m110_{bb}**), терминальную/мостиковую позиции (**m110_{tb}**) и терминальные позиции (**m110_{tt}**) у двух атомов висмута, соответственно. Полученные структуры были оптимизированы в программе VASP. Согласно результатам оптимизации замена Br/I в мостиковом положении имеет наибольший вклад в положительное отклонение от линейного изменения параметра c . На параметр b влияет замена в мостиковых положениях (**m110_{tb}**), в то время как замена в **m110_{tt}** сопровождается линейным ростом этого параметра. Положительное отклонение параметра a наблюдается во всех случаях и наиболее сильно выражено при замене терминальных атомов галогена. Стоит отметить, что полученные расчетные данные не позволяют судить о комплексном влиянии замещения в разных позициях, но показывают отдельные вклады каждого типа замещения. Поскольку замещение Br/I в твердых растворах $[4\text{-P}_{\text{i}}\text{C}_2]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ происходит в первую очередь в мостиковом положении, то это должно сопровождаться положительным отклонением параметра c и отрицательным отклонением параметра b от закона Вегарда. При этом параметр a будет оставаться практически неизменным. Именно такая тенденция и наблюдается на первых этапах Br/I замещения по данным методов рентгеновской дифракции (Рисунок 43а). Согласно расчетным данным, замещение мостиковых позиций атомов брома на иод является термодинамически более выгодной, чем замена в любой из терминальных позиций. Энергетический выигрыш при замене мостиковых позиций по сравнению с заменой в терминальных позициях **m110_{tb}** и **m110_{tt}** составляет 10.0 и 13.3 ккал/моль, соответственно. На уровне структуры различие в порядке заполнения позиций атомов галогена обусловлено комплексным влиянием слабых межмолекулярных взаимодействий. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в

статье 14 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Таким образом, показано, что для каждого ряда твердых растворов характер замещения Br/I уникальный и главным образом зависит от совокупности межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Именно они и являются причиной невыполнения закона Вегарда для параметров решетки.

3.5.2. Многофазные твердые растворы с переменным составом галогенов

Ввиду многообразия форм гибридных галовисмутатов, связанного с неизменным значением энергии образования октаэдров $\{BiX_6\}$ ($X = Br, I$) (см. раздел 3.2.), большинство твердых растворов легко претерпевают фазовые переходы в процессе замещения одного галогена другим. Причины фазовых переходов обычно связаны с перераспределением сетки межмолекулярных взаимодействий в структуре вследствие изменения объема атома галогена и соответствующих длин связей. Один из необычных вариантов фазовых переходов наблюдали для ряда твердых растворов бромо-иодовисмутатов 2-пиколиния $[2-PiH][BiBr_{4-x}I_x]$.

3.5.2.1. Твердые растворы галовисмутатов 2-пиколиния

Бромо- и иодовисмутат 2-пиколиния были получены из водных растворов в результате взаимодействия смеси нитрата висмута и соответствующего галогенида калия с подкисленным азотной кислотой раствором 2-пиколина в мольном соотношении $Bi^{3+}/[2-PiH]^+ = 1:4$. Иодовисмутат 2-пиколиния $[2-PiH][BiI_4]$ (123) и ранее известный бромовисмутат [195] изоструктурны и кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$. Для получения твердых растворов были подобраны оптимальные соотношения Br/I в растворе, необходимые для получения ряда твердых растворов с равномерным увеличением доли иода. В результате были получены кристаллические образцы с мольным содержанием иода 0% (p521.1), 27.5% (p521.2), 40.2% (p521.3), 49.5% (p521.4), 57.8% (p521.5), 71.8% (p521.6), 82.8% (p521.7), 90.1% (p521.8), 91.6% (p521.9) и 100 % (p521.10). Галогенный состав всех выделенных твердых растворов определен по данным EDX.

По данным РФА было установлено, что соединения p521.1, p521.8, p521.9 и p521.10 кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$, а соединения p521.3-p521.6 в пр. гр. $C2/c$. При этом

образцы p521.2 и p521.7 содержат обе структурные фазы. Выдерживание образцов p521.2 и p521.7 при 110°C в течение одного часа не приводило к изменению фазового состава, что может говорить о стабильности обеих фаз. Параметры ячейки образцов p521.1-p521.10 определены индицированием и уточнением полученных дифрактограмм методом Ле Бейля. Параметры ячейки a , b и c подчиняются закону Вегарда как для твердых растворов со структурой $P2_1/c$, так и для твердых растворов со структурой $C2/c$ (Рисунок 45а). Объем элементарной ячейки для каждой из фаз $P2_1/c$ и $C2/c$ образцов p521.1-p521.10 практически линейно зависит от доли иода в твердом растворе (Рисунок 45б). При этом более плотная упаковка реализуется для соединений со структурой $P2_1/c$.

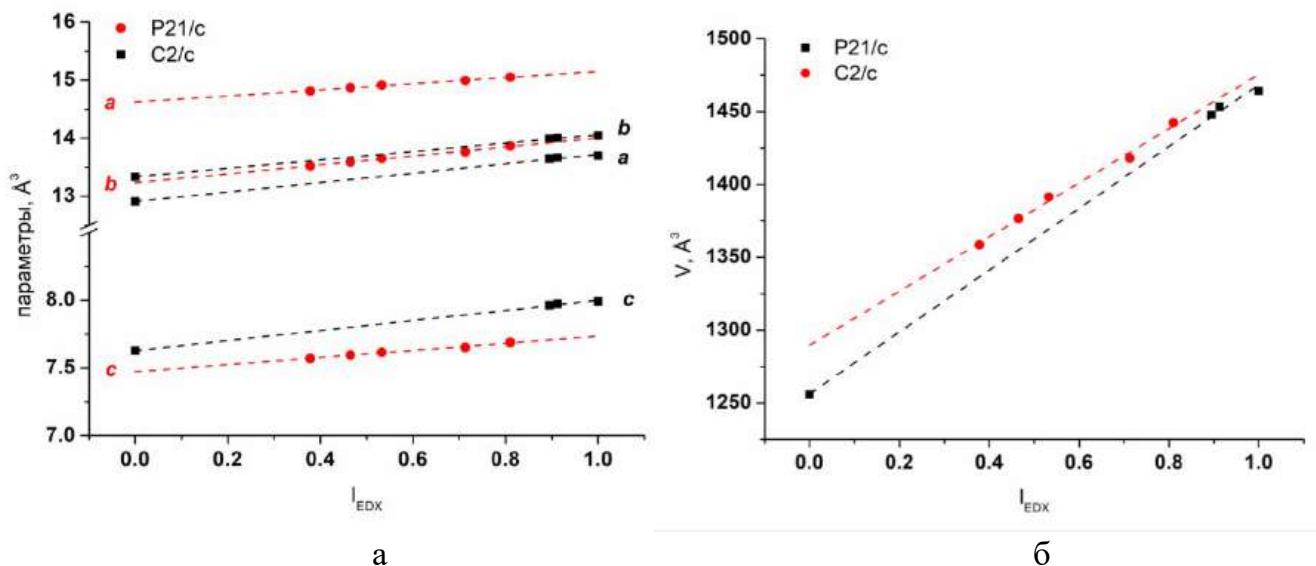


Рисунок 45. Зависимость параметров (а) и объема (б) кристаллической решетки (из данных РФА) от мольного содержания иода (I_{EDX}) в твердых растворах $[2\text{-PiH}][\text{BiBr}_x\text{I}_{4-x}]$ (красные точки относятся к фазе $P2_1/c$; черные точки относятся к фазе $C2/c$)

Для выяснения причин образования менее плотно упакованной фазы $C2/c$ в середине ряда твердых растворов были изучены кристаллические структуры 10 образцов (113-122). Анализ межмолекулярных взаимодействий показал, что наиболее важными межмолекулярными взаимодействиями, определяющими структуру данного ряда твердых растворов, являются галогенные взаимодействия. Как можно видеть из рисунка 46 соседние анионные цепи связаны друг с другом за счет галогенных связей между атомами $\text{X}_2\cdots\text{X}_2$ (r_1), $\text{X}_2\cdots\text{X}_3$ (r_2) и $\text{X}_4\cdots\text{X}_4$ (r_3). Расстояния r_1 , r_2 и r_3 в структурах соответствующих миналов составляют 3.74, 3.86, 3.62 \AA ($\text{Br}\cdots\text{Br}$) и 3.99, 3.94, 3.70 \AA ($\text{I}\cdots\text{I}$).

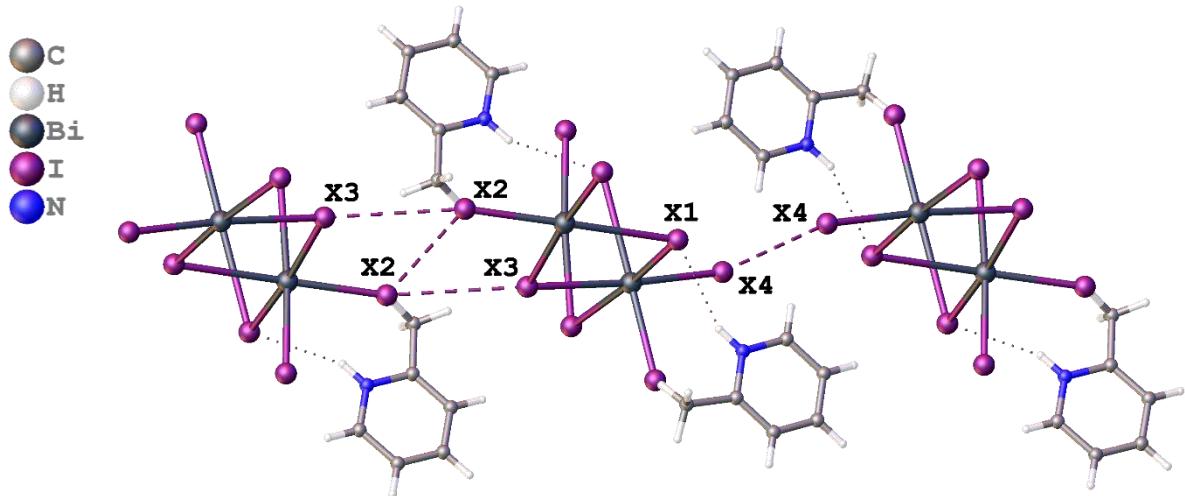


Рисунок 46. Фрагмент структуры **123**

Особое внимание стоит обратить на расстояние r_3 , которое соответствует очень короткому галогенному контакту. Контакты r_2 и r_3 лежат в одной плоскости, поэтому при замещении атомов брома более объемными атомами иода происходит выравнивание всех трех контактов (Рисунок 46). При этом расстояния галогенных взаимодействий оказываются очень короткими с учетом объема атомов иода, а увеличению расстояния между цепями водь направления, перпендикулярного плоскости -110 (r_1 и r_2) и 110 (r_3), препятствуют межмолекулярные контакты катиона с анионом.

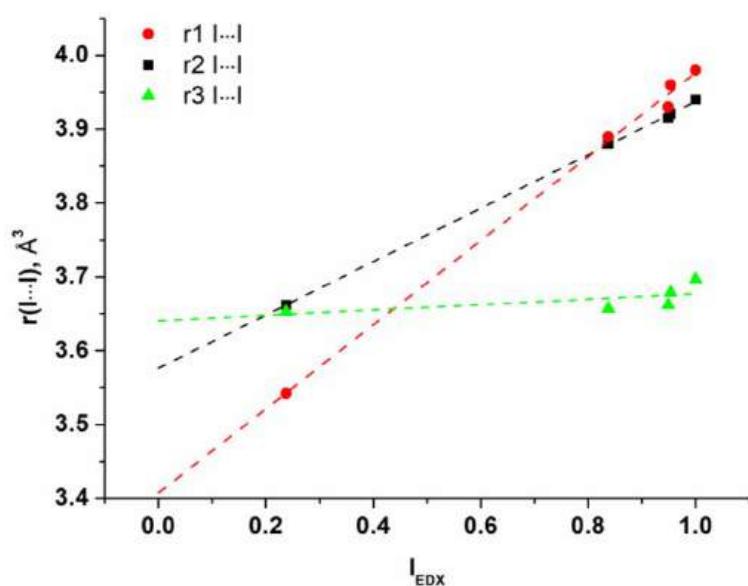


Рисунок 47. Изменение длин связей $I \cdots I$ r_1 (красные точки), r_2 (черные точки) и r_3 (зеленые точки) в структурах **114**, **120-123** (пр. гр. $P2_1/c$)

В результате с ростом содержания иода в отдельных позициях при замене Br/I возникающее взаимное отталкивание цепей приводит к образованию более выгодной и менее плотно упакованной фазы $C2/c$, в которой межмолекулярные контакты между соседними цепями $[BiX_4]^{n-}$ отсутствуют. При мольном содержании иода больше 80% с ростом объема ячейки снова образуется более плотная упаковка $P2_1/c$, а галогенные взаимодействия $r1$ и $r2$ принимают характерные для контактов $I\cdots I$ расстояния (Рисунок 47).

Таким образом, данный ряд твердых растворов является примером структурной «гибкости» гибридных галовисмутатов, которые могут легко адаптироваться под изменяющиеся условия. В данном случае структура адаптируется под изменение объема замещающего атома галогена. То есть изменение структуры гибридного галовисмутата может идти не только через искажение структуры миналов, проявляющееся в виде отклонений от закона Вегарда в ряду твердых растворов, но также и через фазовый переход, как это происходит в данной серии твердых растворов.

3.5.2.2. Твердые растворы галовисмутатов пиридиния

В системе, описанной в предыдущем разделе, наблюдалось два обратимых фазовых перехода. Однако количество фазовых переходов может быть существенно больше. В частности, в случае твердых растворов бромо-иодовисмутатов пиридиния $[PyH][BiBr_xI_{4-x}]$ и $[PyH]_3[Bi_2Br_xI_{9-x}]$ было обнаружено не только шесть кристаллических фаз в процессе замещения Br/I, а также изменение типа аниона в структуре галовисмутатов (Рисунок 48).

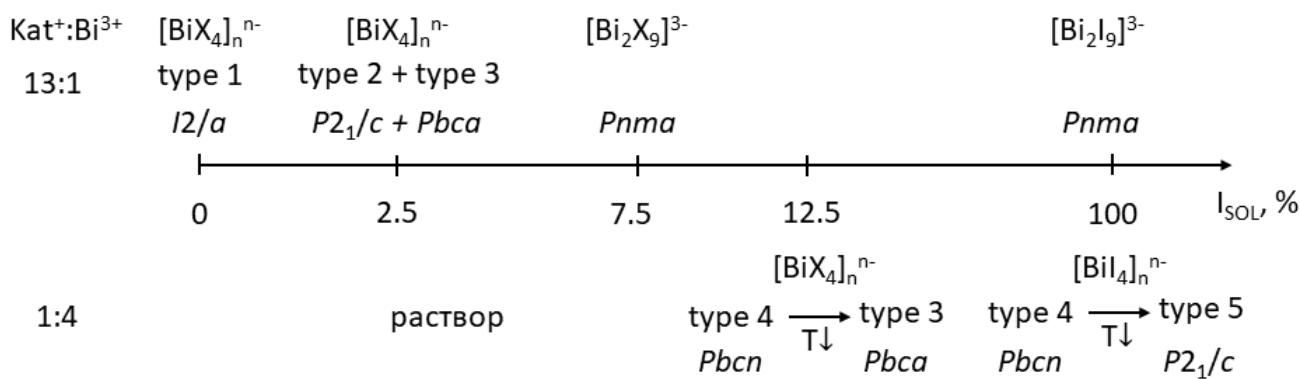


Рисунок 48. Схема образования твердых растворов галовисмутатов пиридиния

Все выделенные галовисмутаты пиридиния были получены при смешении водного раствора, содержащего нитрат висмута и смесь галогенидов калия, и подкисленного раствора нитрата пиридиния. Для получения твердых растворов использовалось соотношение $[\text{PyH}]^+:\text{Bi}^{3+} = 13:1$, поскольку более низкие концентрации пиридиния в растворе не приводили к образованию бромовисмутата $[\text{PyH}][\text{BiBr}_4]$ [155] (пр. гр. $I2/a$). Варьируя соотношение ионов брома и иода в исходном растворе (Isol, указано в скобках), были получены порошки p522.1 (0%), p522.2 (2.5%), p522.3 (5%), p522.4: (7.5%), p522.5: (10%), p522.6: (12.5%), p522.7: (30%), p522.8: (60%), p522.9 (100%).

Из образцов p522.2 ($[\text{PyH}][\text{BiBr}_{2.87}\text{I}_{1.13}]$) и p522.3 ($[\text{PyH}]\text{BiBr}_{2.63}\text{I}_{1.37}$) были выбраны кристаллы и установлены три структуры твердых растворов: $[\text{PyH}][\text{BiBr}_{3.38}\text{I}_{0.62}]$ (**100**, $P2_1/c$), $[\text{PyH}][\text{BiBr}_{2.84}\text{I}_{1.16}]$ (**101**, $P2_1/c$), $[\text{PyH}][\text{BiBr}_{3.05}\text{I}_{0.95}]$ (**102**, $Pbca$). Образование твердых растворов вследствие добавления ионов иода, приводит к понижению симметрии структуры с $I2/a \rightarrow P2_1/c$. Атомы иода преимущественно заполняют мостиковые позиции в структуре (20% vs. 11% для **100**, 42% vs. 19% для **101** и 27% vs. 21% для **102**). При этом позиция X1 в **101** (Рисунок 49) заселена атомами иода на 53% при содержании иода в маточном растворе всего 5%.

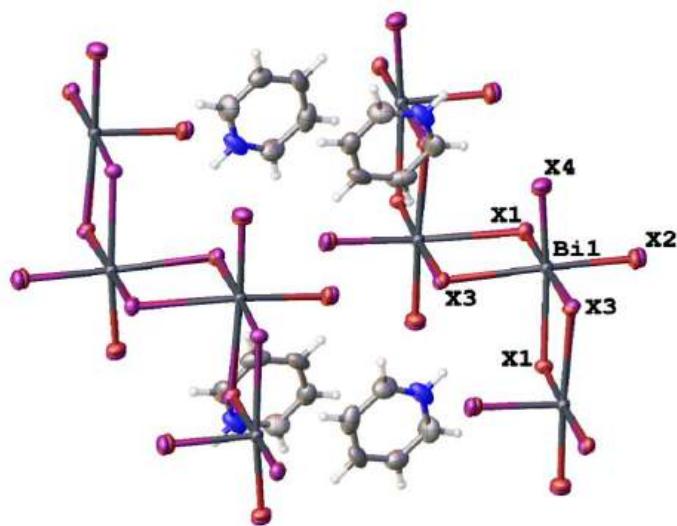


Рисунок 49. Фрагмент структуры **100**

При дальнейшем увеличении доли иода в образцах p522.4-p522.9 происходит изменение структуры аниона с образованием твердых растворов $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}]$ (пр. гр. $Pnma$). По данным EDX был определен состав полученных соединений: $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{4.44}\text{I}_{4.56}]$ (p522.4), $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{3.52}\text{I}_{5.48}]$ (p522.5), $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{2.54}\text{I}_{6.46}]$ (p522.6), $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{0.36}\text{I}_{8.64}]$ (p522.7), $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{0.09}\text{I}_{8.91}]$ (p522.8) и $[\text{PyH}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_{0.04}\text{I}_{8.96}]$ (p522.9).

Все выделенные порошки p522.4-p522.9 не содержали достаточно крупных монокристаллов для определения их кристаллической структуры. В то же время в образце p522.3 помимо фаз **101** и **102** также были обнаружены отдельные кристаллы третьей фазы **103** с теми же параметрами ячейки, что и у образцов p522.4-p522.9. При охлаждении этих кристаллов до 100 К наблюдался фазовый переход $Pnma \rightarrow P\bar{1}$. К сожалению, кристаллы **103** были слишком маленького размера и отражали до $2\theta = 30^\circ$. В связи с этим качество полученной структуры позволяет судить лишь о структурной формуле полученного соединения и приблизительном составе выбранного кристалла твердого раствора – $[\text{PyH}][\text{Bi}_2\text{Br}_{7.7}\text{I}_{1.3}]$.

Для получения твердых растворов состава $[\text{PyH}][\text{BiBr}_x\text{I}_{4-x}]$ при более высоких концентрациях иода была уменьшена доля пиридиния в исходном растворе ($[\text{PyH}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 1:4$). При таком соотношении удалось выделить образцы $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.33}\text{I}_{3.67}$ (p522.10), $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.30}\text{I}_{3.70}$ (p522.11), $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.11}\text{I}_{3.89}$ (p522.12), $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.04}\text{I}_{3.96}$ (p522.13) и $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$ (p522.14) из растворов с относительным содержанием иодид-анионов 12.5, 15, 30, 60 и 100%, соответственно. Все они кристаллизуются в пр. гр. $Pbcn$. Доля иода среди галогенов в выделяемых продуктах (I_{EDX}) существенно больше, чем в исходном растворе, при этом I_{EDX} для систем с соотношением концентраций $[\text{PyH}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 1:4$ существенно превышает I_{EDX} для систем с соотношением 13:1 (Рисунок 50).

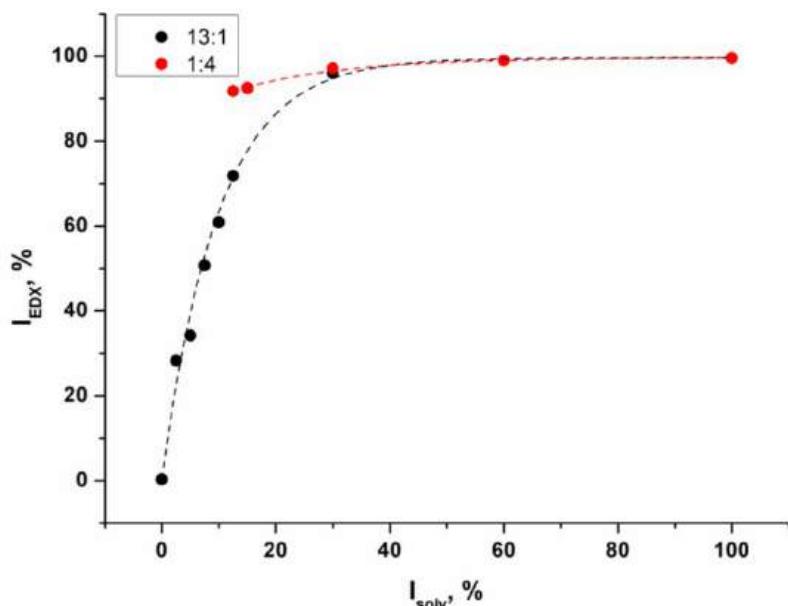


Рисунок 50. Зависимость доли иода в твердых растворах (I_{EDX}) от содержания иода в маточном растворе (I_{solv}) с различным соотношением $[\text{PyH}]^+ : \text{Bi}^{3+}$

Стоит обратить внимание, что кристаллы иодовисмутата пиридиния $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$, отобранные из образца p522.13, претерпевают обратимый фазовый переход $Pbcn$ (**106**) \rightarrow $P2_1/c$ (**107**) при охлаждении ниже 250К, подтверждая данные [155]. В то же время кристаллы твердого раствора $[\text{PyH}]\text{BiBr}_{0.60}\text{I}_{3.40}$ (**104**), отобранные из образца p522.11, при температуре 100К кристаллизуются в пр. гр. $Pbca$ с удвоенным параметром ячейки и становятся изоструктурными соединению **103**. При этом все высокотемпературные фазы p522.10-p522.14, включая выделенные из p522.12 кристаллы **105** с составом $[\text{PyH}][\text{BiBr}_{0.30}\text{I}_{3.70}]$, изоструктурны. Полиморф **106** имеет похожую упаковку, как и у низкотемпературной фазы $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ [155]. Короткие контакты I···I остаются в том же диапазоне (3.90 Å), что и в низкотемпературном полиморфе (3.82 – 3.97 Å). В структурах **104** и **105** сохраняется тенденция преимущественного заполнения мостиковых позиций галогенов, как это было отмечено для структур **100** и **101**. Однако из-за высокого содержания иода разница в заселенности мостиковых и терминальных положений атомами иода не столь существенная (79% vs. 91% для **104** и 90% vs. 96% для **105**).

На примере данной системы можно еще раз убедиться в высокой изменчивости структур гибридных галовисмутатов. Их кристаллическая упаковка напрямую зависит от эффективности межмолекулярных взаимодействий (см. раздел 3.2). Замещение атомов брома более объемными атомами иода приводит, как правило, к сдвигам молекул относительно друг друга, частично нарушая существующие межмолекулярные контакты. Однако этого может быть достаточно, чтобы произошла перестройка упаковки с образованием более выгодных межмолекулярных контактов. В связи с этим при сравнении полученных данных теми или иными методами анализа важно принимать во внимание любые факторы, которые могут привести к изменениям структуры. Так в работе [155] данные РФА светопоглощающей пленки $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ были сопоставлены с расчетной дифрактограммой этого вещества при более низкой температуре для доказательства нанесения этой фазы на подложку. Ввиду обнаруженного нами фазового перехода ($Pbcn$ \rightarrow $P2_1/c$) можно предположить, что идентификация $[\text{PyH}][\text{BiI}_4]$ в составе солнечного элемента и соотнесение рефлексов по данным РФА в этой работе были выполнены некорректно.

Дополнительные материалы по изучению твердых растворов галовисмутатов пиридиния можно найти в статье 15 из списка опубликованных работ по теме

диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.5.2.3. Твердые растворы галовисмутатов 4-пиколиния

В системе твердых растворов галовисмутатов пиридиния было замечено, что изменение соотношения катиона к висмуту в исходном растворе может приводить к образованию твердых растворов с различным составом. Для более детального изучения этого явления был рассмотрен ряд твердых растворов бромо-иодовисмутатов 4-пиколиния (Рисунок 51).

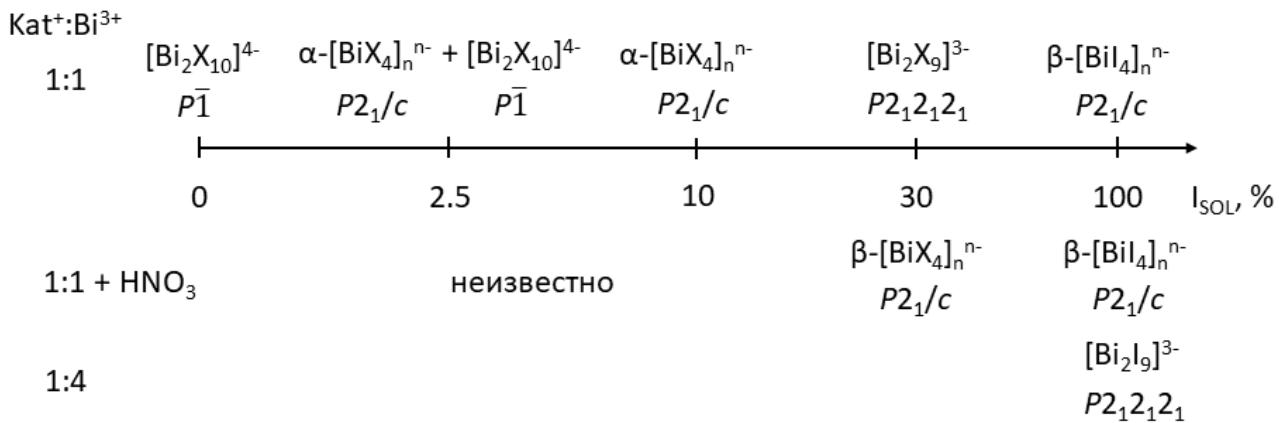


Рисунок 51. Схема образования твердых растворов галовисмутатов 4-пиколиния

При взаимодействии подкисленного раствора 4-пиколиния с раствором, содержащим нитрат висмута и бромид калия, был получен бромовисмутат 4-пиколиния [4-PiH]₄[Bi₂Br₁₀], описанный ранее [137]. Варьирование соотношения [4-PiH]⁺:Bi³⁺ не сопровождалось образованием других кристаллических фаз. Введение в исходный раствор небольшого количества иода (2.5 мол.% от общего исходного содержания галогенов в растворе, I_{SOL} = 2.5%) привело к образованию двух фаз α-[4-PiH]BiX₄ и [4-PiH]₄Bi₂X₁₀ с переменным составом Br/I. Полученный образец содержал кристаллы [4-PiH]₄Bi₂Br_{8.94}I_{1.04} (**125**, 96%) и [4-PiH]BiBr_{2.40}I_{1.60} (**124**, 4%) (Рисунок 52).

Варьирование соотношения [4-PiH]⁺: Bi³⁺ от 1:1 к 1:4 или 4:1 приводило к небольшим изменениям в соотношении продуктов **125** и **124** (97:3 и 86:14, соответственно). Увеличение I_{SOL} до 5% привело также к получению тех же двух фаз в соотношении 57:43. При этом удалось установить кристаллическую структуру [4-PiH]BiBr_{2.31}I_{1.69} (**126**). Дальнейшее увеличение иода вплоть до I_{SOL} = 22.5% привело к исчезновению фазы [4-

$\text{PiH}_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ и образованию однофазных продуктов со структурой α -[4-PiH] BiX_4 . Были установлены кристаллические структуры [4-PiH] $\text{BiBr}_{1.93}\text{I}_{2.07}$, [4-PiH] $\text{BiBr}_{1.32}\text{I}_{2.68}$ и [4-PiH] $\text{BiBr}_{0.67}\text{I}_{3.33}$ (**127-129**) для образцов с $I_{\text{SOL}} = 10\%$, 15% и 22.5%, соответственно.

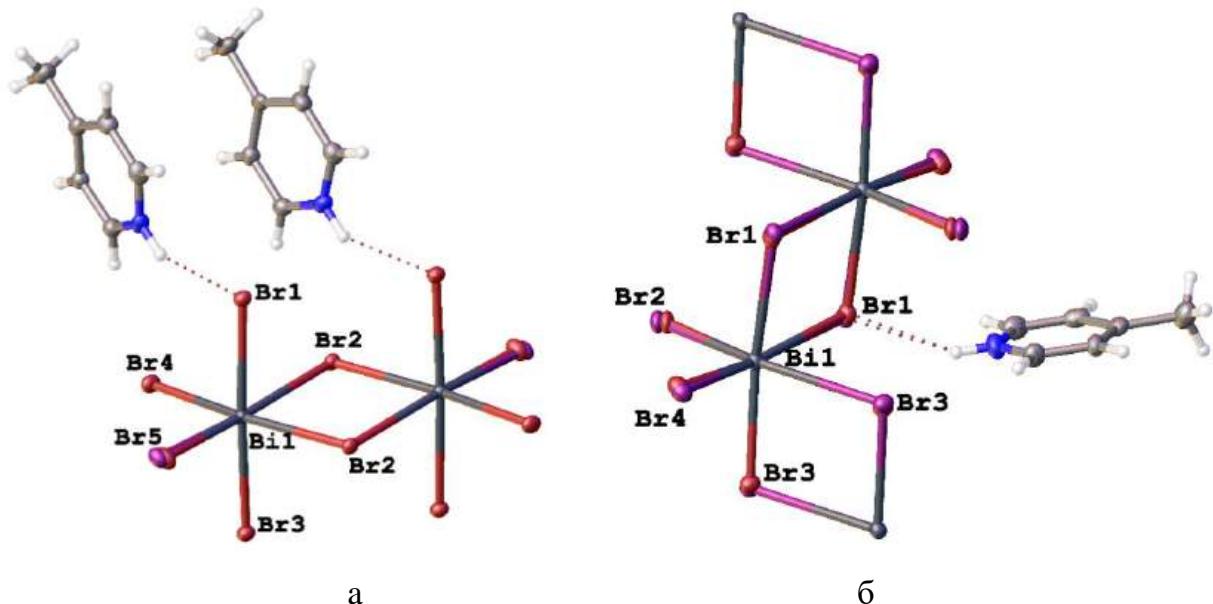


Рисунок 52. Фрагменты кристаллических структур **125** (а) и **124** (б)

Стоит отметить, что из капли раствора, полученного в системе с $I_{\text{SOL}} = 15\%$ после удаления кристаллов со структурой α -[4-PiH] BiX_4 и частичной сушки раствора, образовались монокристаллы со структурой $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ ($[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{Br}_{6.84}\text{I}_{3.16}$, **130**). Увеличение доли иода в исходном растворе до $I_{\text{SOL}} = 30\%$ и 80% привело к образованию фазы с составом $[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ вместо $[4\text{-PiH}]\text{BiX}_4$. Полученные образцы были плохо закристаллизованы, поэтому удалось установить только общий состав ($[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{1.09}\text{I}_{7.91}$ и $[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.12}\text{I}_{8.88}$, соответственно). Однако в случае высыхания раствора с $I_{\text{SOL}} = 30\%$ были получены отдельные кристаллы $[4\text{-PiH}]\text{BiBr}_{0.23}\text{I}_{3.77}$ (**131**) со структурой α -полиморфа.

Твердые растворы со структурой $[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ оказались неустойчивы в кислой среде. Добавление небольшого количества 1М HNO_3 приводило к перестройке структуры в фазу β -[4-PiH] BiX_4 . По данным EDX состав полученных твердых растворов был $[4\text{-PiH}]\text{BiBr}_{0.22}\text{I}_{3.78}$ ($I_{\text{SOL}} = 30\%$) и $[4\text{-PiH}]\text{BiBr}_{0.04}\text{I}_{3.96}$ ($I_{\text{SOL}} = 80\%$). Чистую фазу β -полиморфа иодовисмутата $[4\text{-PiH}]\text{BiI}_4$ (**132**) удалось получить реакцией $[4\text{-PiH}]^+ : \text{Bi}^{3+}$ в соотношении 1:1 (Рисунок 53а). Увеличение соотношения реагентов до 4:1 привело к образованию однофазного иодовисмутата $[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (**133**) (Рисунок 53б).

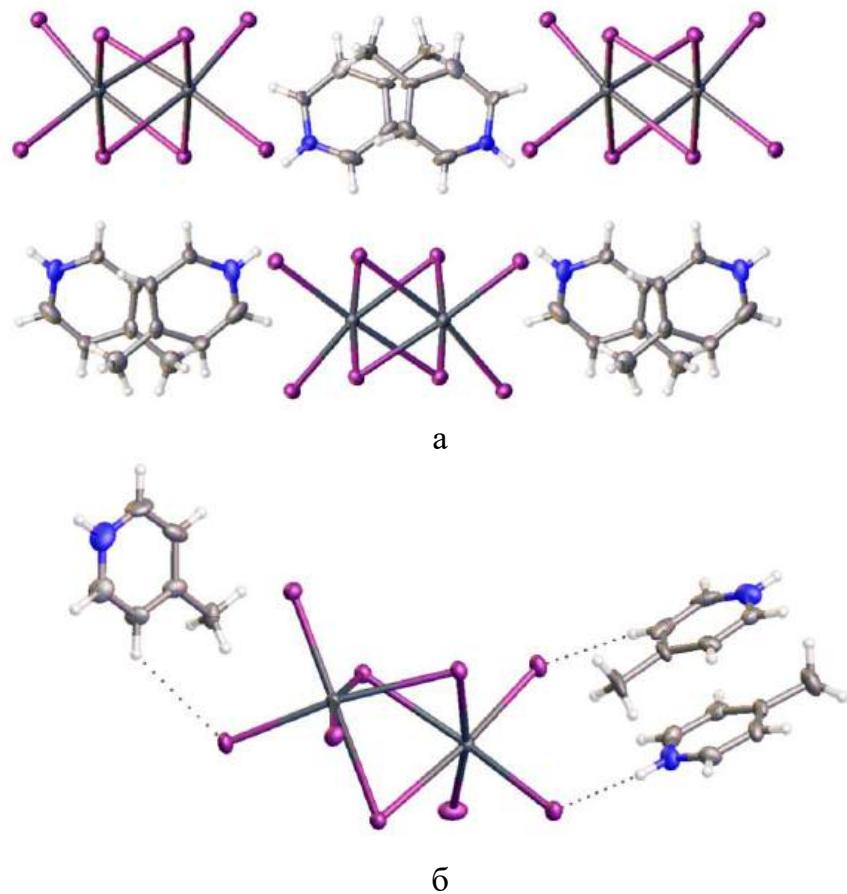


Рисунок 53. Фрагменты кристаллических структур **132** (а) и **133** (б)

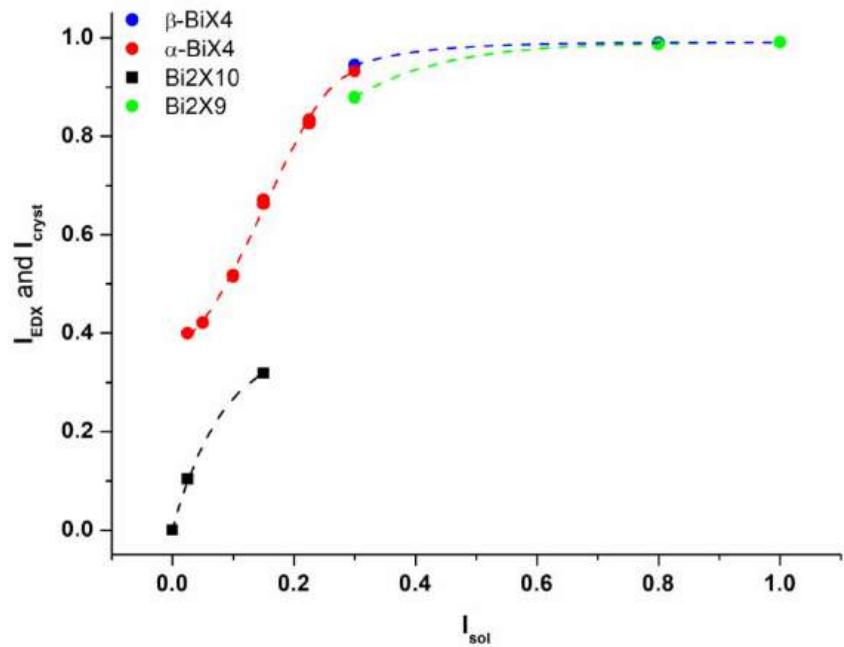


Рисунок 54. Зависимость доли иода в твердых растворах (I_{EDX} – круглые точки и I_{cryst} – квадратные точки) от содержания иода в исходном растворе (I_{sol}). Соотношение концентраций $[4\text{-PiH}^+]:\text{Bi}^{3+} = 1:1$

Таким образом, при низком содержании иода в исходном растворе ($I_{\text{SOL}} < 30\%$) образуются твердые растворы со структурой $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ и $\alpha\text{-}[4\text{-PiH}]\text{BiX}_4$. По данным EDX содержание иода (I_{EDX}) в первом случае не превышает 40%, а во втором находится в диапазоне 40-94% (Рисунок 54). При более высоком содержании иода в исходном растворе наблюдается образование $[4\text{-PiH}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($I_{\text{EDX}} > 87\%$) и $\beta\text{-}[4\text{-PiH}]\text{BiX}_4$ ($I_{\text{EDX}} > 94\%$). Изменение соотношения концентраций $[4\text{-PiH}]^+:\text{Bi}^{3+}$, повышение кислотности раствора, длительное выдерживание осадка в растворе и высушивание этого раствора влияют на соотношение конечных продуктов реакции.

Объем элементарной ячейки в твердом растворе со структурой $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ линейно увеличивается с ростом доли иода и подчиняется закону Вегарда. В то же время параметры элементарной ячейки a , b и c имеют небольшие разнонаправленные отклонения от закона Вегарда. В частности, при переходе от чистого бромида висмута к твердому раствору с содержанием иода 10% параметры a и b увеличиваются, а параметр c наоборот уменьшается. Различия в изменениях параметров в первую очередь обусловлены неравномерным заполнением позиций галогенов атомами иода (Рисунок 55а). В результате изменяется ячейка, достигая наиболее энергетически выгодной упаковки для твердого раствора. В этом случае некоторые позиции галогенов в кристалле заполняются атомами иода гораздо быстрее, чем другие.

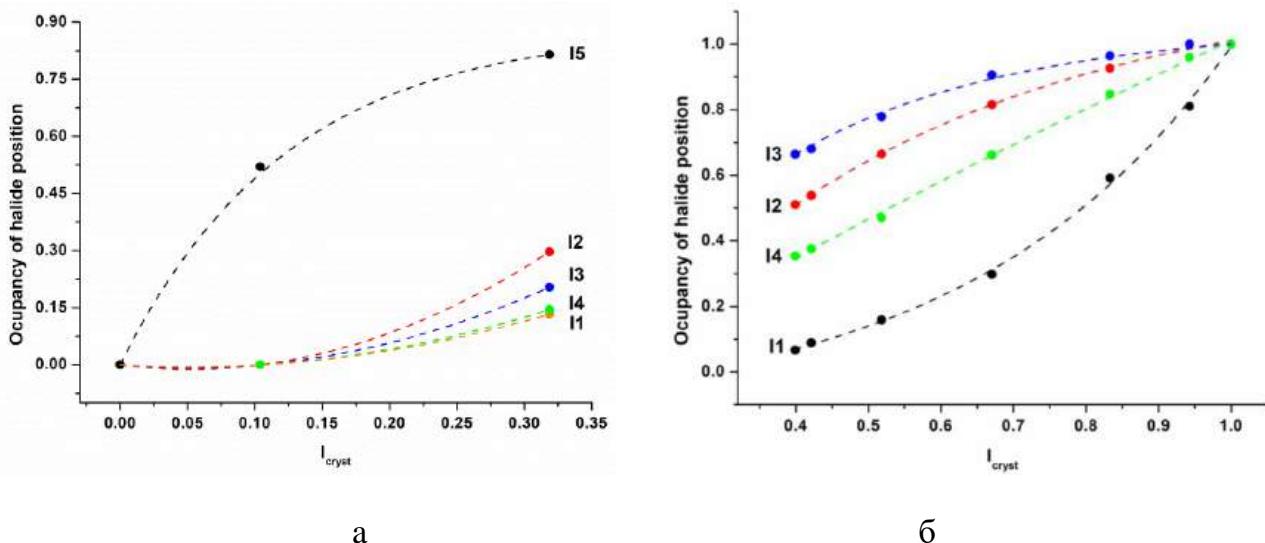


Рисунок 55. Замещение атомов галогенов атомами иода в кристаллической структуре $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ (а) и $\alpha\text{-}[4\text{-PiH}]\text{BiX}_4$ (б)

Для проверки предположения, что существует взаимосвязь между селективным замещением галогенов в твердых растворах со структурой $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ и энталпией процесса замещения, были проведены квантово-химические расчеты модельных соединений **C1-C5** со структурой $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2$, где один из независимых атомов галогена иода, а остальные бромы. Полученные модельные соединения были оптимизированы с уточнением координат атомов, параметров и объема ячейки (Таблица 30).

Таблица 30. Результаты оптимизации модельных соединений $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2$.

Модель	№ X поз.	E, эВ	E, ккал/моль	ΔE, ккал/моль	V, Å ³
C1	X2	-410.872	-9455.74	0.00	939
C2	X5	-410.726	-9452.37	3.37	935
C3	X4	-407.318	-9373.94	81.80	999
C4	X1	-407.682	-9382.32	73.42	1000
C5	X3	-407.629	-9381.09	74.65	1001

Согласно результатам расчета, наиболее энергетически выгодные и плотные упаковки образуются при замене Br/I в положениях X2 и X5 ($ΔE(X5\text{--}X2) \approx 3$ ккал/моль). Замена Br/I в положениях X1, X3 и X4 гораздо менее выгодна ($ΔE = 73\text{--}82$ ккал/моль). Полученные данных хорошо согласуются с экспериментом (Рисунок 55а). Можно видеть, что в случае структур $[4\text{-PiH}]_4\text{Bi}_2\text{X}_{10}$ действительно наблюдается преимущественное заполнение позиций X2 и X5. В частности, в структуре **130** позиции X2 и X5 заполнены на 30% и 82%, соответственно, в то время как позиции X1, X3 и X4 значительно менее обогащены атомами иода (13-20%). К сожалению, мы не можем предложить простые правила для определения порядка заполнения позиций в структуре. Однако анализ заполнения позиций в этих и других известных твердых растворов показал, что в большинстве случаев легче всего идет замещение атомов галогена, которые не образуют межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 16 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

Таким образом, при изменении соотношения галогенов в структуре гибридных галовисмутатов могут проходить многочисленные фазовые переходы и даже образование

соединений с разным составом. С другой стороны, в некоторых системах твердые растворы могут быть однофазными и даже частично или полностью подчиняться закону Вегарда. При этом зависимость изменения оптических свойств твердых растворов меняется более-менее одинаково – при появлении в составе соединения более тяжелого галогена происходит резкое уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. При дальнейшем увеличении доли более тяжелого атома галогена E_g изменяется незначительно, и формально для таких твердых растворов выполняется закон Вегарда. Несмотря на общий тренд изменения значений E_g в серии твердых растворов, точный график зависимости значений E_g от состава твердого раствора остается индивидуальным и в каждом отдельном случае его необходимо получать экспериментально. Тем не менее из результатов работы следует, что твердые растворы гибридных галовисмутатов могут быть использованы для «тонкой настройки» оптических свойств галовисмутатов.

3.5.3. Твердые растворы с переменным составом органических катионов

Помимо твердых растворов галовисмутатов с переменным составом галогенов нами также были обнаружены твердые растворы с переменным составом органических катионов. Ранее такие твердые растворы галовисмутатов не были изучены. Иодовисмутаты четырех изомерных катионов метилпиридиния ($[N\text{-MePy}]^+$, $[2\text{-Pi}]^+$, $[3\text{-Pi}]^+$ и $[4\text{-Pi}]^+$) схожи по составу и образованы одним и тем же полимерным анионом $[BiI_4]_{n^{n^-}}$. Оказалось, что, даже несмотря на структурные отличия этих соединений, они способны образовывать твердые растворы по катиону.

3.5.3.1. Твердые растворы $[2\text{-PiH}][BiI_4] - [N\text{-MePy}][BiI_4]$

Известно, что иодовисмутаты $[2\text{-PiH}][BiI_4]$ (140) и $[N\text{-MePy}][BiI_4]$ [155] кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$. Используя различные соотношения $[N\text{-MePy}]^+$ и $[2\text{-Pi}]^+$ в растворе удалось выделить пять твердых растворов с переменным составом по органическому катиону (Таблица 31). Детали уточнения дифрактограмм порошков p531.1-p531.7 описаны разделе 2.2.2. Содержание $[N\text{-MePy}]^+$ и $[2\text{-Pi}]^+$ в конечном продукте было определено по данным 1H ЯМР. Отметим, что РФА, выделенного нами из подкисленного водного раствора иодовисмутата N-метилпиридиния (фаза А), не удалось описать известной кристаллической структурой. В

связи с этим были предприняты попытки перекристаллизовать непригодный для РСА порошок. Кристаллы, пригодные для РСА, удалось вырастить только из спиртового раствора в узкой ампуле. Выделенное соединение оказалось полиморфом (β -полиморф, пр. гр. *Cc*, **141**) уже известного иодовисмутата $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$ (α -полиморф, пр. гр. *P2₁/c*). Однако рентгенограмму порошка (фаза А) не удалось описать ни одним из полиморфов, ни их смесью.

Таблица 31. Серия твердых растворов $[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$ и $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$.

Раствор $\omega(\text{2-PiH})$, %	Порошок				Монокристалл	
	№	$\omega(\text{2-PiH})$, %	Структурный тип	E_g , эВ	Соединение	Структурный тип
0	p531.1	0	А	2.07	-	-
25	p531.2	3	А	2.07	-	-
50	p531.3	8	А	2.07	-	-
75	p531.4	23	α - $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$	2.07	$[\text{N-MePy}]_{0.74}[\text{2-PiH}]_{0.26}[\text{BiI}_4]$, 142	α - $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$
82	p531.5	40	α - $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$	2.06	-	-
90	p531.6	64	$[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.02	$[\text{N-MePy}]_{0.27}[\text{2-PiH}]_{0.63}[\text{BiI}_4]$, 143	α - $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$
100	p531.7	100	$[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.04	$[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$, 140	$[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$

Как можно видеть из Таблицы 31 при концентрациях $[\text{2-PiH}]^+$ в водном растворе до 50% дифрактограмма выделенных твердых растворов соответствует неидентифицированной фазе А. При этом, согласно данным ЯМР, доля $[\text{2-PiH}]^+$ в соответствующих твердых растворах составляет не более 8%. Следов присутствия других фаз, в том числе $[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$, не наблюдается, что говорит об образовании твердых растворов, а не смеси. Дальнейшее увеличение концентрациях $[\text{2-PiH}]^+$ в водном растворе до 82% приводит к образованию твердых растворов со структурой α -полиморфа $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$. Порошок p531.4 содержал монокристаллы, которые удалось структурно охарактеризовать с помощью РСА. Иодовисмутат $[\text{N-MePy}]_{0.74}[\text{2-PiH}]_{0.26}[\text{BiI}_4]$ (**142**) кристаллизуется в пр. гр. *P2₁/c*. При концентрациях $[\text{2-PiH}]^+$ в водном растворе выше 90% происходит образование твердых растворов со структурой $[\text{2-PiH}][\text{BiI}_4]$. Однако в образце p531.6 удалось найти единичные кристаллы $[\text{N-MePy}]_{0.27}[\text{2-PiH}]_{0.63}[\text{BiI}_4]$ (**143**) со структурой α -полиморфа $[\text{N-MePy}][\text{BiI}_4]$.

Стоит заметить, что в отличие от твердых растворов галовисмутатов с переменным составом галогенов в данном ряду твердых растворов объем кристаллической ячейки

практически не меняется. Такая особенность связана с тем, что размер катионов $[N\text{-MePy}]^+$ и $[2\text{-PiH}]^+$ практически одинаковый. Ширина запрещенной зоны в данном ряду твердых растворов меняется только в точке перехода структурного типа α - $[N\text{-MePy}][\text{BiI}_4]$ в $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$. В то же время изменение соотношения катионов в пределах одного структурного типа практически не сказывается на значениях E_g (в пределах погрешности ± 0.01 эВ).

3.5.3.2. Твердые растворы $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4] - [3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$

Кристаллы иодовисмутата 3-пиколиния были получены из спиртового раствора аналогично кристаллам β -полиморфа $[N\text{-MePy}][\text{BiI}_4]$. Кристаллическая упаковка полученного $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (144) подобна β -полиморфу $[N\text{-MePy}][\text{BiI}_4]$, несмотря на более высокую симметрию ячейки (пр. гр. $C2/c$). При этом структуры $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ и $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, обладая разными кристаллическими решетками, способны образовывать твердые растворы с переменным составом по катиону (Таблица 32). Детали уточнения дифрактограмм порошков p532.1-p532.7 описаны в разделе 2.2.2. Содержание $[2\text{-PiH}]^+$ и $[3\text{-PiH}]^+$ в конечном продукте было определено по данным ^1H ЯМР.

Таблица 32. Серия твердых растворов $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ и $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$.

Раствор $\omega(2\text{-PiH})$, %	Порошок				Монокристалл	
	№	$\omega(2\text{-PiH})$, %	Структурный тип	E_g , эВ	Соединение	Структурный тип
0	p532.1	0	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, 144	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$
25	p532.2	8	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	-	-
50	p532.3	25	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	-	-
75	p532.4	56	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	-	-
82	p532.5	70	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	-	-
90	p532.6	81	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	-	-
100	p532.7	100	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.04	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, 140	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$

Как видно из Таблицы 32 все полученные твердые растворы p532.2-p532.6 соответствуют структурному типу $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$. В отличие от серии твердых растворов $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4] - [N\text{-MePy}][\text{BiI}_4]$ в данном ряду образование достаточно крупных кристаллов для проведения РСА не происходило. Изменение соотношения $[2\text{-PiH}]^+$ и $[3\text{-PiH}]^+$ в составе твердого раствора не приводит к изменению значений E_g .

3.5.3.3. Смешанные галовисмутаты $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ – $[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$

Иодовисмутат $[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (**132**), как и $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (**140**), кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$, однако угол моноклинности у них значительно отличается (93.9° и 107.7°). Несмотря на очень схожую структуру и состав обоих соединений, образование смешанных галовисмутатов происходит только в узком диапазоне и с образованием смеси фаз (Таблица 33). Детали уточнения дифрактограмм порошков p533.1-p533.7 описаны в разделе 2.2.2. Содержание $[2\text{-PiH}]^+$ и $[4\text{-PiH}]^+$ в конечном продукте было определено по данным ^1H ЯМР.

Таблица 33. Смешанные галовисмутаты $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ и $[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$.

Раствор $\omega(2\text{-PiH})$, %	Порошок				Монокристалл	
	№	$\omega(2\text{-PiH})$, %	Структурный тип	E_g , эВ	Соединение	Структурный тип
0	p533.1	0	$[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.05	$[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, 132	$[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$
25	p533.2	0	$[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.03	-	-
50	p533.3	4	$[4\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.01	-	-
75	p533.4	63	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ - 28% + $[4\text{-PiH}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (72%)	2.07	$[4\text{-PiH}]_{0.34}[2\text{-PiH}]_{0.66}[\text{BiI}_4]$, 145	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$
82	p533.5	72	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (77%) + $[4\text{-PiH}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (23%)	2.06	-	-
90	p533.6	89	$[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (26%) + $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ (74%)	2.02	-	-
100	p533.7	100	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$	2.04	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, 140	$[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$

Как видно из Таблицы 33 при концентрации катионов $[2\text{-PiH}]^+$ в водном растворе до 50% образование твердых растворов не происходит. Несмотря на то, что по данным ЯМР содержание $[2\text{-PiH}]^+$ в образце p533.3 составляет 4%, нельзя на основе данных РФА однозначно утверждать, что образовался твердый раствор или смесь соединений. В случае образцов p533.4 и p533.5 полученный порошок образован двумя фазами со структурой $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ и со структурой $[4\text{-PiH}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. В образце p533.4 удалось выбрать кристаллы, пригодные для РСА. Структура выбранного кристалла соответствует структурному типу $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ ($[4\text{-PiH}]_{0.34}[2\text{-PiH}]_{0.66}[\text{BiI}_4]$, **145**). Исходя из состава порошка p533.4 и состава отдельного кристалла **145**, можно предположить, что вторая фаза со структурным типом $[4\text{-PiH}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ также образована двумя катионами. К сожалению, выделить в чистом виде эту фазу не удалось. При дальнейшем увеличении

доли $[2\text{-PiH}]^+$ до 90% наблюдалась замена фазы со структурным типом $[4\text{-PiH}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ на $[2\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$, при этом кристаллическая фаза со структурным типом $[3\text{-PiH}][\text{BiI}_4]$ сохранялась. К сожалению, в данном случае не удалось достоверно определить, образуются твердые растворы или смесь индивидуальных соединений.

Таким образом, образование твердых растворов гибридных галовисмутатов с переменным составом органического катиона очень разнообразно и непредсказуемо. Значение E_g в таких системах практически не зависит от соотношения катионов в твердом растворе и определяется в первую очередь структурным типом соединения. В то же время варьирование соотношение катионов в галовисмутате может быть использовано для инициирования фазового перехода.

3.6. Сольваты гибридных галовисмутатов

Наиболее распространенным способом получения тонких пленок галовисмутатов является жидкофазное нанесение на подложку (см. раздел 1.4.2). При этом необходимо, чтобы полученная пленка имела ту же структуру и состав, что и исходный галовисмутат, который был использован для растворения. Однако галовисмутаты имеют склонность к образованию сольватов, особенно с молекулами воды, ДМСО и ДМФА. Разложение сольватов при нагревании может приводить к образованию совершенно других кристаллических структур, чем у исходного соединения. В литературе данная проблема на момент написания диссертации оставалась практически не изученной. В связи с этим на примере галовисмутатов дипиридиноксилола и метилвиологена нами были изучены принципы образования сольватов, их полиморфизм и продукты, полученные в результате удаления молекул растворителя при нагревании. Выбор галовисмутатов дипиридиноксилола и метилвиологена в первую очередь связан с низкими значениями ширины запрещенной зоны соединений **76** и $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (1.8 и 1.6 эВ, соответственно). Полученные данные по сольватам этих соединений могут быть использованы для получения светопоглощающих тонких пленок на их основе.

3.6.1. Галовисмутаты дипиридиноксилола

При изучении твердых растворов гибридных галовисмутатов дипиридиноксилола (см. раздел 3.5.1) было обнаружено, что данные соединения склонны к образованию сольватов.

Поэтому данная система была выбрана для изучения сольватов галовисмутатов с наиболее часто используемыми для нанесения тонких пленок растворителями: ДМСО и ДМФА.

3.6.1.1. Получение галогенсмутатов дипиридиноксилола из растворов ДМСО

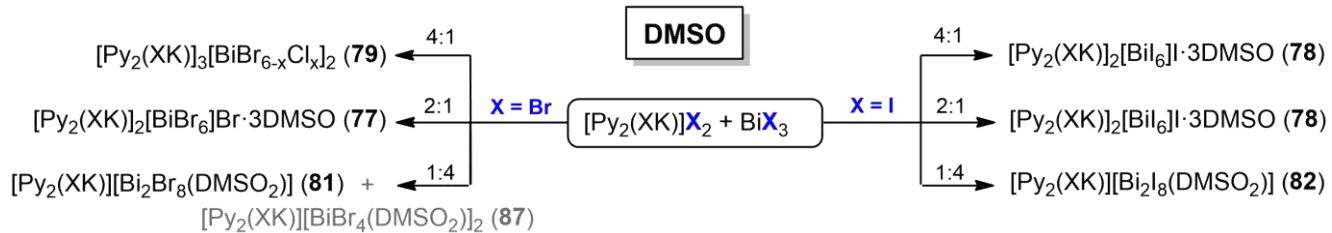


Рисунок 56. Схема получения сольватов **77-79**, **81** и **82** из растворов ДМСО

Для получения сольватов бромо- и иодовисмутатов дипиридиноксилола варьировали соотношение органического катиона к Bi^{3+} от 4:1 до 1:4 (Рисунок 56). Из растворов $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$ с BiBr_3 и $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ с BiI_3 с мольным соотношением 2:1 в ДМСО были выделены кристаллы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot 3\text{DMSO}$ (77) и $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiI}_6]\text{I}\cdot 3\text{DMSO}$ (78), соответственно. Соединения 77 и 78 являются изоструктурными и кристаллизуются в пр. гр. $C2/m$ (Рисунок 57). Структура 77 образована катионами $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$, анионами $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и Br^- , а также сольватированными молекулами DMSO. Оба аниона занимают позиции 2/ m . Две независимые молекулы растворителя разупорядочены. Катионы участвуют в слабом π-стекинг взаимодействии друг с другом (расстояния C···C превышают 3.7 Å). Кратчайшее расстояние между атомами Br анионов $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и Br^- составляет 4.840 Å. Аналогичное расстояние между атомами иода в структуре 78 составляет 4.860 Å.

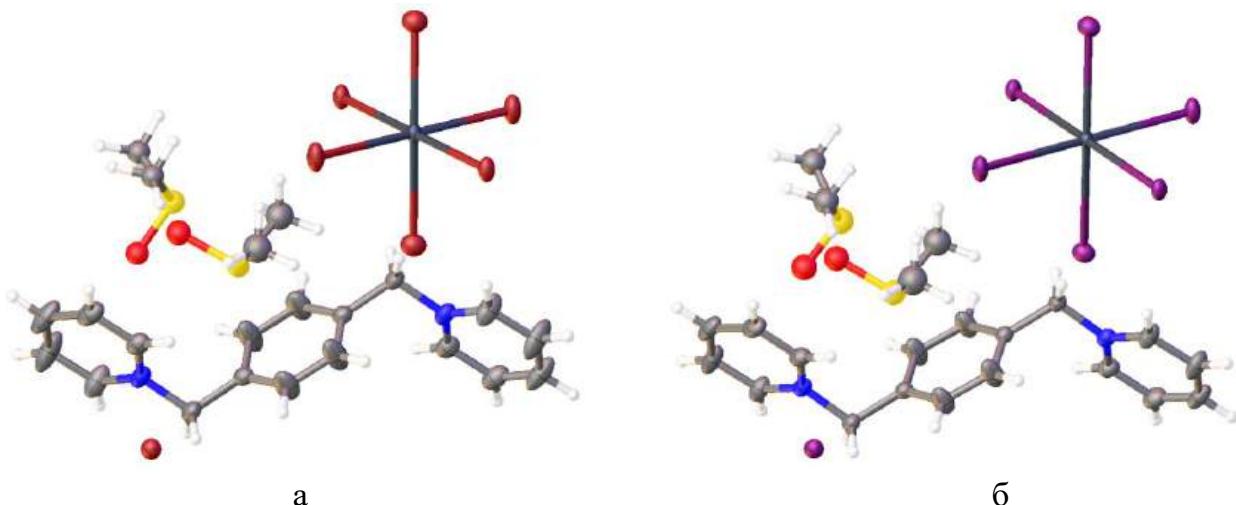


Рисунок 57. Фрагменты кристаллических структур 77 (а) и 78 (б)

При мольном соотношением 4:1 в исходном растворе и использовании хлорида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Cl}_2$ вместо бромида наблюдалось образование кристаллов смешанного хлоробромовисмутата $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_{4.24}\text{Cl}_{1.76}]_2$ (79). Данное соединение кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (Рисунок 20). В структуре 79 присутствуют четыре кристаллографически независимых катиона $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$ и три независимых аниона $[\text{BiBr}_x\text{Cl}_{6-x}]^{3-}$. Два катиона и один анион занимают общие позиции, остальные структурные единицы – частные. Катионы образуют цепь, связанную за счет π -стекинг взаимодействий (3.4 Å и 3.5 Å). Все 12 независимых позиций атомов галогена смешанные, заселенность галогенных позиций атомами хлора имеет широкий разброс и лежит в диапазоне 12-59%. По данным EDX соотношение галогенов в порошке (26.8% Cl и 73.2% Br) близко к составу выбранного кристалла (29.2% Cl и 70.8% Br). Было установлено, что воздействие рентгеновского или ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм на соединение 79 при комнатной температуре сопровождается необратимым фазовым переходом с образованием полиморфа 80 (подробнее см. раздел 3.1.3).

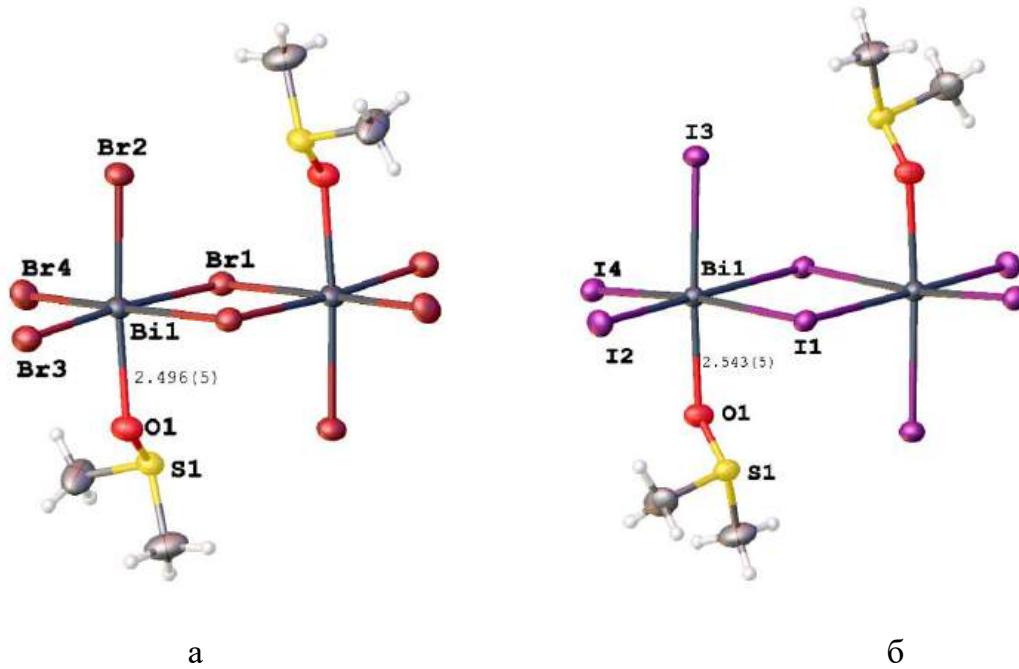


Рисунок 58. Анионы $[\text{Bi}_2\text{X}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$ в структурах 81 (а) и 82 (б)

Мольный избыток висмута по отношению к катиону в исходном растворе (1:4) приводит к образованию изоструктурных фаз $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{Bi}_2\text{Br}_8(\text{DMSO})_2]$ (81) и $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]$ (82). Оба соединения кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/n$ (Рисунок 58), молекулы ДМСО координированы на атом висмута. Атом кислорода ДМСО

находится в *cis*-положении к мостиковым атомам галогена. Посредством одного кристаллографически независимого контакта $X(1)\cdots X(2)$ ($3/2-x$, $y-1/2$, $1/2-z$) 4.017 и 3.919 Å в структуре **81** и **82**, соответственно, анионы объединяются в 2D-слои. Анионы $[Bi_2I_8(DMSO)_2]^{2-}$ ранее были обнаружены в 8 кристаллических структурах (AZUBEE [100], GELGOV [101], KELMIZ [103], QINCIC [105], TUZBEW, TUZBIA, TUZBOG и VALLEB [107]). В то же время анион $[Bi_2Br_8(DMSO)_2]^{2-}$ был получен впервые.

Помимо стабильной фазы **81** в одном из экспериментов наблюдали образование метастабильной фазы $[Py_2(XK)][BiBr_4(DMSO)_2]_2$ (**87**) с впервые обнаруженным анионом $[BiBr_4(DMSO)_2]^-$. Данное соединение кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ (Рисунок 59).

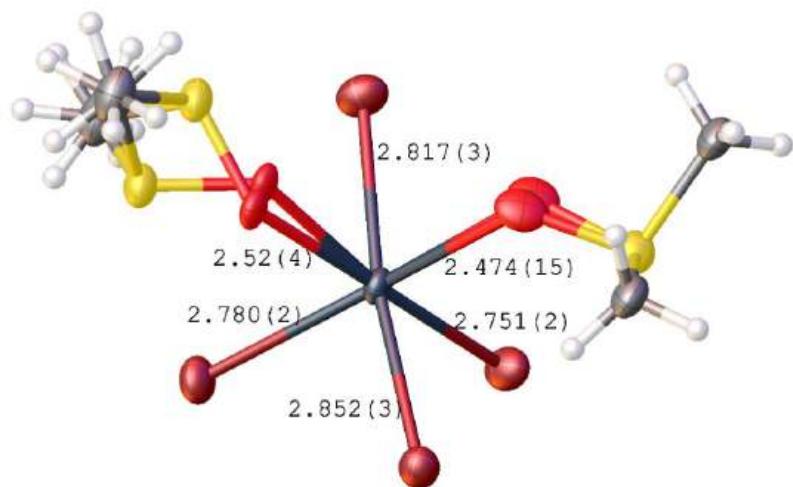


Рисунок 59. Анион $[BiBr_4(DMSO)_2]^-$ в структуре **87**

Молекула катиона $[Py_2(XK)]^{2+}$ лежит на центре инверсии. Две молекулы ДМСО координированы атомом висмута в *cis*-положении друг к другу. Расстояния Bi–O составляют 2.49 Å и 2.50 Å, а Bi–Br находятся в диапазоне 2.75–2.85 Å. В Кембриджской базе структурных данных (КБСД, май 2022) отсутствуют данные о структурном типе $[BiX_4(solv)_2]^-$ ($X = Cl, Br, I$; solv = молекулы растворителя) [64]. На данный момент известно всего две структуры с двумя координированными молекулами ДМСО (растворителя) на один атом висмута (PURKUI [96] и YIPZIG [108]). Помимо этого, существуют соединения висмута, в которых последний координирует по две молекулы тетрагидрофурана (TEMVIQ [196]), бензола (LAHJAF [197]), ксилола и других, однако в этих случаях атом Bi обладает другими координационными числами.

3.6.1.2. Получение галогенисмутатов дипиридиноксилола из растворов ДМФА

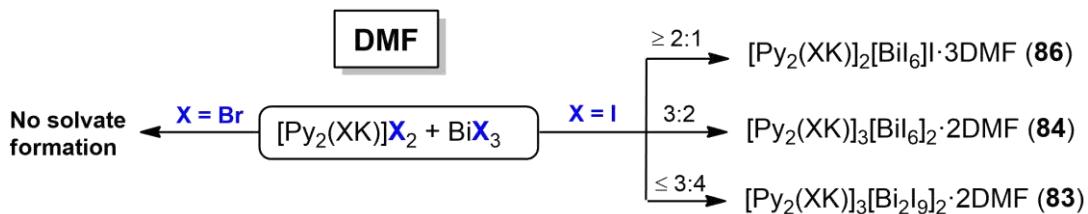


Рисунок 60. Схема получения сольватов **83**, **84** и **86** из растворов ДМФА

Похожие синтезы были проведены в ДМФА (Рисунок 60). Перекристаллизация ранее полученного $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (76) из ДМФА привела к выпадению трех фаз (в скобках указаны мольные соотношения $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$ к Bi^{3+}): $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (83) (3:4, красные кристаллы), $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (84) (3:2, оранжевые кристаллы, моноклинный полиморф) и $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2 \cdot 2\text{DMF}$ (85) (3:2, оранжевые кристаллы, ромбический полиморф). Соединение **83** в чистом виде удалось получить при взаимодействии $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ с BiI_3 в мольном соотношении 3:4. Данное соединение стабильно образуется в диапазоне мольных соотношений от 2:3 до 1:4 и кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (Рисунок 61). В структуре **83** одна кристаллографически независимая молекула катиона $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$ лежит на центре инверсии и образует цепь за счет π -стекинг взаимодействий (3.4 Å), вторая находится в общей позиции. Анион $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ и сольватная молекула ДМФА находятся в общей позиции. Анион образует димер за счет слабых $\text{I} \cdots \text{I}$ контактов (3.9820 (5) Å).

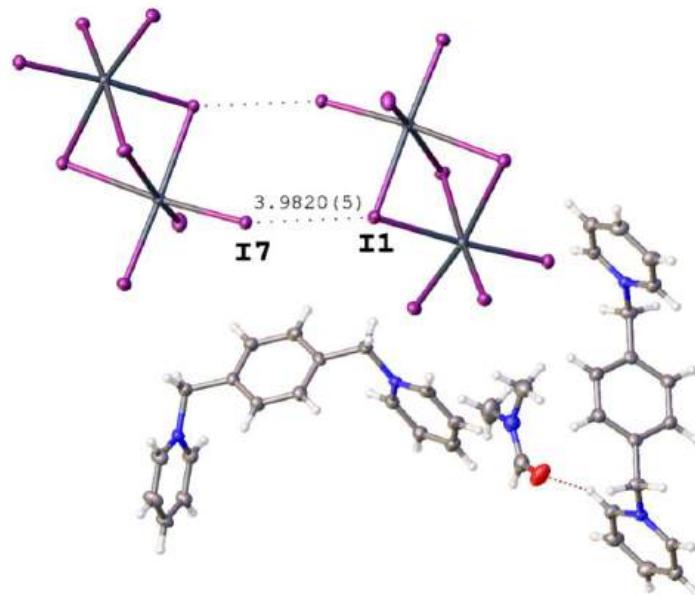


Рисунок 61. Фрагмент кристаллической структуры **83**

Фаза **84** образуется только в качестве минорного продукта при взаимодействии $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ с BiI_3 в мольном соотношении 3:2. Кристаллы **84** были выделены механически из смеси. В **84**, как и в структуре **83**, один кристаллографически независимый катион $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$ лежит на центре инверсии, второй находится в общей позиции. Молекула растворителя разупорядочена по двум позициям. Соединения **84** и **85** являются полиморфами, при этом образование отдельных кристаллов фазы **85** происходит только при полном высыхании раствора. В полиморфе **85** все структурные единицы – шесть кристаллографически независимых катионов, четыре аниона и четыре сольватные молекулы ДМФА, расположены в общих позициях.

При увеличении доли катиона в растворе (от 2:1 до 4:1) наблюдается также образование новой фазы $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{BiI}_6]\text{I}\cdot\text{DMF}$ (**86**). Данное соединение изоструктурно **77** и **78**. Оно кристаллизуется в пр. гр. $C2/m$. В структуре присутствует две независимые молекулы растворителя. Катион $[\text{Py}_2(\text{XK})]^{2+}$ разупорядочен, лежит на центре инверсии и образует π -стекинг взаимодействия (3.35 Å). Анионы $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и I^- лежат на оси 2 и плоскости m . Анионы изолированы друг от друга и не образуют контактов $\text{I}\cdots\text{I}$.

3.6.1.3. Получение галовисмутатов дипиридиноксилола из водных растворов

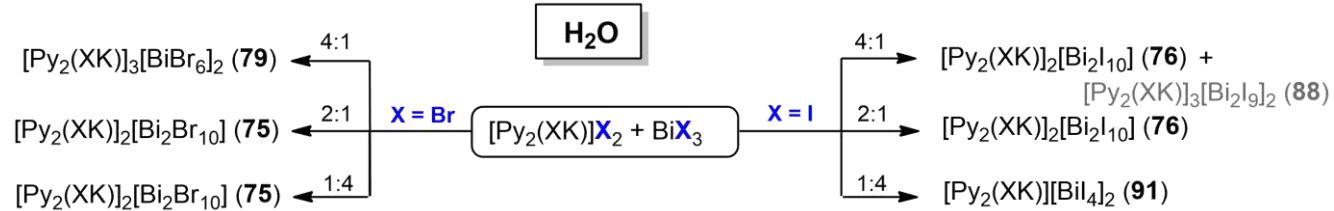


Рисунок 62. Схема получения соединений **75**, **76**, **79**, **88** и **91** из водных растворов

Несмотря на высокую склонность галовисмутатов дипиридиноксилола образовывать сольваты с молекулами ДМСО и ДМФА, проведение синтезов в водных растворах не сопровождается образованием водных сольватов (Рисунок 62). Взаимодействие $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ с BiI_3 при мольном соотношении 1:1 приводит к получению соединения $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (**76**). При увеличении мольной доли катиона в растворе образуется то же вещество, однако продукт содержит следовые количества фазы **89**, которая также получается при десольватации соединений **78** и **86** (см. раздел 3.6.3). При мольном соотношении 1:4 образуется новая фаза $[\text{Py}_2(\text{XK})][\text{BiI}_4]_2$ (**91**), которая также образуется при десольватации **82**. При реакции $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{Br}_2$ с BiBr_3 при мольном соотношении 4:1

наблюдается образование соединения $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiBr}_6]_2$ (79), которое также образуется из раствора ДМСО (см. выше). При мольных соотношениях от 1:1 до 1:4 из растворов выделяется $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (76).

Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 17 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.6.2. Галовисмутаты метилвиологена

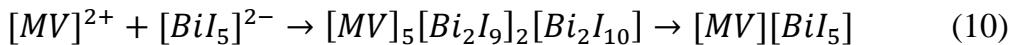
Одними из самых перспективных галовисмутатов с точки зрения светопоглощающих и люминесцентных свойств являются иодовисмутат метилвиологена $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ и аналогичный ему по составу бромовисмутат $[\text{MV}][\text{BiBr}_5]$ (см. раздел 3.4.3). Однако методы их получения и возможные прекурсоры для создания тонких пленок на основе иодовисмутата метилвиологена до сих пор практически не были изучены. В связи с этим нами было проведено исследование, направленное на изучения условий синтеза $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ и $[\text{MV}][\text{BiBr}_5]$, а также получение их сольватов, пригодных для дальнейшего получения тонких пленок на оксидных подложках.

3.6.2.1. Получение галовисмутатов метилвиологена из водных растворов

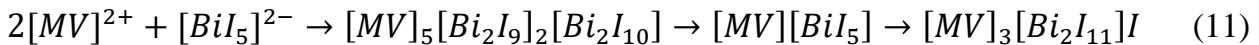
Взаимодействие водного раствора $[\text{MV}]I_2$ с водным раствором иодида калия и нитрата висмута (мольное соотношение $[\text{MV}]I_2:\text{Bi}^{3+} = 1:2$) приводит к мгновенному образованию красного осадка А, ранее описанного соединения $[\text{MV}]_5[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ [198]. Выдерживание осадка в маточном растворе в течение суток не приводит к изменению фазового состава продукта.



При увеличении доли метилвиологена в растворе (мольное соотношение $[\text{MV}]I_2:\text{Bi}^{3+} = 1:1$) также наблюдали мгновенное образование $[\text{MV}]_5[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$. Однако выдерживание осадка в маточном растворе в течение нескольких минут приводит к изменению цвета осадка с красного на черный. Полученное соединение соответствовало ранее описанной фазе $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ [138]. Дальнейшее выдерживание осадка не приводит к изменению фазового состава.



Увеличение доли метилвиологена в растворе до мольного соотношения $[MV]I_2:Bi^{3+} = 2:1$ также приводит к последовательному выпадению $[MV]_5[Bi_2I_9]_2[Bi_2I_{10}]$ и $[MV][BiI_5]$. Однако спустя 10 минут после выпадения $[MV][BiI_5]$ наблюдается образование новой фазы $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ (33), сопровождающееся изменением окраски осадка с черного на бордовый.



Кристаллы соединения 33 удалось получить при выдерживании водного раствора $[MV]I_2$ и $Bi(NO_3)_3$ с избытком KI в гидротермальных условиях. Кристаллическая структура полученного соединения образована катионами $[MV]^{2+}$, анионами $[Bi_2I_{11}]^{5-}$ и I^- . В структуре присутствуют по два кристаллографически независимых аниона (оба I^- разупорядочены по двум позициям) и шесть независимых катионов. Посредством коротких контактов $I(7)\cdots I(13')$ 3.730 Å образуются ассоциаты $[Bi_2I_{11}]_2^{10-}$. Контакты $I(2)\cdots I(18)$ 3.925 Å связывают анионы в 1D-цепи. Анион $[Bi_2I_{11}]^{5-}$ был получен впервые.

Аналогичные эксперименты были проведены и для бромовисмутатов метилвиологена. При соотношении $[MV]Br_2:Bi^{3+} = 1:4$ наблюдалось образование $[MV][BiBr_5]$ с небольшой примесью новой фазы $[MV]_3[BiBr_6]_2\cdot 2H_2O$ (35, < 3%), изоструктурной ранее описанному хлоровисмутату $[MV]_3[BiCl_6]_2\cdot 2H_2O$. Структура 35 представлена кристаллографически независимыми катионами $[MV]^{2+}$ и двумя анионами $[BiBr_6]^{3-}$ с кристаллографической симметрией $\bar{1}$. Кратчайший контакт $Br\cdots Br$ 3.75 Å связывает анионы в 1D-цепь. Перекристаллизация соединения 35 в концентрированной HBr привела к выпадению бесцветных кристаллов $[H_3O]_2[MV][BiBr_6]Br\cdot 4H_2O$ (36) в качестве основной фазы и трибромида $[MV]_3[Bi_2Br_9][Br_3]_3$ (37) в качестве минорной фазы. Структура 36 образована катионами $[MV]^{2+}$ и $[H_3O]^+$, анионами $[BiBr_6]^{3-}$ и Br^- и молекулами кристаллизационной воды. Хотя объективно локализовать все атомы водорода в $[H_3O]^+$ не удалось (ион разупорядочен вокруг оси 2), расстояния $O(2)\cdots O$ 2.65 Å и $O(2)\cdots Br$ 3.07 Å позволяют однозначно выбрать расположение H_2O и $[H_3O]^+$. Атом Bi аниона $[BiBr_6]^{3-}$ находится в особой точке оси $\bar{4}$, катион MV^{2+} обладает кристаллографической симметрией 222. Кратчайший контакт $Br\cdots Br$ 4.14 Å. Соединение 34 нестабильно на воздухе и медленно разлагается до $[MV][BiBr_5]$, приобретая оранжевую окраску.



Структура **37** содержит катионы $[MV]^{2+}$, анионы $[Bi_2Br_9]^{3-}$ и Br_3^- . Один из двух кристаллографически независимых катионов разупорядочен около плоскости m . Кратчайшие контакты $Br \cdots Br$ 3.83-3.96 Å образованы между атомами Br анионов разного типа.

При соотношении $[MV]Br_2:Bi^{3+} = 1:1$ в водных растворах происходит образование фазы **35** с небольшим содержанием $[MV][BiBr_5]$ (< 3%). Дальнейшее увеличение доли $[MV]Br_2$ в растворе приводит к образованию соединения **35** в чистом виде.

3.6.2.2. Получение галовисмутатов метилвиологена из растворов ДМФА

При использовании ДМФА в качестве растворителя и соотношения $[MV]Br_2:BiBr_3 = 1:4$ был выделен новый сольват $[MV][BiBr_5(DMF)]$ (**38**) (Рисунок 63). Структура образована катионами $[MV]^{2+}$ и анионами $[BiBr_5]^{2-}$, где атом висмута связан с молекулой ДМФА атомом кислорода, длина связи $Bi-O$ составляет 2.55 Å. При более высоких концентрациях $[MV]Br_2$ в растворе происходит образование соединения **35**, как и в случае водных растворов.

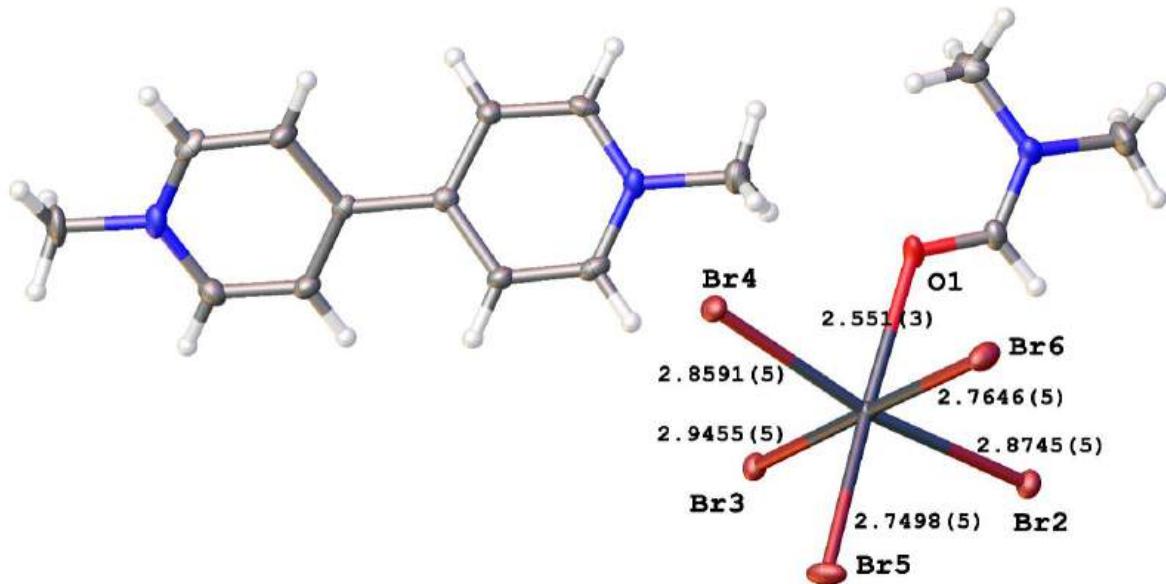


Рисунок 63. Фрагмент кристаллической структуры **38**

Образование продуктов реакции при взаимодействии $[MV]I_2$ с BiI_3 в ДМФА происходит только в избытке BiI_3 (соотношение от 3:4 до 1:4). В результате медленного испарения раствора на воздухе был получен новый сольват $[MV]_3[Bi_2I_9](DMF)_3H_2O$ (**34**).

Структура **34** содержит катионы $[\text{MV}]^{2+}$, анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ и сольватные молекулы ДМФА и H_2O . Оба независимых аниона и два катиона имеют кристаллографическую симметрию m . В анионах мостиковые атомы I расположены на плоскости. В одном из катионов плоскость m проходит через середину мостиковой связи C–C, в то время как в другом плоскость m перпендикулярна плоскости катиона. Третий независимый катион, как и все сольватные молекулы, разупорядочен вокруг плоскости m .

3.6.2.3. Получение галовисмутатов метилвиологена из растворов ДМСО

Использование ДМСО в качестве растворителя позволило получить изоструктурный соединению **38** сольват $[\text{MV}][\text{BiBr}_5(\text{DMSO})]$ (**39**) при взаимодействии $[\text{MV}]\text{Br}_2$ с BiBr_3 в мольных соотношениях от 1:1 до 1:4. Структура **39** образована катионами $[\text{MV}]^{2+}$ и анионами $[\text{BiBr}_5(\text{DMSO})]^{2-}$. Катион лежит на центре инверсии. Молекула ДМСО координирована одним атомом висмута. Длина связи Bi–O составляет 2.56 Å. При более высоких концентрациях $[\text{MV}]\text{Br}_2$ из раствора ДМСО было выделено соединение **33**.

Взаимодействие $[\text{MV}]\text{I}_2$ с BiI_3 в ДМСО при разных соотношениях приводит к образованию трех разных фаз. При мольном соотношении $[\text{MV}]\text{I}_2 : \text{BiI}_3 = 1:4$ был получен новый сольват $[\text{MV}][\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]_2$ (**40**). Данное соединение образовано катионами $[\text{MV}]^{2+}$ и анионами $[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, которые расположены на центре инверсии. Две молекулы ДМСО координированы атомом висмута в *цис*-позиции по отношению к мостиковым атомам иода. Длины связей Bi–O составляют 2.48 и 2.54 Å. При соотношении $[\text{MV}]\text{I}_2 : \text{BiI}_3 = 1:1$ был получен новый сольват $[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$ (**41**). Несмотря на схожий с соединением **39** состав, эти два сольвата не являются изоструктурными. Структура **41** образована разупорядоченными катионами $[\text{MV}]^{2+}$ и анионами $[\text{BiI}_5(\text{DMSO})]^{2-}$. Длина связи Bi–O также составляет 2.56 Å. При избытке катиона в растворе (мольное соотношение 4:1) происходит образование соединения **33** в чистом виде.

Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статьях 3 и 9 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.6.3. Изучение продуктов термического разложения сольватов галовисмутатов

По результатам, описанным в разделах 3.6.1 и 3.6.2, было получено 12 новых сольватов бромо- и иодовисмутатов дипиридиноксилола и метилвиологена. Данные сольваты содержат в своей структуре молекулы ДМСО и ДМФА, которые могут быть удалены из структуры при нагревании. По данным ТГА/ДСК было показано, что все полученные сольваты ДМСО и ДМФА стабильны при комнатной температуре и начинают разлагаться выше 100°C. При этом разложение сольватов происходит в две стадии. На первой стадии наблюдается потеря веществом молекул растворителя при 140-220°C. На второй стадии при нагревании выше 250°C происходит необратимое разложение органических молекул в соединении (Рисунок 64).

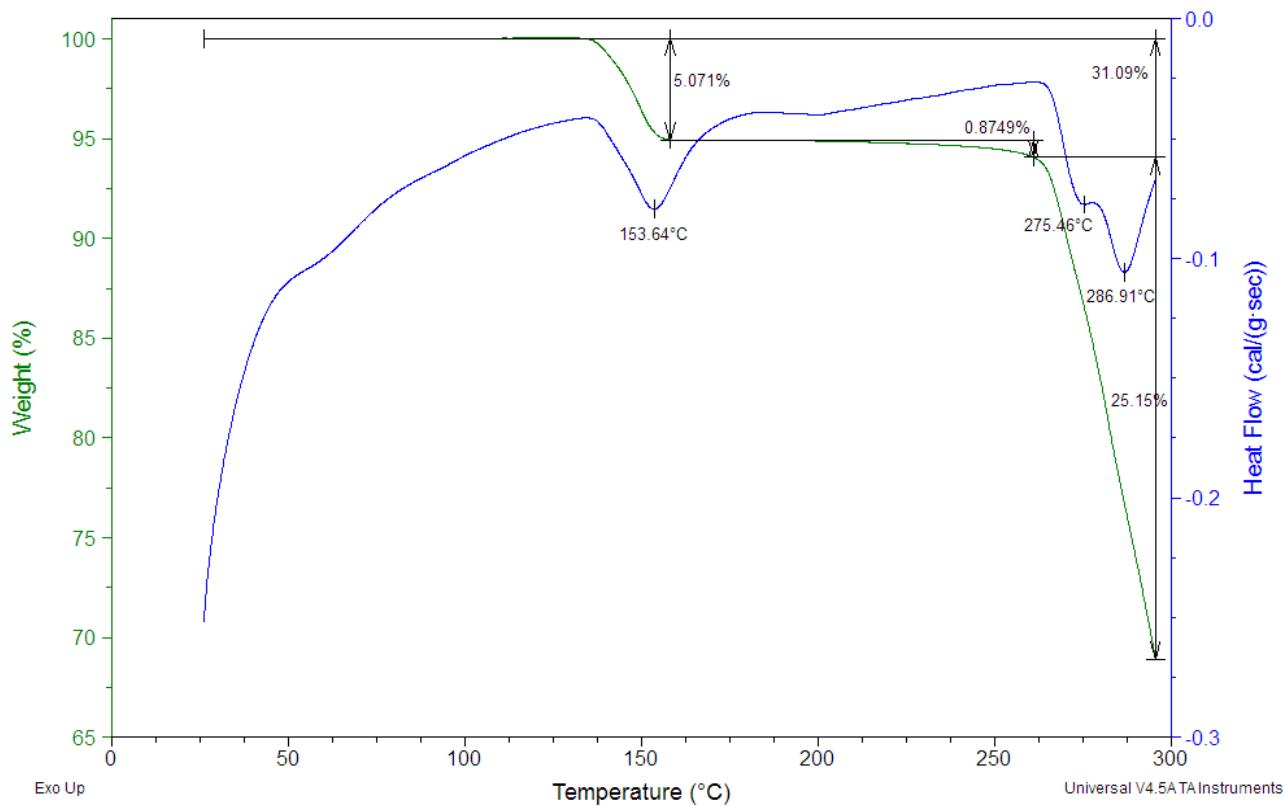


Рисунок 64. График потери массы (зеленая кривая, ТГА) и теплового потока (синяя кривая, ДСК) сольвата 84

Наибольший интерес вызывает первая стадия, поскольку удаление молекул растворителя из кристалла может приводить к образованию новых кристаллических фаз, а также изменению самой структуры аниона в кристалле. Такая особенность разложения сольватов может быть использована в качестве перспективного метода получения новых гибридных галовисмутатов, которые не могут быть получены из растворов.

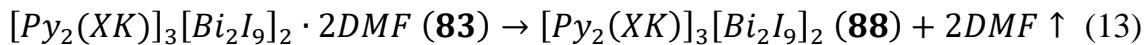
3.6.3.1. Термическое разложение сольватов галовисмутатов дипиридиноксилола

В связи с вышесказанным, нами были получены и охарактеризованы продукты термического разложения сольватов галовисмутатов дипиридиноксилола **77, 78, 81-84, 86** (Таблица 34). Оптимальные условия разложения сольватов были определены по данным ТГА/ДСК. Выбранные условия разложения сольватов соответствовали температурам, превышающим на 5-10°C температуры, отвечающие пикам разложения сольватов на кривых ДСК. Полученные после разложения сольватов порошки были изучены методом порошковой дифракции с целью определения параметров ячейки и их кристаллической структуры. Использование метода порошковой дифракции для определения кристаллической структуры гибридных галовисмутатов ранее не применялось из-за высокой сложности решения структур подобных соединений. Нами был разработан подход, который позволил определить тип анионов и их упаковку в кристаллической структуре (см. раздел 3.6.4).

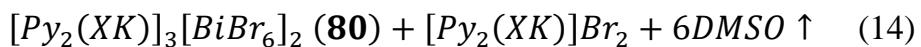
Таблица 34. Соответствие продуктов десольвации (**80, 88-91**) и исходных сольватов (**77, 78, 81-84, 86**).

№	Сольват	T, °C	Продукт	№
77	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiBr ₆]Br·3DMSO	170	[Py ₂ (XK)] ₃ [BiBr ₆] ₂	79
81	[Py ₂ (XK)][Bi ₂ Br ₈ (DMSO) ₂]	215	[Py ₂ (XK)] ₂ [Bi ₄ Br ₁₆]	90
78	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiI ₆]I·3DMSO	175		
84	α -[Py ₂ (XK)] ₃ [BiI ₆] ₂ ·2DMF	155	[Py ₂ (XK)] ₃ [BiI ₆] ₂	89
86	[Py ₂ (XK)] ₂ [BiI ₆]I·3DMF	150		
82	[Py ₂ (XK)][Bi ₂ I ₈ (DMSO) ₂]	215	[Py ₂ (XK)][BiI ₄] ₂	91
83	[Py ₂ (XK)] ₃ [Bi ₂ I ₉] ₂ ·2DMF	215	[Py ₂ (XK)] ₃ [Bi ₂ I ₉] ₂	88

Десольвация **83** при температуре 215°C приводит к образованию однофазного продукта с параметрами $a = 19.03 \text{ \AA}$, $b = 18.92 \text{ \AA}$, $c = 12.66 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.80^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4384 \text{ \AA}^3$ (**88**). При этом симметрия повышается с триклинной у сольвата до моноклинной у продукта реакции. По данным РФА на синхротронном источнике излучения соединение **88** кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ и содержит в структуре анионы $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ как и исходный сольват (Рисунок 65а). Схему разложения можно представить уравнением:



Сольват бромовисмутата **77** теряет молекулы растворителя в две стадии: при 170°C и 215°C. Установлено, что десольватация **77** при этих температурах в условиях эксперимента идет до конца и приводит к образованию одной и той же фазы **80**. Схему разложения сольвата можно описать уравнением:



Наряду с бромовисмутатом **80** образуется бромид $[Py_2(XK)]Br_2$. Крайне низкая интенсивность пиков бромида на дифрактограмме обусловлена высоким поглощением галловисмутата **80**. Полученный бромид отмыли водой из смеси. Его наличие в качестве одного из продуктов реакции было доказано методом РФА. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.4923(5)$ Å, $b = 12.1967(4)$ Å, $c = 10.5062(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.078(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1719.19(13)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.567\%$, $R_{\text{exp}} = 4.08\%$, $R_{\text{wp}} = 7.52\%$, $R_p = 4.86\%$, $\text{GOF} = 1.84\%$.

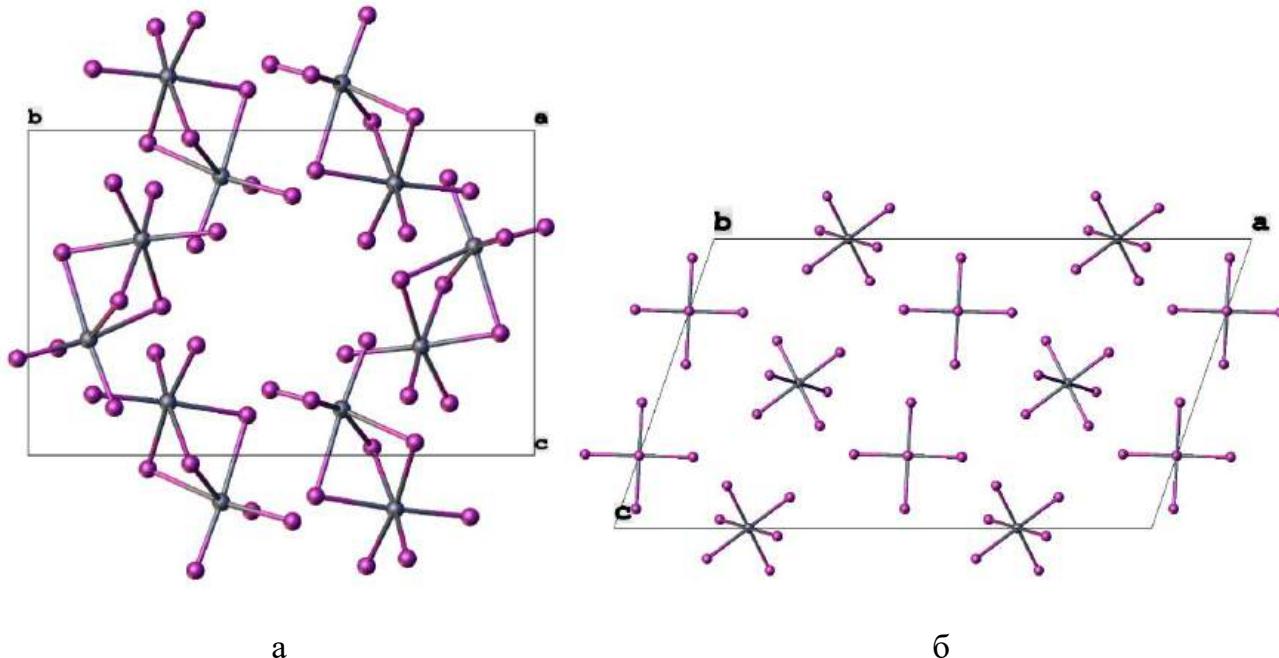


Рисунок 65. Упаковка анионов $[Bi_2Br_9]^{3-}$ (а) и $[BiBr_6]^{3-}$ (б) в структурах **88** и **89**, соответственно

Реакция, аналогичная 14, протекает и в случае изоструктурных сольваторов **78** и **86**. По данным РФА установлено, что десольватация этих соединений приводит к образованию

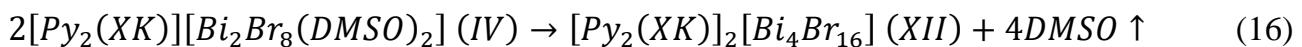
одного и того же основного продукта с параметрами ячейки $a = 30.28 \text{ \AA}$, $b = 14.48 \text{ \AA}$, $c = 17.19 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.16^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7119 \text{ \AA}^3$ (89), при этом 86 разлагается при более низкой температуре. Однако в продукте десольватации 86 наблюдается также наличие третьей фазы, идентифицировать которую не удалось. Стоит заметить, что бромовисмутат 77 и иодовисмутат 78 являются изоструктурными, в то время как их продукты десольватации изоструктурными не являются. Для более детального изучения структуры полученного продукта был использован метод порошковой рентгеновской дифракции на синхротронном источнике излучения. В результате удалось установить, что образец 89 кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$ и образован анионами $[\text{BiI}_6]^{3-}$ (Рисунок 65б). Объем найденной для продукта $[\text{Py}_2(\text{XK})]_3[\text{BiI}_6]_2$ ячейки близок к теоретически рассчитанному объему при комнатной температуре [199] (эксперимент: 7119 \AA^3 , расчет: 7076 \AA^3). Наряду с продуктом 89 образуется также иодид $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$ аналогично реакции 14. Низкая интенсивность отражений пиков этого соединения связана с высоким поглощением фазы 89. Для доказательства образования иодида, он был выделен вымыванием водой из полученной смеси продуктов и идентифицирован по данным РФА. Детали уточнения методом Ле Бейля: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 6.8633(3) \text{ \AA}$, $b = 11.2644(6) \text{ \AA}$, $c = 12.214(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.977(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 941.99(18) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 2.051\%$, $R_{\text{exp}} = 3.42\%$, $R_{\text{wp}} = 9.56\%$, $R_{\text{p}} = 5.93\%$, $\text{GOF} = 2.80\%$.

Десольвация 84 также приводит к образованию фазы 89. Полученный продукт не содержит иодида $[\text{Py}_2(\text{XK})]\text{I}_2$, однако вместо него образуется другая фаза, идентифицировать которую не удалось. Схему разложения сольватов можно представить следующим образом:



Разложение сольватов галовисмутатов с координированными молекулами ДМСО проходит при более высоких температурах, чем разложение сольватов с некоординированными молекулами ДМСО. Установлено, что нагревание до 215°C соединения 81 приводит к образованию фазы 90. По данным РФА установлено, что бромовисмутат 90 кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ с параметрами $a = 11.46 \text{ \AA}$, $b = 12.07 \text{ \AA}$, $c = 11.94 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.10^\circ$, $\beta = 106.31^\circ$, $\gamma = 113.81^\circ$, $V = 1443 \text{ \AA}^3$ и образован анионами $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ (Рисунок 66а). В отличие от продукта разложения сольваты 83 в данном случае продукт

имеет более низкую симметрию, чем исходное соединение. Схему разложения сольваты можно представить следующим уравнением:



Изоструктурный соединению **81** иодовисмутат **82** при десольватации также теряет молекулы растворителя и образует соединение **91**. По данным РФА установлено, что **91** кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ с параметрами $a = 8.15 \text{ \AA}$, $b = 9.85 \text{ \AA}$, $c = 10.71 \text{ \AA}$, $\alpha = 103.73^\circ$, $\beta = 90.04^\circ$, $\gamma = 99.63^\circ$, $V = 822 \text{ \AA}^3$ и содержит 1D анионные цепи $[BiI_4]_n^{n-}$ (Рисунок 66б). Схему разложения сольваты можно представить уравнением:

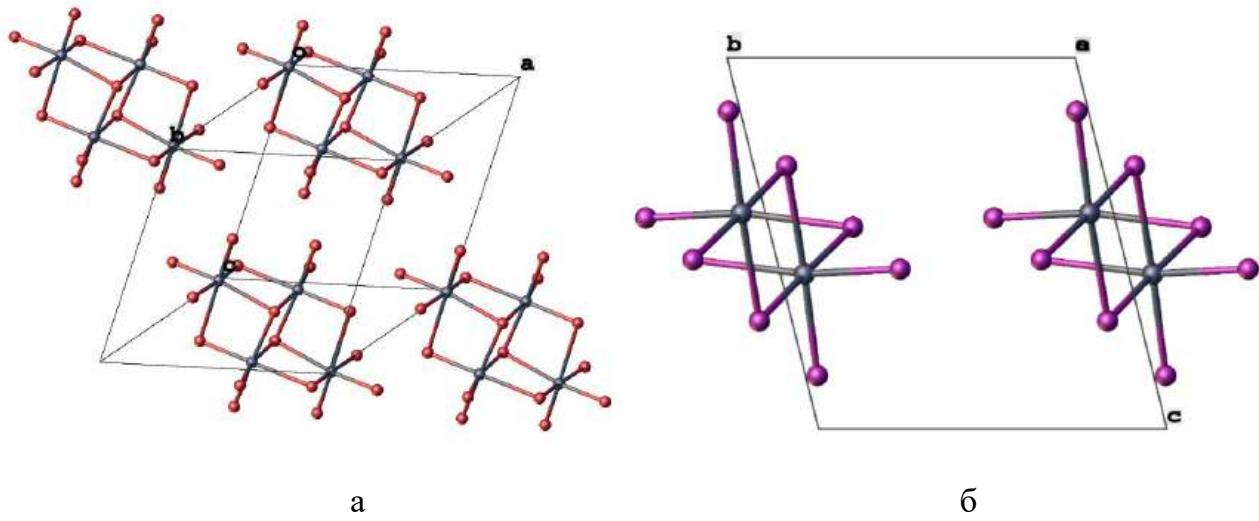
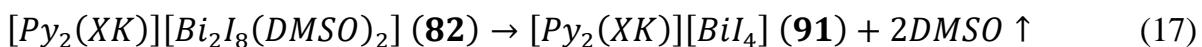


Рисунок 66. Упаковка анионов $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ (а) и $[BiI_4]_n^{n-}$ (б) в структурах **90** и **91**, соответственно

Соединение **91** также может быть получено в чистом виде из водного раствора (см раздел. 3.6.1). В то же время соединения **88-90** удалось выделить только при разложении соответствующих сольватов. Наличие псевдо-2D слоев и 1D-цепей, образованных галовисмутат-анионами в продуктах десольватации, сказывается на значениях оптической ширины запрещенной зоны получаемых соединений (Таблица 23). Значения E_g таких соединений ниже среднего значения для своего класса галовисмутатов. Значение E_g для соединения **91** составляет 2.05 эВ, что характерно для соединений с 1D анионами $[BiI_4]_n^{n-}$ (см. раздел 3.4). Также можно заметить, что в случае соединений **88** и **90**, в которых анионы объединяются в псевдо-2D слои, значения E_g уменьшаются примерно на 0.10-0.15 эВ по сравнению с аналогичными соединениями с изолированными анионами.

В свою очередь это дополнительно подтверждает достоверность полученных структурных моделей по данным порошковой дифракции.

Таким образом, нами было показано, что, варьируя состав раствора и растворители, можно получить широкий ряд галовисмутатов с различной структурой для одного и того же катиона. Причины такого влияния соотношения реагентов в растворе, растворителя и других факторов на структуру конечных галовисмутатов связаны с неизменным значением энергии образования октаэдров $\{BiX_6\}$ в различных соединениях (см. раздел 3.2). Термическое разложение сольватов **77, 78, 81-84, 86** позволило получить пять новых кристаллических фаз **80, 88-91** три из которых не удается получить другими методами. По результатам исследования можно сделать вывод, что термическое разложение сольватов может рассматриваться в качестве перспективного метода для получения новых кристаллических модификаций гибридных галометаллатов. Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 17 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.6.3.2. Термическое разложение сольватов галовисмутатов метилвиологена

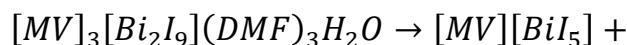
Изучение сольватов галовисмутатов метилвиологена было интересно в первую очередь с точки зрения практического применения для получения тонких пленок иодовисмутата метилвиологена $[MV][BiI_5]$ (подробнее см. раздел 3.7). Было показано, что все пять полученных в работе сольватов, также как и сольваты галовисмутатов дипиридиноксилола, стабильны до $100^{\circ}C$. Однако ввиду того, что иодовисмутат $[MV][BiI_5]$ и бромовисмутат $[MV][BiBr_5]$, по-видимому, являются наиболее энергетически выгодными структурами, мы наблюдали медленное разложение некоторых сольватов во влажном воздухе.

По данным ТГА/ДСК четыре из пяти полученных сольватов галовисмутатов метилвиологена (**34, 38, 39** и **41**) разлагаются с образованием $[MV][BiX_5]$ ($X = Br, I$). Изоструктурные сольваты **38** и **39** начинают разлагаться уже при комнатной температуре, а также под действием влаги с образованием однофазного порошка бромовисмутата $[MV][BiBr_5]$ (Таблица 35).

Таблица 35. Соответствие продуктов десольватации и исходных сольватов (34, 38-41).

№	Сольват	T, °C	Продукт
34	$[MV]_3[Bi_2I_9]_2[DMF]_3 \cdot H_2O$	150	$[MV][BiI_5] + ? + [MV]_5[Bi_2I_9]_2[Bi_2I_{10}]$
38	$[MV][BiBr_5(DMF)]$	RT	$[MV][BiBr_5]$
39	$[MV][BiBr_5(DMSO)]$		
40	$[MV][Bi_2I_8(DMSO)_2]$	215	$[MV]_2[Bi_4I_{16}]$ (42)
41	$[MV][BiI_5(DMSO)]$	> 100	$[MV][BiI_5]$

Разложение похожего по составу сольвата 41 приводит к образованию соответствующего иодовисмутата $[MV][BiI_5]$. Сольват 34 при разложении также приводит к образованию $[MV][BiI_5]$, однако из-за стехиометрически большего количества метилвиологена в структуре сольвата также наблюдается образование $[MV]_5[Bi_2I_9]_2[Bi_2I_{10}]$ и неидентифицированной фазы, что подтверждается данными РФА.



Исключением в ряду сольватов галовисмутатов метилвиологена стало соединение 40 ($[MV][Bi_2I_8(DMSO)_2]$), разложение которого при 215 °C приводит к образованию нового иодовисмутата $[MV]_2[Bi_4I_{16}]$ (42). Стоит заметить, что удаление молекул растворителя из структуры сольвата не приводит к разрушению кристалла. Благодаря данной особенности продукт десольватации удалось структурно охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 67). Анион $[Bi_4I_{16}]^{4-}$ лежит на центре инверсии и образует 3D-анионный каркас за счет прочных коротких контактов I···I (3.76-3.82 Å).

Таким образом, было обнаружено четыре различных сольвата, разложение которых приводит к образованию галовисмутатов $[MV][BiX_5]$ (X = Br, I), обладающих низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны. Полученные результаты были использованы для получения тонких пленок $[MV][BiBr_5]$ и $[MV][BiI_5]$ на оксидных подложках (см. раздел 3.7).

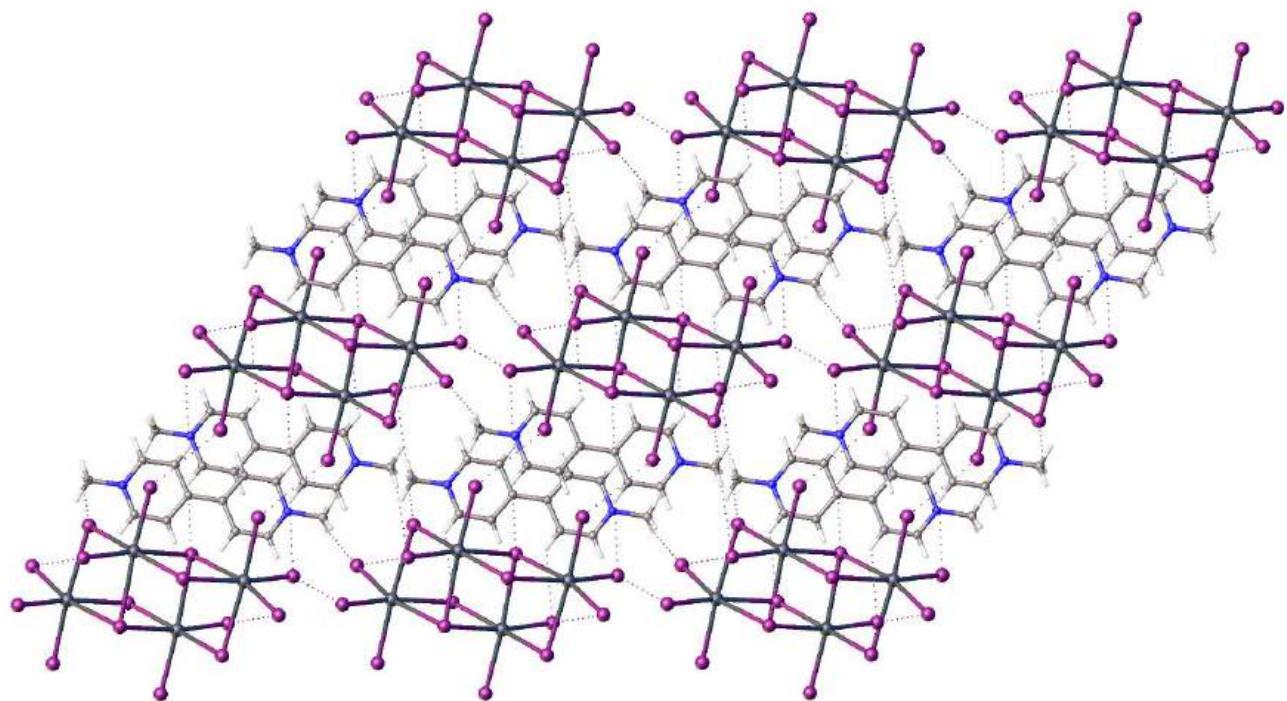


Рисунок 67. Кристаллическая упаковка структуры **42** (1 0 0)

3.6.4. Решение кристаллических структур гибридных галовисмутатов методом порошковой рентгеновской дифракции

Основным методом изучения гибридных галовисмутатов является РСА. Информация о структуре позволяет предполагать и объяснять различные физические свойства, характерные для данного соединения. Кристаллическая структура галовисмутатов определяет их оптические свойства, что делает этот метод крайне важным для данного класса соединений. К сожалению, не всегда удается вырастить монокристаллы веществ, пригодные для проведения монокристального рентгеноструктурного эксперимента. В то же время существует возможность решать кристаллические структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции, однако в случае галовисмутатов успешных решений структур в литературе не было известно. В связи с этим нами был разработан подход, позволяющий решить полностью или частично кристаллическую структуру гибридных галовисмутатов.

Существует два основных метода решения кристаллических структур по данным порошковой рентгеновской дифракции – метод имитации отжига [200] и метод обращения заряда [167]. Особенность структуры гибридных галовисмутатов заключается

в том, что соединение всегда состоит из легких атомов органического катиона и тяжелых атомов висмута и галогенов, образующих анион. Из-за высокого поглощения рентгеновского излучения тяжелыми атомами и их высокой электронной плотности, вклад легких элементов органики в дифракционную картину порошка оказывается крайне малым. В связи с этим прямое решение кристаллических структур методом имитации отжига или методом обращения заряда не приводит к правильному решению. Принимая во внимание данную особенность гибридных галовисмутатов, нами была предложена следующая методика решения кристаллических структур галовисмутатов (Рисунок 68).

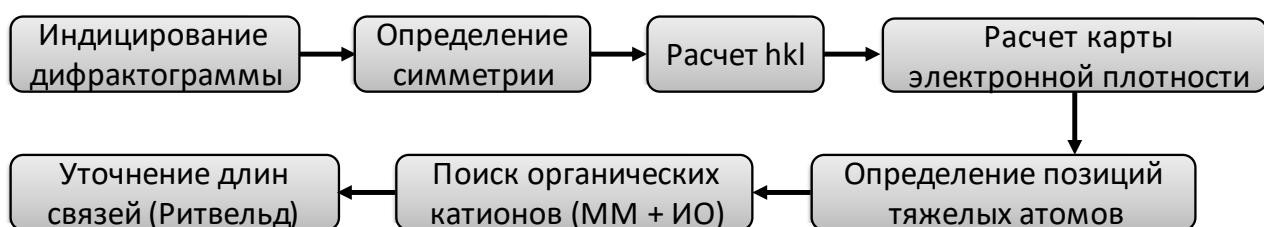


Рисунок 68. Этапы решения кристаллической структуры галовисмутатов (ММ – молекулярная механика, ИО – метод имитации отжига)

На первой стадии проводится индикация дифрактограммы для определения параметров ячеек и предполагаемой симметрии. Затем рассчитываются hkl и определяются интенсивности каждого отражения. На их основе рассчитывается электронная плотность с учетом состава тяжелых элементов, что позволяет определить положения тяжелых атомов в ячейке, а именно атомов Bi , Br и I . На рисунке 69 показан результат расчета электронной плотности для продукта разложения сольвата **84**. На рисунке отчетливо видны пики электронной плотности атомов висмута и иода. Структура образована двумя изолированными анионами $[\text{BiI}_6]^{3-}$. Один из них лежит на оси второго порядка. Длины связей $\text{Bi}-\text{I}$ лежат в диапазоне 2.9-3.2 Å, что характерно для иодовисмутат анионов. Таким образом, на данной стадии можно достоверно определить тип галовисмутат аниона и судить о составе соединения.

К сожалению, данный подход не позволяет обнаружить более легкие атомы органики в структуре. Однако данные о строении неорганического каркаса кристаллической структуры значительно сокращают возможные варианты расположения органических молекул, а также позволяют определить точное количество независимых молекул в ячейке. В результате следующий этап решения структуры подразумевает использование

метода имитации отжига или других методов Монте-Карло [201] для определения расположения органических молекул в неподвижном неорганическом каркасе.

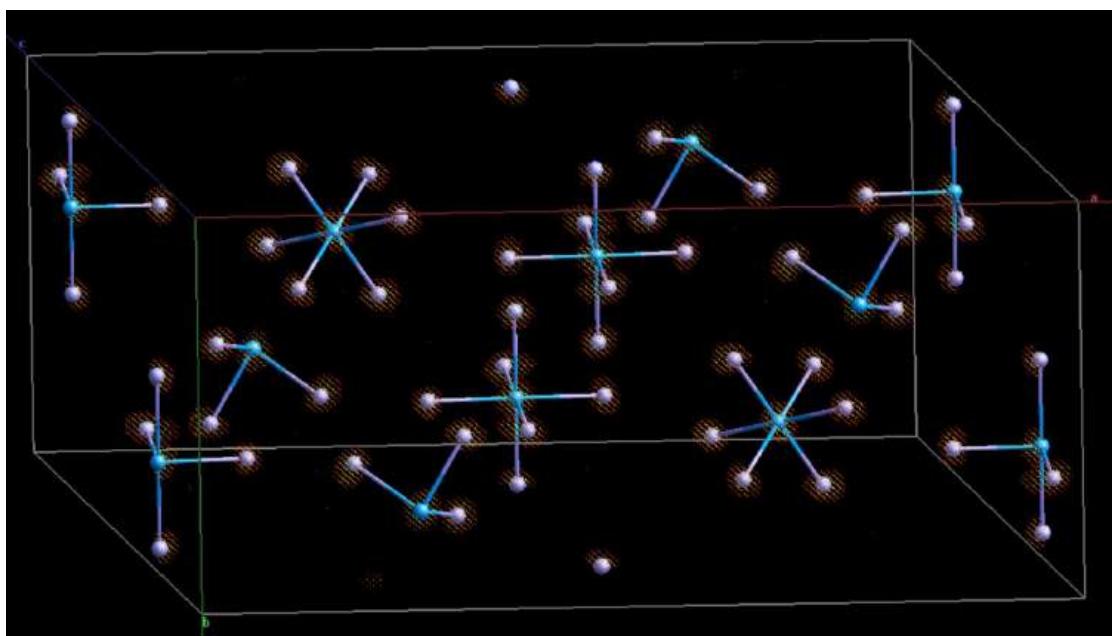


Рисунок 69. Пики электронной плотности атомов B1 и I в структуре продукта разложения сольваты **84**

Стоит отметить, что на данном этапе необходимо использовать только очень качественные дифракционные данные (синхротронные эксперименты или съемка в режиме пропускания на лабораторном приборе), где практически полностью отсутствует текстурирование образца. Связано это с тем, что из-за высокого поглощения тяжелых атомов вклад отражений от легких элементов очень низкий. В связи с этим R_{wp} фактор, который служит основным критерием качества модели в процессе решения методом имитации отжига, очень слабо меняется в процессе поиска решения. Если дифрактограмма даже слабо текстурирована, то найти решение становится практически невозможно.

К сожалению, даже наличие дифрактограммы высокого качества и знание расположения неорганического каркаса далеко не всегда приводит к нахождению правильного решения методом Монте-Карло. Из-за недостаточного количества данных, полученных из рентгенофазового эксперимента, для достижения правильного решения структур гибридных галловисмутатов недостаточно только сравнения теоретических дифрактограмм структурных моделей с экспериментальной дифрактограммой.

Необходимо также учитывать внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. В связи с этим, необходимо использовать молекулярную механику и/или квантово-химические расчеты. На момент написания диссертации нами разрабатывается комплекс программ для комбинированного решения кристаллических структур гибридных соединений, в основе которого лежит одновременное использование методов имитации отжига и молекулярной механики.

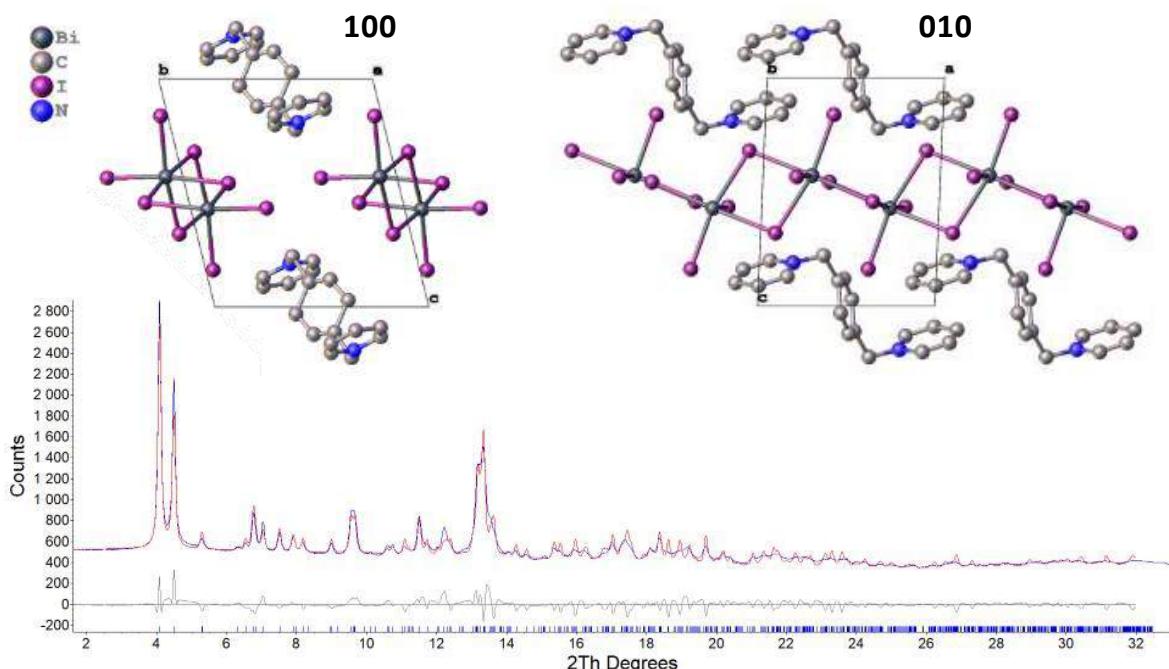


Рисунок 70. Кристаллическая структура продукта разложения сольваты **82** и описание экспериментальной дифрактограммы этого соединения методом Ритвельда

Как показали наши эксперименты, решение структуры с использованием квантово-химических расчетов менее эффективное, чем комбинированное использование методов имитации отжига и молекулярной механики, однако в некоторых случаях оно может находить хорошее решение структуры. Для этого органические молекулы располагают в ячейке с учетом симметрии и при известном положении тяжелых атомов. Затем полученную модель оптимизируют. Продукт разложения сольваты **82** имеет анион $[\text{Bi}_4\text{I}_n]^{n-}$. Исходя из симметрии ячейки, независимой частью структуры может являться только половина или целая молекулы дипиридиноксилола. С учетом симметрии ячейки и окружения тяжелых атомов можно достаточно легко найти расположение молекулы дипиридиноксилола в структуре. Полученная модель была оптимизирована в программе

VASP. После оптимизации полученной модели она была использована для уточнения длин связей и углов методом Ритвельда. Как видно из рисунка 70, все пики на дифрактограмме описаны, однако разностная кривая показывает некоторые отличия полученной модели от экспериментальной дифрактограммы. Это может говорить как о том, что найдена не совсем правильная упаковка органических молекул, так и то том, что в данной системе существует разупорядочение.

Как было показано в примере выше, последний этап решения кристаллической структуры сводится к уточнению длин связей и углов методом Ритвельда. Если в процессе понижения жесткости модель сохраняет свою целостность, то это говорит о том, что решение найдено верное. Однако из-за низкого вклада легких атомов в дифракционную картину, величина ошибок длин связей будет в лучшем случае 2-3 десятых ангстрема. Это означает, что в случае органической части структуры можно судить лишь об общей упаковке молекул.

Таким образом, нами был разработан перспективный подход к решению кристаллических структур гибридных галовисмутатов методом порошковой рентгеновской дифракции. Использование данного подхода позволяет достоверно определять позиции тяжелых атомов, тип галовисмутат-аниона и состав соединения. К сожалению, из-за высокого поглощения тяжелых атомов практически невозможно анализировать межмолекулярные связи с органической частью структуры. На основании разработанного подхода нам удалось частично решить кристаллические структуры продуктов разложения сольватов (см. раздел 3.6.3). Дополнительные материалы по этому исследованию можно найти в статье 17 из списка опубликованных работ по теме диссертации (см. раздел «Публикации, в которых отражены основные научные результаты диссертации»).

3.7. Получение тонких пленок на основе гибридных галовисмутатов

На данный момент тонкие пленки гибридных галовисмутатов остаются малоизученными. В литературе в основном рассмотрены тонкие пленки на основе иодовисмутатов метиламмония и цезия. При этом большинство таких соединений имеют довольно узкий спектр поглощения света. Использование данных соединений сильно ограничивает эффективность преобразования света солнечных ячеек на их основе.

Одним из самых перспективных иодовисмутатов с точки зрения оптических свойств и структуры является иодовисмутат метилвиологена $[MV][BiI_5]$ [138]. Данное соединение поглощает практически во всей видимой области, а его структура образована линейными цепями $[BiI_5]_{n^{2n}}$, которые могут обеспечивать хороший транспорт зарядов как минимум в одном из направлений в кристалле. Кроме того, нами были получены сольваты **34** ($[MV]_3[Bi_2I_9](DMF)_3H_2O$) и **41** ($[MV][BiI_5(DMSO)]$), при разложении которых образуется необходимая фаза иодовисмутата $[MV][BiI_5]$ (см. раздел 3.6.3). Аналогично иодовисмутату нами был получен сольват бромовисмутата метилвиологена **39** ($[MV][BiBr_5(DMSO)]$), который при разложении приводит к получению оранжевого бромовисмутата $[MV][BiBr_5]$. На основании полученных данных нами был разработан метод получения тонких пленок бромо- и иодовисмутата метилвиологена на пористых и мезопористых оксидных подложках.

3.7.1. Тонкие пленки галовисмутатов на пористых материалах

3.7.1.1. Тонкие пленки на основе иодовисмутата метилвиологена $[MV][BiI_5]$

Одним из первых полученных нами сольватов был иодовисмутат метилвиологена **34** ($[MV]_3[Bi_2I_9](DMF)_3H_2O$), выделенный в процессе перекристаллизации $[MV][BiI_5]$ из ДМФА. Нагревание полученного сольвата при $143^{\circ}C$ приводит к образованию черного продукта с потерей трех молекул ДМФА и одной H_2O . К сожалению, продукт десольвации не является однофазным и содержит помимо $[MV][BiI_5]$ иодовисмутат $[MV]_5[Bi_2I_9]_2[Bi_2I_{10}]$ и неидентифицированную фазу. В связи с этим для получения тонких пленок были предприняты попытки использовать не только растворы соединения **34**, но и растворы со стехиометрическим соотношением $[MV]^{2+}:Bi^{3+} = 1:1$.

Для получения тонких пленок $[MV][BiI_5]$ на поверхности оксидных материалов были рассмотрены два основных метода нанесения. В обоих случаях в качестве прекурсора $[MV][BiI_5]$ использовали раствор иодида метилвиологена и иодида висмута в ДМФА. Первый способ заключается в помещении капли прекурсора на оксидную подложку с последующей сушкой полученного образца при нагревании. Однако данный подход приводит к образованию аморфного оранжевого пятна на поверхности оксидной подложки, несмотря на варьирование концентрации раствора прекурсора, скорости десольвации и выдерживание образца на воздухе (Рисунок 71а).



Рисунок 71. Результат нанесения раствора **34** в ДМФА на подложку из SiO_2 без (а) и с (б) использованием антисольвента

Второй метод заключается в использовании антисольвента до термической сушки образца. Роль антисольвента сводится к осаждению на подложке мелкокристаллического осадка, который в последствии подвергается термическому разложению с формированием тонкой пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (Рисунок 71б). В качестве антисольвента были испробованы различные по своей природе растворители, в частности гексан, изопропанол, ацетонитрил, толуол, 95% этанол, вода и некоторые их смеси (Рисунок 72).

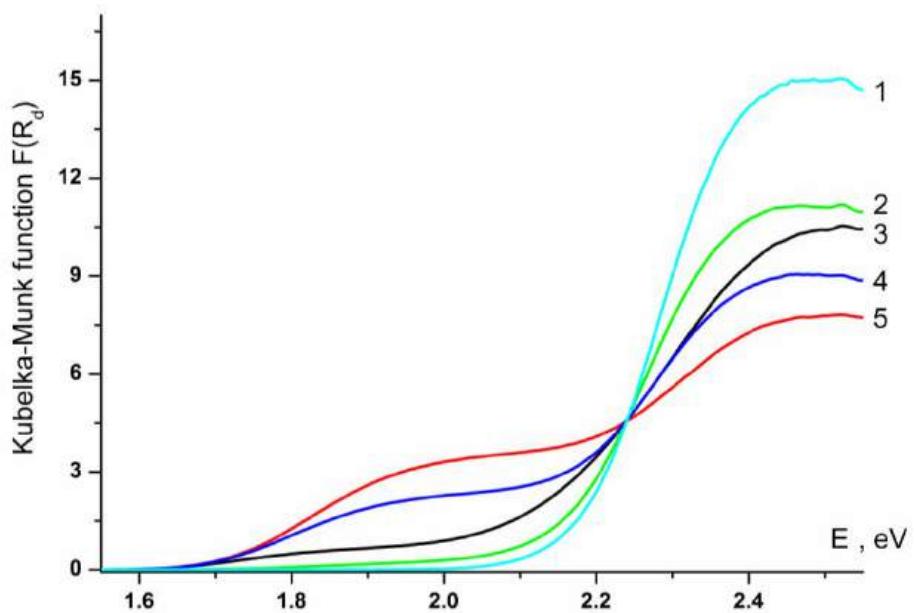


Рисунок 72. Спектры диффузного отражения продуктов термического разложения **34**, полученных на поверхности SiO_2 с использованием различных антисольвентов (1 - гексан, 2 - изопропанол, 3 - ацетонитрил, 4 - толуол, 5 - 95% этанол)

В результате было показано, что 95% этанол лучше всего подходит для образования черной пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$. Общая схема нанесения выглядит следующим образом. Каплю насыщенного раствора **34** в ДМФА или стехиометрического раствора $[\text{MV}]\text{I}_2$ и BiI_3 в ДМФА помещают на подложку из SiO_2 (силикагель/TCX-пластинки DC-Alufolirn-Kieselgel, Fluka, толщина 0.2 мм). Спустя 10 секунд на полученное пятно добавляют избыточное количество антисольвента (ацетонитрил, толуол или 95% этанол). Затем образец нагревают до 200°C в течение 20 секунд. В результате происходило образование коричного пятна $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (Рисунок 73) на оксидной подложке (Рисунок 71б).

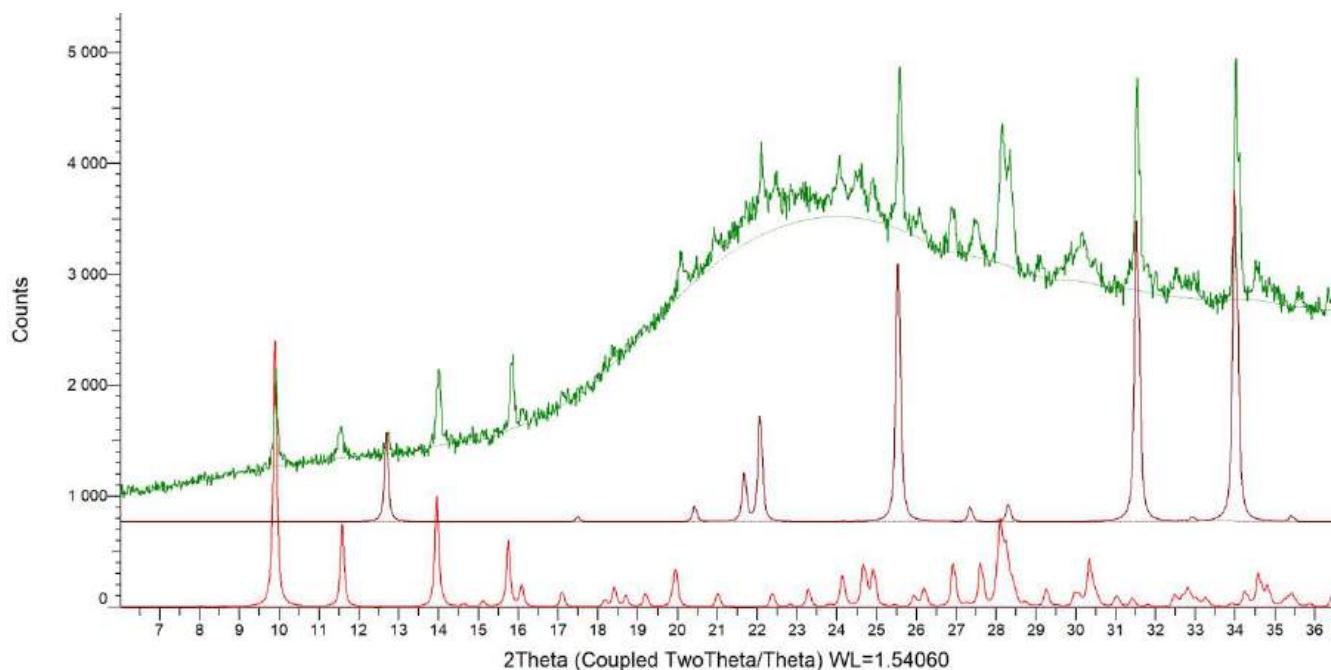


Рисунок 73. Наложение экспериментальной дифрактограммы пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]/\text{SiO}_2$ (зеленая кривая) и теоретической дифрактограммы $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (красная кривая) и виллемита (коричневая кривая). Присутствие фазы виллемита (Zn_2SiO_4) в образце обусловлено содержанием этой добавки в использованных подложках.

К сожалению, растворимость сольваты **34** в ДМФА недостаточно высокая для получения пленок на более тонких слоях диоксида титана или олова, которые обычно используют для нанесения тонких пленок галовисмутатов. В связи с этим были предприняты попытки получить сольваты иодовисмутата метилвиологена в ДМСО, который позволяет получать более концентрированные растворы галовисмутатов по сравнению с ДМФА. Было установлено (см. раздел 3.6.2), что из ДМСО можно выделить сольват $[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$ (**41**). Данное соединение нами было получено впервые в

результате взаимодействия $[\text{MV}]I_2$ и BiI_3 при мольном соотношении 1:1 в растворе ДМСО. По данным ТГА/ДСК было показано, что сольват **41** остается стабильным при комнатной температуре. Десольватация начинает происходить при температуре выше 100°C с образованием черной фазы иодовисмутата метилвиологена $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ в качестве единственного продукта реакции.



Благодаря таким свойствам сольват $[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$ является отличным прекурсором для получения тонких пленок $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$. В результате оптимизации условий получения пленки была подобрана следующая методика. На слой пористого SiO_2 наносили каплю концентрированного раствора $[\text{MV}]I_2$ и BiI_3 (в мольном соотношении 1:1) в ДМСО, после чего образец опускали в кипящий этанол и выдерживали в нем до появления фазы черного цвета. По данным РФА (Рисунок 74) на поверхности подложки происходило образование кристаллической пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$.

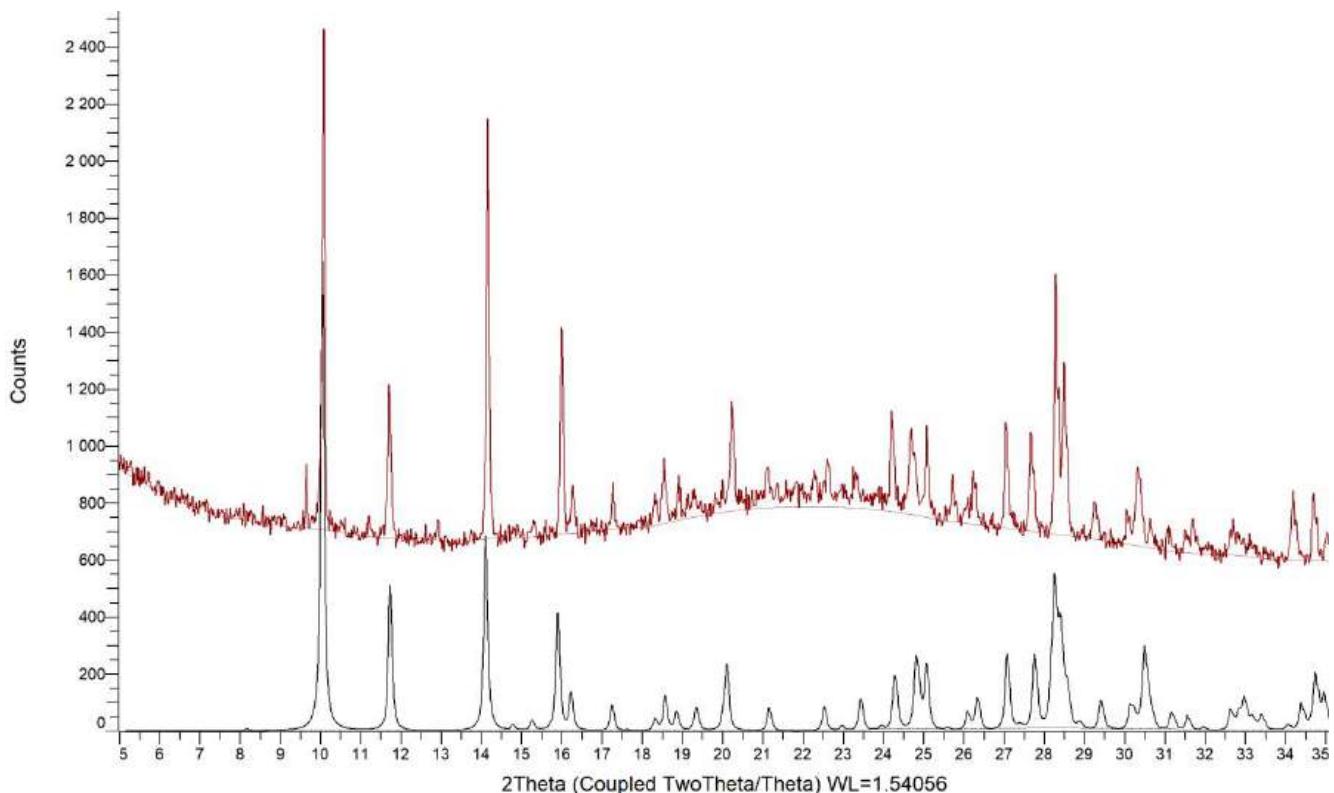


Рисунок 74. Наложение экспериментальной дифрактограммы пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]/\text{SiO}_2$ (коричневая кривая) и теоретической дифрактограммы $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (черная кривая)

3.7.1.2. Тонкие пленки на основе бромовисмутата метилвиологена $[MV][BiBr_5]$

Разработанная методика оказалось применима и для получения тонких пленок $[MV][BiBr_5]$ на пористой поверхности SiO_2 . Для этого каплю концентрированного раствора $[MV]Br_2$ и $BiBr_3$ в ДМСО (мольное соотношение 1:1) помещают на поверхность SiO_2 . Далее полученный образец прогревают на плитке при температуре ее рабочей поверхности $95^{\circ}C$, чтобы избавиться от избытка растворителя. Затем пластинку с нанесенным на нее веществом помещают в этанол при комнатной температуре (в отличие от иодовисмутата нагревание этанола не требуется), выдерживали ее в течение нескольких секунд, после чего нагревали на плитке при температуре поверхности $200^{\circ}C$. Согласно данным РФА (Рисунок 75), происходило образование оранжевой кристаллической пленки $[MV][BiBr_5]$.

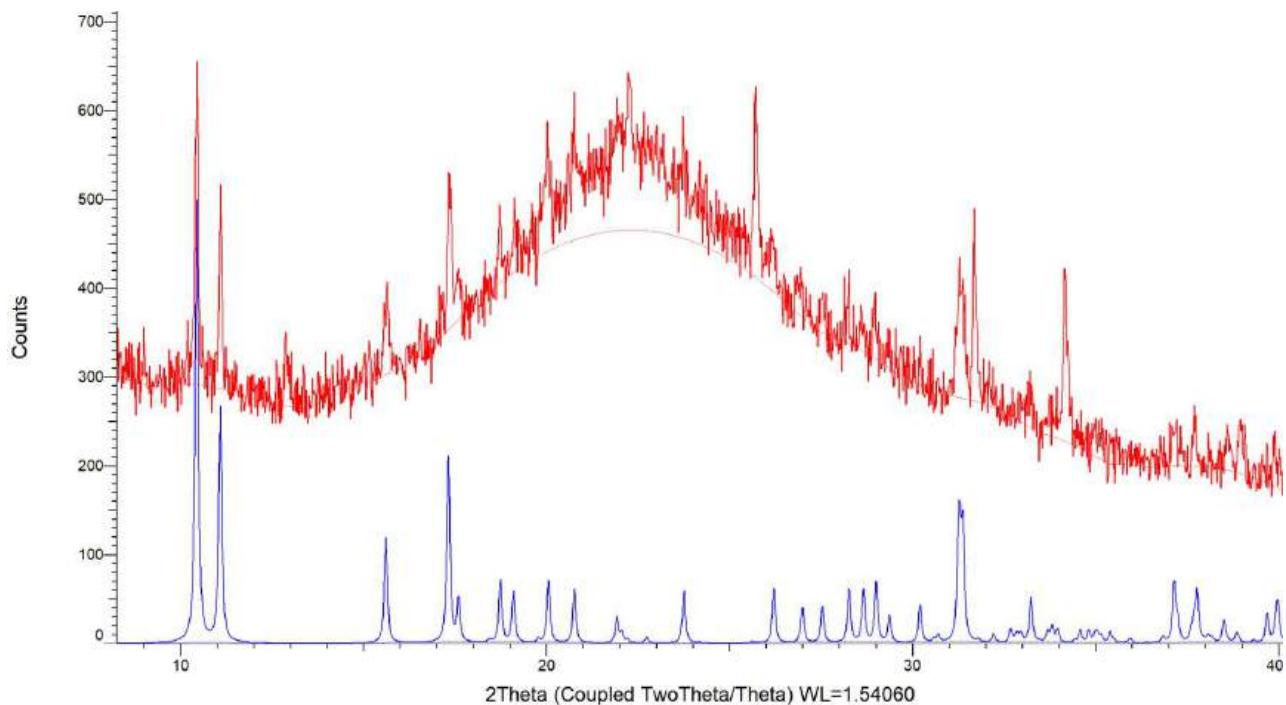


Рисунок 75. Наложение экспериментальной дифрактограммы пленки $[MV][BiBr_5]/SiO_2$ (красная кривая) и теоретической дифрактограммы $[MV][BiBr_5]$ (синяя кривая)

3.7.2. Тонкие пленки галовисмутатов на мезопористом SnO_2

В последнее время для получения тонких пленок первовскитов используются мезопористые оксиды, в частности SnO_2 [202]. В связи с этим нами была отработана методика получения тонкой пленки $[MV][BiI_5]$ на мезопористом SnO_2 (Рисунок 76).

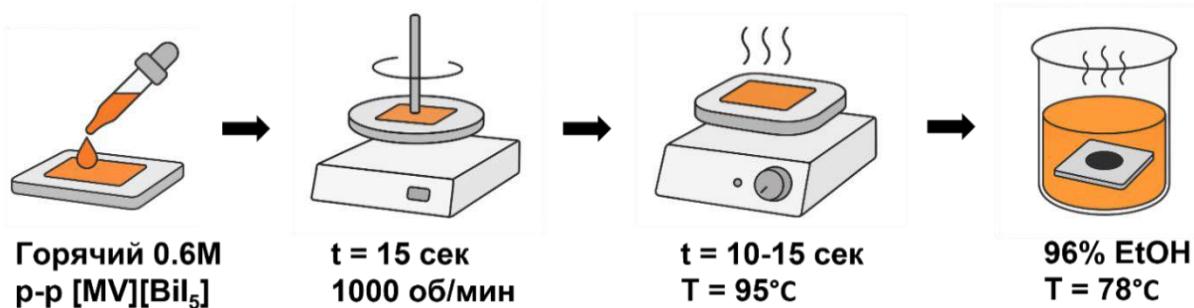


Рисунок 76. Схема получения тонкой пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ на поверхности SnO_2

Для этого пластинку, предварительно прогретую на плитке при температуре рабочей поверхности 200°C , закрепляли на спин-коатере и наносили на нее горячий концентрированный раствор $[\text{MV}]I_2$ и BiI_3 в мольном соотношении 1:1 в ДМСО. Вращение проводили при 1000 об/мин в течение 15 секунд. Далее для удаления растворителя пластинку прогревали на плитке при температуре рабочей поверхности 95°C в течение 10-15 секунд, затем помещали в кипящий этанол и выдерживали в нем до появления черной окраски. По данным РФА было установлено, что на поверхности SnO_2 образуется черная кристаллическая пленка $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (Рисунок 77).

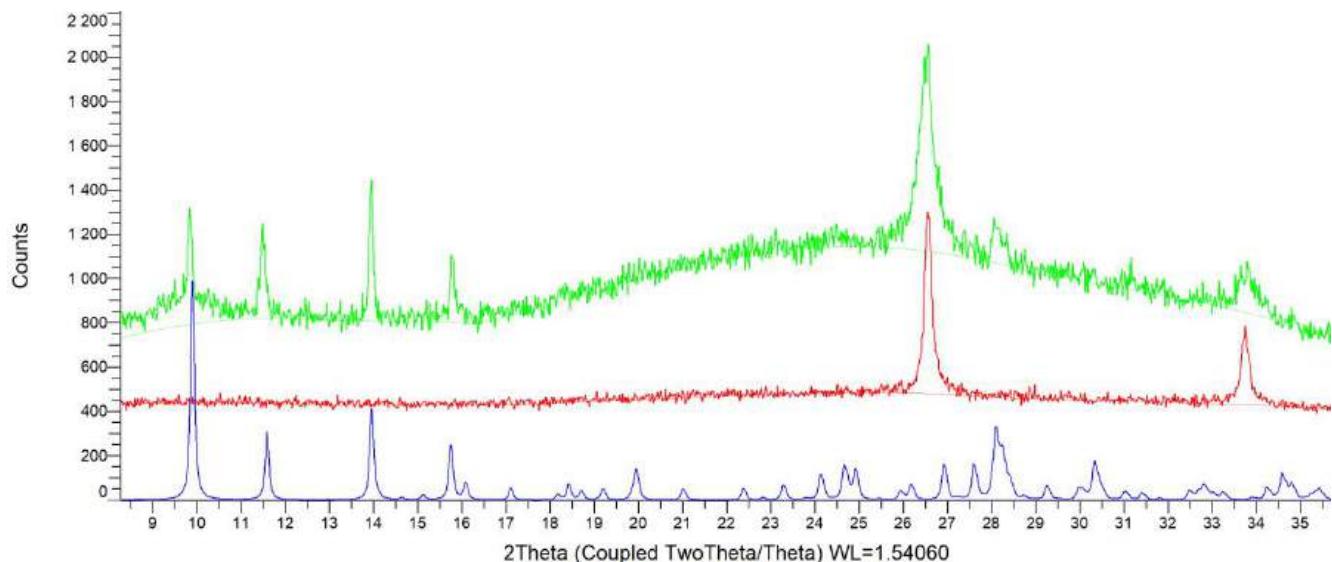


Рисунок 77. Наложение экспериментальной дифрактограммы пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]/\text{SnO}_2$ (зеленая кривая), подложки SnO_2 (красная кривая) и теоретической дифрактограммы $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ (синяя кривая)

Для изучения морфологии ее поверхности были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе (Рисунок 78). Установлено, что поверхность пленки, к сожалению, не является однородной: поверхность оксида частично покрыта

пленкой $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$, образованной частицами размером от 50 нм до 15 мкм. Для достижения полного покрытия $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ оксидной поверхности необходима значительно более высокая концентрация прекурсора в растворителе, чем предельная растворимость $[\text{MV}][\text{BiI}_5(\text{DMSO})]$ в ДМСО.

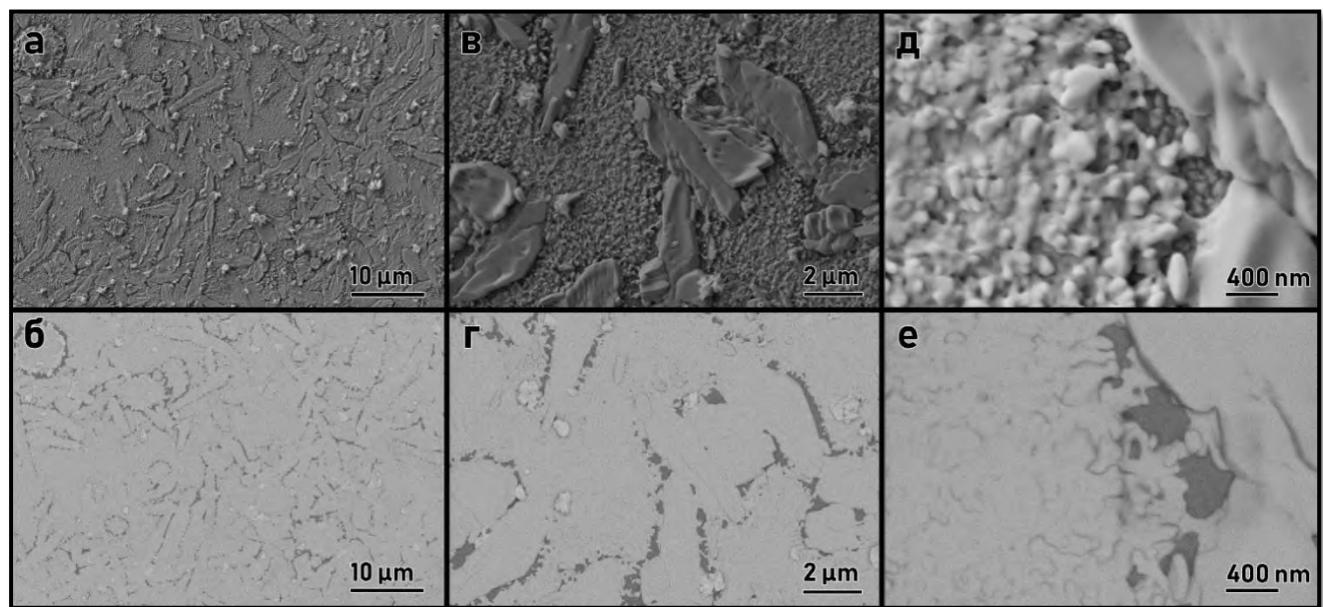


Рисунок 78. РЭМ пленки $[\text{MV}][\text{BiI}_5]$ на поверхности SnO_2 (а, в, д – вторичные электроны; б, г, д – обратноотраженные электроны)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы

1. Получено и структурно охарактеризовано 158 новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов, 97 из которых синтезированы в виде индивидуальных соединений. Впервые выделены гибридные галовисмутаты с 0D анионами $[Bi_2I_{11}]^{5-}$, $[Bi_6I_{26}]^{6-}$, $[BiBr_4(DMSO)_2]^-$, $[Bi_2Br_8(DMSO)_2]^{2-}$, $\{[BiBr_6]^- \cdot [BiBr_5]^- \cdot [BiBr_6]\}^{8-}$ и 1D-анионами $[K(Bi_2Br_{11})]^{4-}$, $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ ($X=Br,I$). Разработан новый метод получения гибридных галовисмутатов путем контролируемого разложения их сольватов. Данный метод позволяет получать новые кристаллические соединения, которые не удается синтезировать из растворов.

2. Получена зависимость, связывающая длину связей $Bi-I$ с их прочностью. Показано, что устойчивость октаэдров $\{BiI_6\}$ практически одинакова во всех случаях и не зависит от природы катионов и анионов в соединении. Установлено, что формирование конечной структуры гибридных галовисмутатов и типа галовисмутат-анионов определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий. Показано, что контролирование структуры гибридных галовисмутатов возможно, отчасти, за счет варьирования условий синтеза и систематического подбора катиона необходимого размера, строения и заряда.

3. Показано, что строение галовисмутат-аниона определяет оптические характеристики гибридных галовисмутатов. Образование линейных (*транс*) координационно-полимерных цепей приводит к резкому уменьшению значений E_g галовисмутатов, а также может способствовать эффективному транспорту зарядов вдоль направления цепи. Установлено, что появление атомов иода в структуре бромовисмутата приводит к резкому уменьшению значений E_g соединений. Показано, что твердые растворы гибридных галовисмутатов позволяют проводить плавную настройку величины оптической ширины запрещенной зоны соединения путем варьирования галогенного состава гибридного галовисмутата.

4. Показано, что твердые растворы гибридных галовисмутатов могут как подчиняться закону Вегарда, так и иметь значительные отклонения параметров ячейки от закона Вегарда. Заполнение позиций атомов галогенов иодом и бромом в твердых растворах происходит неравномерно. Установлено, что характер образования твердых растворов гибридных галовисмутатов индивидуален для каждой структурной группы, поскольку, прежде всего, зависит от совокупности межмолекулярных взаимодействий в структуре.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РФА	—	рентгенофазовый анализ
РСА	—	рентгеноструктурный анализ
ТГА	—	термогравиметрический анализ
ДСК	—	дифференциальная сканирующая калориметрия
PCMA, EDX	—	рентгеноспектральный микроанализ / энергодисперсионная спектроскопия
СДО	—	спектроскопия диффузного отражения
ЯМР	—	спектроскопия ядерного магнитного резонанса
РЭМ	—	растровая (сканирующая) электронная микроскопия
DFT	—	теория функционала плотности
DOS	—	электронная плотность состояний
QTAIM	—	теория Бейдера «Атомы в молекулах»
ETM	—	электронно-транспортный материал
HTM	—	дырочно-проводящий материал
FTO	—	токопроводящее стекло (пленка SnO ₂ , легированного F)
Spiro-MeOTAD	—	(2,2',7,7'-тетракис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]-9,9'-спиробифлуорен)
P3HT	—	поли(3-гексилтиоfen-2,5-диил)
PTAA	—	поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин]]
TQ1	—	поли[[2,3-бис(3-октилоксифенил)-5,8-хиноксалинедиил]-2,5-тиофендиил])
КБСД	—	Кембриджская база структурных данных
Refcode	—	Идентификационный код в КБСД
E _g	—	оптическая ширина запрещенной зоны
Kat	—	N-гетероциклический катион
X, Hal	—	галоген (Cl, Br, I)
RT	—	комнатная температура

Энергия образования	
октаэдров $\{BiI_6\}$, $E_{\text{окт}}$	– сумма энергий шести связей $Bi-I$, образующих октаэдр $\{BiI_6\}$, $E_{\text{окт}} = \sum_1^6 E(Bi - I)$
I_{SOL}	– мольная доля иода среди атомов галогена в растворе
I_{EDX}	– мольная доля иода среди атомов галогена в твердом растворе по данным EDX
I_{XRD}	– мольная доля иода среди атомов галогена в твердом растворе по данным РФА (методом Ритвельда)
I_{ter}	– терминальный (концевой) атом иода
I_{br}	– мостиковый атом иода
2_{SOL}	– мольная доля катиона 2-метилпиридиния среди других катионов метилпиридиния в растворе
2_{NMR}	– мольная доля катиона 2-метилпиридиния среди других катионов метилпиридиния в твердом растворе по данным ^1H ЯМР
ДМСО, DMSO	– диметилсульфоксид
ДМФА, DMF	– диметилформамид
Дипиридиноксилол,	
$\text{Py}_2(\text{XK})$	– $1,1'-(1,4\text{-фениленбис(метилен)})\text{бис}(1\text{-пиридиния})$
Метилвиологен, MV	– $\text{N},\text{N}'\text{-диметил-4},4'\text{-дипиридилия}$

Условные обозначения других N-гетероциклических катионов приведены в Таблице 23

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 17. – P. 6050–6051.
2. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [Electronic resource] // NREL. – 2022. – URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
3. Wang H., Sun Y., Chen J., et al. A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 24. – P. 4390.
4. Wang G.E., Xu G., Wang M.S., et al. Semiconductive 3-D haloplumbate framework hybrids with high color rendering index white-light emission // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. 6. – № 12. – P. 7222–7226.
5. Yu S.S., Zhao H.R., Zhang H., et al. Two chiral haloplumbate hybrids with thermochromism luminescence and application potential as luminescent thermometers // *Dalt. Trans.* – 2020. – Vol. 49. – № 46. – P. 16643–16648.
6. Wang H., Zhang Z., Milić J. V., et al. Water Stable Haloplumbate Modulation for Efficient and Stable Hybrid Perovskite Photovoltaics // *Adv. Energy Mater.* – 2021. – Vol. 11. – № 25. – P. 2101082.
7. Berhe T.A., Su W.N., Chen C.H., et al. Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability // *Energy and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – № 2. – P. 323–356.
8. Emami S., Andrade L., Mendes A. Recent Progress in Long-term Stability of Perovskite Solar Cells // *U.Porto J. Eng.* – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 52–62.
9. Lee S.W., Kim S., Bae S., et al. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 38150.
10. Philippe B., Park B.W., Lindblad R., et al. Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 5. – P. 1720–1731.

11. Zhang Y., Ma Y., Wang Y., et al. Lead-Free Perovskite Photodetectors: Progress, Challenges, and Opportunities // *Adv. Mater.* – 2021. – Vol. 33. – № 26. – P. 2006691.
12. Robertson B.K., McPherson W.G., Meyers E.A. The crystal structures of bismuth halide complex salts. I. 2-Picolinium tetrabromobismuthate(III) and tetraiodobismuthate(III) // *J. Phys. Chem.* – 1967. – Vol. 71. – № 11. – P. 3531–3535.
13. Shi Z., Guo J., Chen Y., et al. Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 16. – P. 1605005.
14. Umebayashi T., Asai K., Umebayashi T., et al. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – № 15. – P. 155405.
15. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 312. – P. 1–21.
16. Pai N., Lu J., Gengenbach T.R., et al. Silver Bismuth Sulfoiodide Solar Cells: Tuning Optoelectronic Properties by Sulfide Modification for Enhanced Photovoltaic Performance // *Adv. Energy Mater.* – 2019. – Vol. 9. – № 5. – P. 1803396.
17. Wang Y.J., Xu L. Synthesis and optical properties of two novel chlorobismuthate(III) complexes: $[8\text{-Hydroxyquinolinium}]_4\text{K}_2[\text{BiCl}_6]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[8\text{-hydroxyquinolinium}]_6[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}][\text{BiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) // *J. Mol. Struct.* – 2008. – Vol. 875. – № 1–3. – P. 570–576.
18. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., et al. Halobismuthates with bis(pyridinium)alkane cations: Correlations in crystal structures and optical properties // *Inorganica Chim. Acta*. – 2018. – Vol. 469. – P. 32–37.
19. Deng C., Hao S., Liu K., et al. Broadband light emitting zero-dimensional antimony and bismuth-based hybrid halides with diverse structures // *J. Mater. Chem. C*. – 2021. – Vol. 9. – № 44. – P. 15942–15948.
20. Wang P., Sheng W.W., Chen Z.R., et al. Solvent-Mediated 1,ω-Bis(isoquinoline)alkane/Iodobismuthate Hybridized Isomers: Structures and Packing Mode Dependent-Photoluminescence/Thermochromisms // *J. Clust. Sci.* – 2021. – Vol. 32. – № 3. – P. 727–735.

21. Pandey S., Chattopadhyay T., Dev S., et al. Influence of cations on optical properties of iodobismuthates // *Polyhedron*. – 2020. – Vol. 179. – P. 114335.
22. Zhao X.C., Fu Y.K., Lei Y.L., et al. Crystal structure and thermochromic behavior of the quasi-0D lead-free organic-inorganic hybrid compounds $(C_7H_9NF)_8M_4I_{16}$ ($M = Bi, Sb$) // *J. Alloys Compd.* – 2022. – Vol. 899. – P. 163278.
23. Wang Y.L., Chen X.H., Shu W., et al. Synthesis, crystal structure and photochromic property of a phenethyl viologen bismuth(III) chloride // *J. Coord. Chem.* – 2019. – Vol. 72. – № 4. – P. 573–583.
24. Leblanc N., Allain M., Mercier N., et al. Stable photoinduced separated charge state in viologen halometallates: Some key parameters // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – Vol. 11. – № 6. – P. 2064–2069.
25. Jiang H., Sun C., Yu C.M., et al. Broadband Photoresponsive Bismuth Halide Hybrid Semiconductors Built with π -Stacked Photoactive Polycyclic Viologen // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 8. – P. 5538–5544.
26. Mencel K., Starynowicz P., Siczek M., et al. Symmetry breaking structural phase transitions, dielectric properties and molecular motions of formamidinium cations in 1D and 2D hybrid compounds: $(NH_2CHNH_2)_3[Bi_2Cl_9]$ and $(NH_2CHNH_2)_3[Bi_2Br_9]$ // *Dalt. Trans.* – 2019. – Vol. 48. – № 39. – P. 14829–14838.
27. Jakubas R., Gągor A., Winiarski M.J., et al. Ferroelectricity in Ethylammonium Bismuth-Based Organic-Inorganic Hybrid: $(C_2H_5NH_3)_2[BiBr_5]$ // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 6. – P. 3417–3427.
28. Chański M., Białońska A., Jakubas R., et al. 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. – Vol. 71. – P. 69–74.
29. Leblanc N., Mercier N., Zorina L., et al. Large spontaneous polarization and clear hysteresis loop of a room-temperature hybrid ferroelectric based on mixed-halide $[BiI_3Cl_2]$ polar chains and methylviologen dication // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 38. – P. 14924–14927.
30. Bi W., Leblanc N., Mercier N., et al. Thermally induced Bi(III) lone pair stereoactivity:

Ferroelectric phase transition and semiconducting properties of (MV)BiBr₅ (MV = methylviologen) // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – № 18. – P. 4099–4101.

31. Moskwa M., Bator G., Rok M., et al. Investigations of organic-inorganic hybrids based on homopiperidinium cation with haloantimonates(III) and halobismuthates(III). Crystal structures, reversible phase transitions, semiconducting and molecular dynamic properties // Dalt. Trans. – 2018. – Vol. 47. – № 38. – P. 13507–13522.
32. Ferjani H., Chebbi H., Fettouhi M. One-dimensional organic–inorganic material (C₆H₉N₂)₂BiCl₅: From synthesis to structural, spectroscopic, and electronic characterizations // Int. J. Mol. Sci. – 2021. – Vol. 22. – № 4. – P. 1–21.
33. Kotov V.Y., Simonenko N.P., Ilyukhin A.B. Hybrid halobismuthates: a coordinated BrIBr– anion // Mendeleev Commun. – 2017. – Vol. 27. – № 5. – P. 454–455.
34. Jiang Y.X., Wang Y.Y., Song L., et al. The Optical Band-Gap Evolution in Perovskite-Like Hybrid Iodobismuthates Effected by Nuclearity and Dimension: An Experimental and DFT Calculation Study // J. Clust. Sci. – 2019. – Vol. 30. – № 6. – P. 1443–1454.
35. Tershansy M.A., Goforth A.M., Gardiner J.R., et al. Solvothermal syntheses, high- and low-temperature crystal structures, and thermochromic behavior of [1,2-diethyl-3,4,5-trimethyl-pyrazolium]₄[Bi₄I₁₆] and [1,10-phenanthrolinium][BiI₄]·(H₂O) // Solid State Sci. – 2007. – Vol. 9. – № 5. – P. 410–420.
36. Ogawa K., Abe R., Walsh A. Band Gap Narrowing by Suppressed Lone-Pair Activity of Bi³⁺ // J. Am. Chem. Soc. – 2024. – Vol. 146. – № 9. – P. 5806–5810.
37. Lifschitz E., Bykov L. Continuous-wave, microwave-modulated, and thermal-modulated photoluminescence studies of the BiI₃ layered semiconductor // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. – № 14. – P. 4894–4899.
38. Huang D.D., Ablez A., Zhuang T.H., et al. A Bi(III)-based halide with near-unity photoluminescence quantum yield as a blue-light-excited red phosphor for WLEDs // J. Mater. Chem. C. – 2025. – Vol. 13. – № 14. – P. 7276–7281.
39. Waykar R., Bhorde A., Nair S., et al. Environmentally stable lead-free cesium bismuth iodide (Cs₃Bi₂I₉) perovskite: Synthesis to solar cell application // J. Phys. Chem. Solids. – 2020. – Vol. 146. – P. 109608.

40. Lee L.C., Huq T.N., Macmanus-Driscoll J.L., et al. Research Update: Bismuth-based perovskite-inspired photovoltaic materials // *APL Materials*. – 2018. – Vol. 6. – № 8. – P. 084502.
41. Park B.W., Philippe B., Zhang X., et al. Bismuth Based Hybrid Perovskites $A_3Bi_2I_9$ (A : Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 43. – P. 6806–6813.
42. Stroyuk O. Lead-free hybrid perovskites for photovoltaics // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 2209–2235.
43. Premkumar S., Liu D., Zhang Y., et al. Stable Lead-Free Silver Bismuth Iodide Perovskite Quantum Dots for UV Photodetection // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – Vol. 3. – № 9. – P. 9141–9150.
44. Ji C., Wang P., Wu Z., et al. Inch-Size Single Crystal of a Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskite for High-Performance Photodetector // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28. – № 14. – P. 1705467.
45. Qi Z., Fu X., Yang T., et al. Highly stable lead-free $Cs_3Bi_2I_9$ perovskite nanoplates for photodetection applications // *Nano Res.* – 2019. – Vol. 12. – № 8. – P. 1894–1899.
46. Vassilakopoulou A., Papadatos D., Zakouras I., et al. Mixtures of quasi-two and three dimensional hybrid organic-inorganic semiconducting perovskites for single layer LED // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 692. – P. 589–598.
47. Bai F., Hu Y., Hu Y., et al. Lead-free, air-stable ultrathin $Cs_3Bi_2I_9$ perovskite nanosheets for solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2018. – Vol. 184. – P. 15–21.
48. Pious J.K., Lekshmi M.L., Muthu C., et al. Zero-Dimensional Methylammonium Bismuth Iodide-Based Lead-Free Perovskite Capacitor // *ACS Omega*. – 2017. – Vol. 2. – № 9. – P. 5798–5802.
49. Elattar A., Duclos C., Bellevu F., et al. Synthesis of different organic ammonium-based bismuth iodide perovskites for photodetection application // *RSC Adv.* – 2024. – Vol. 14. – № 14. – P. 10113–10119.
50. Adonin S.A., Sokolov M.N., Abramov P.A., et al. Thermochromic behavior and phase transition of new octanuclear polyiodobismuth(III)ate // *Inorganica Chim. Acta*. – 2014. –

Vol. 419. – P. 19–25.

51. Adonin S.A., Peresypkina E. V., Sokolov M.N., et al. Iodobismuthate complex $(Bu_4N)_3[Bi_3I_{12}]$: Crystal structure of a new polymorph // *J. Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 56. – № 4. – P. 795–799.
52. Bukleski M., Dimitrovska-Lazova S., Makrievski V., et al. Crystal structure and spectroscopic determination of the phase transitions in methylammonium- and formamidinium bismuth iodide perovskites // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2024. – Vol. 321. – P. 124715.
53. Jia X., Liu Y., Bhatt P., et al. Mixed valence Sn doped $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$ produced by mechanochemical synthesis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – Vol. 25. – № 6. – P. 4563–4569.
54. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., et al. Halogen Contacts-Induced Unusual Coloring in Bi^{III} Bromide Complex: Anion-to-Cation Charge Transfer via $Br\cdots Br$ Interactions // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 62. – P. 15612–15616.
55. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., et al. Bromobismuthates: Cation-induced structural diversity and Hirshfeld surface analysis of cation–anion contacts // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 139. – P. 282–288.
56. Gorokh I.D., Adonin S.A., Samsonenko D.G., et al. 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. – Vol. 44. – № 8. – P. 502–506.
57. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Birin K.P., et al. A hybrid halobismuthate light-harvesting material with an optical band gap of 1.70 eV // *New J. Chem.* – 2016. – Vol. 40. – № 12. – P. 10041–10047.
58. Nguyen V.H., Lee T., Nguyen T.D. Solvothermal Synthesis of Bismuth-Based Halide Perovskite Nanostructures for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under LED Light Irradiation // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2023. – Vol. 6. – № 5. – P. 3435–3445.
59. Guo Y., Liu G., Li Z., et al. Stable Lead-Free $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ Perovskite for Photocatalytic Hydrogen Generation // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7. – № 17. – P. 15080–15085.

60. Zhao H., Li Y., Zhang B., et al. *PtI_x/[(CH₃)₂NH₂]₃[BiI₆]* as a well-dispersed photocatalyst for hydrogen production in hydroiodic acid // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 50. – P. 665–674.
61. Sarkar A., Acharyya P., Sasmal R., et al. Synthesis of Ultrathin Few-Layer 2D Nanoplates of Halide Perovskite Cs₃Bi₂I₉ and Single-Nanoplate Super-Resolved Fluorescence Microscopy // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 24. – P. 15558–15565.
62. Zhuang T., Lin Y., Jin J., et al. A Mechanochemically Synthesized Hybrid Bismuth Halide as Highly Efficient Red Phosphor for Blue Chip-Based WLED // *Adv. Opt. Mater.* – 2023. – Vol. 11. – № 12. – P. 2202951.
63. Yao J., Zhang Z., Wang D., et al. Mapping the Space of Inorganic and Hybrid Halides and Their Optical Properties Using Mechanochemistry and First-Principles Calculations // *Chem. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 20. – P. 8745–8757.
64. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., et al. The Cambridge structural database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2016. – Vol. 72. – № 2. – P. 171–179.
65. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., et al. Halobismuthates with halopyridinium cations: appearance or non-appearance of unusual colouring // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – № 48. – P. 7766–7772.
66. Ng S.W., Zuckerman J.J. Where Are the Lone-Pair Electrons in Subvalent Fourth-Group Compounds? // *Adv. Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 29. – № C. – P. 297–325.
67. Gillespie R.J., Nyholm R.S. Inorganic stereochemistry // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 11. – № 4. – P. 339–380.
68. Gillespie R.J., Robinson E.A. Models of molecular geometry // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – № 5. – P. 396–407.
69. Wheeler R.A., Kumar P.N.V.P. Stereochemically Active or Inactive Lone Pair Electrons in Some Six-Coordinate, Group 15 Halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 12. – P. 4776–4784.
70. Krautscheid H. (BzI₄P)₂[Bi₂I₈] - Ein iodobismutat mit fünffach koordiniertem Bi³⁺-ion // *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*. – 1999. – Vol. 625. – № 2. – P. 192–194.

71. Sharutin V. V., Egorova I. V., Sharutina O.K., et al. 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. – Vol. 34. – № 6. – P. 461–465.
72. Owczarek M., Szklarz P., Jakubas R., et al. $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]MX_5$: A new family of morpholinium nonlinear optical materials among halogenoantimonate(III) and halogenobismuthate(III) compounds. Structural characterization, dielectric and piezoelectric properties // Dalt. Trans. – 2012. – Vol. 41. – № 24. – P. 7285–7294.
73. Jakubas R., Krzewska U., Bator G., et al. Structure and phase transition in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. A novel improper ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1988. – Vol. 77. – № 1. – P. 129–135.
74. Li M.Q., Hu Y.Q., Bi L.Y., et al. Structure Tunable Organic-Inorganic Bismuth Halides for an Enhanced Two-Dimensional Lead-Free Light-Harvesting Material // Chem. Mater. – 2017. – Vol. 29. – № 13. – P. 5463–5467.
75. Wosylus A., Schwarz U., Ruck M. Die kristallstruktur von $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$: Eine komplexe ausdünnungs- und verzerrungsvariante des perowskit-typs // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2005. – Vol. 631. – № 6–7. – P. 1055–1059.
76. McCall K.M., Stoumpos C.C., Kontsevoi O.Y., et al. From 0D $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ to 2D $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Cl}_3$: Dimensional Expansion Induces a Direct Band Gap but Enhances Electron-Phonon Coupling // Chem. Mater. – 2019. – Vol. 31. – № 7. – P. 2644–2650.
77. Dehnhardt N., Luy J.N., Szabo M., et al. Synthesis of a two-dimensional organic-inorganic bismuth iodide metalate through: In situ formation of iminium cations // Chem. Commun. – 2019. – Vol. 55. – № 98. – P. 14725–14728.
78. Fateev S.A., Petrov A.A., Ordinartsev A.A., et al. Universal strategy of 3D and 2D hybrid perovskites single crystal growth via in situ solvent conversion // Chem. Mater. – 2020. – Vol. 32. – № 22. – P. 9805–9812.
79. Leblanc N., Bi W., Mercier N., et al. 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. – Vol. 49. – № 13. – P. 5824–5833.
80. Savilov S., Kloo L., Kuznetsov A., et al. Synthesis and Crystal Structure of

- [Fe(Cp)₂]₃(Bi₂Cl₉)·THF // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2003. – Vol. 629. – № 14. – P. 2525–2528.
81. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., et al. Tetra- and Pentanuclear Iodobismuthates with the Cation Based on 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine: Syntheses and Crystal Structures // Russ. J. Coord. Chem. – 2018. – Vol. 44. – № 12. – P. 772–778.
82. Hamdeh U.H., Nelson R.D., Ryan B.J., et al. Solution-processed BiI₃ thin films for photovoltaic applications: Improved carrier collection via solvent annealing // Chem. Mater. – 2016. – Vol. 28. – № 18. – P. 6567–6574.
83. Fabian D.M., Ganose A.M., Ziller J.W., et al. Influence of One Specific Carbon-Carbon Bond on the Quality, Stability, and Photovoltaic Performance of Hybrid Organic-Inorganic Bismuth Iodide Materials // ACS Appl. Energy Mater. – 2019. – Vol. 2. – № 3. – P. 1579–1587.
84. Rogers R.D., Bond A.H., Aguinaga S., et al. Complexation Chemistry of Bismuth(III) Halides with Crown Ethers and Polyethylene Glycols. Structural Manifestations of a Stereochemically Active Lone Pair // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – № 8. – P. 2967–2977.
85. Akbari Afkhami F., Mahmoudi G., Miroslaw B., et al. Complexes of BiCl₃ with hydrazone derived ligands: a Möbius-like discrete metal chelateversusa salt-like porous polymeric structure // New J. Chem. – 2020. – Vol. 44. – № 22. – P. 9429–9437.
86. Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D., et al. Syntheses and crystal structures of several novel alkylammonium iodobismuthate materials containing the 1,3-bis-(4-piperidinium)propane cation // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – № 11. – P. 3529–3540.
87. Rao A.S., Babu E.S., Swamy K.C.K., et al. Isolation and structural characterization of 1,5-benzodiazepinium cation in an inorganic-organic hybrid compound [C₁₂H₁₇N₂]₃[Bi₂Cl₉]·2EtOH // Polyhedron. – 2010. – Vol. 29. – № 6. – P. 1706–1714.
88. Moyet M.A., Kanan S.M., Varney H.M., et al. Synthesis and characterization of (RPh₃P)₃[Bi₃I₁₂] (R = Me, Ph) iodobismuthate complexes for photocatalytic degradation of organic pollutants // Res. Chem. Intermed. – 2019. – Vol. 45. – № 12. – P. 5919–5933.
89. Shestimerova T.A., Mironov A. V., Bykov M.A., et al. Reversal Topotactic Removal of

- Acetone from $(\text{HMTH})_2\text{BiI}_5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ Accompanied by Rearrangement of Weak Bonds, from 1D to 3D Patterns // Cryst. Growth Des. – 2020. – Vol. 20. – № 1. – P. 87–94.
90. Sharutin V. V., Egorova I. V., Klepikov N.N., et al. Synthesis and structure of the bismuth complex $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_4^+[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 55. – № 7. – P. 1103–1106.
91. Sharutin V. V., Egorova I. V., Klepikov N.N., et al. 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 $[\text{Ph}_3(iso\text{-Am})\text{P}]_4^+ \cdot 2\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54. – № 11. – P. 1768–1778.
92. Sharutin V. V., Yegorova I. V., Klepikov N.N., et al. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_6^+[\text{BiI}_3\text{Br}_3]^{3-}[\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3]^{3-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_3^+[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54. – № 1. – P. 52–68.
93. Blachnik R. The phase diagram of the system $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}/\text{BiBr}_3$. Synthesis, crystal structure, thermal behaviour, and vibrational spectra of $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ and two modifications of $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Bi}_6\text{Br}_{22}]$ // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2001. – Vol. 627. – № 9. – P. 2261–2268.
94. Blachnik R. 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 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2001. – Vol. 627. – № 9. – P. 2057–2062.
95. Pike R.D., Marshall N.E., Martucci A.L. Alkylpyridinium Iodobismuthates(III) // J. Chem. Crystallogr. – 2022. – Vol. 52. – № 2. – P. 161–173.
96. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee Aaron M., et al. Synthetic, structural and vibrational spectroscopic studies in bismuth(III) halide/N,N'- Aromatic bidentate base systems. I large-cation (2,2'-bipyridinium and 1,10-phenanthrolinium) salts of polyhalobismuthate (III) ions // Aust. J. Chem. – 1998. – Vol. 51. – № 4. – P. 293–309.
97. Tiritiris I., Knobloch G., Saur S., et al. N,N,N',N',N'',N''-Hexamethylguanidinium di- μ_3 -chlorido-tetra- μ_2 -chlorido-decachloridotetrabismuthate acetonitrile disolvate // IUCrData. – 2016. – Vol. 1. – № 2. – P. x160317.
98. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., et al. Polymeric iodobismuthates $\{[\text{Bi}_3\text{I}_{10}]\}$ and $\{[\text{BiI}_4]\}$ with N-heterocyclic cations: Promising perovskite-like photoactive materials

- for electronic devices // J. Mater. Chem. A. – 2019. – Vol. 7. – № 11. – P. 5957–5966.
99. Toma O., Mercier N., Allain M., et al. 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. – Vol. 15. – № 42. – P. 8565–8571.
 100. Sharutin V. V., Sharutina O.K., Khisamov R.M., et al. Bismuth complexes $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{THF})_2]^{2-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8(\text{DMSO})_2]^{2-}$, $[\text{Bu}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, $[p\text{-Tol}_4\text{P}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$, and $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}]_n^+[(\text{Bi}_2\text{I}_7)_n]^{n-}$: Synthesis and structure // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 62. – № 6. – P. 766–776.
 101. Sharutin V. V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. Synthesis and structure of bismuth complex $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56. – № 8. – P. 1272–1275.
 102. Jones P.G., Henschel D., Weitze A., et al. Kristall- und Molekülstruktur von fac-Trichloro-tris(dimethylsulfoxid)bismut(III) $\text{BiCl}_3(\text{DMSO})_3$ // ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem. – 1994. – Vol. 620. – № 6. – P. 1037–1040.
 103. Sharutin V. V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Bi}_8\text{I}_{28}]$, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}] \cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}$, $[(\text{Me}_2\text{S=O})_8\text{Bi}][\text{Bi}_2\text{I}_9]$ // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – Vol. 82. – № 2. – P. 194–198.
 104. Bowmaker G.A., Harrowfield J.M., Junk P.C., et al. Syntheses, structures and vibrational spectra of some dimethyl sulfoxide solvates of bismuth(III) bromide and iodide // Aust. J. Chem. – 1998. – Vol. 51. – № 4. – P. 285–291.
 105. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Mironov A. V., et al. Synthesis, structure, and properties of Schiff base iodobismuthate and its alteration in DMSO solution // Russ. Chem. Bull. – 2018. – Vol. 67. – № 7. – P. 1212–1219.
 106. Sharutin V. V., Egorova I. V., Sharutina O.K., et al. Synthesis and structure of phosphorus-containing complexes $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S=O})]^{2-}$ // Russ. J. Coord. Chem. – 2005. – Vol. 31. – № 10. – P. 752–756.
 107. Sharutin V. V., Egorova I. V., Klepikov N.N., et al. Synthesis and structure of bismuth complexes $[\text{Ph}_3(\text{n-Pr})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{iso-Bu})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3(\text{n-Bu})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$, and $[\text{Ph}_3(\text{n-Am})\text{P}]_2^+[\text{Bi}_2\text{I}_8\cdot 2\text{Me}_2\text{S=O}]^{2-}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 64. – № 11. – P. 1970–1976.

- Chem. – 2009. – Vol. 54. – № 2. – P. 239–247.
108. Weitze A., Blaschette A., Henschel D., et al. Drei stereoisomere quadratisch-pyramidal $[M_3b_2]$ -Komplexe: Untersuchungen zur Existenz und zur Struktur kristalliner Dimethylsulfoxid-Komplexe von Antimon- und Bismuttrichlorid // ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem. – 1995. – Vol. 621. – № 2. – P. 229–238.
109. Chai W.X., Lin J., Song L., et al. Three iodometalate organic-inorganic hybrid materials based on methylene blue cation: Syntheses, structures, properties and DFT calculations // Solid State Sci. – 2012. – Vol. 14. – № 8. – P. 1226–1232.
110. Zhang X., Zhang P., Weng Y.G., et al. Intracation and Interanion-Cation Charge-Transfer Properties of Tetrathiafulvalene-Bismuth-Halide Hybrids // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – № 17. – P. 11113–11122.
111. Chen J.Y. Ethoxycarbonylmethyl viologen induced metal halide-based hybrids: Structures, photoluminescence and photocurrent response behavior // Jiegou Huaxue. – 2018. – Vol. 37. – № 11. – P. 1756–1764.
112. Starkholm A., Kloo L., Svensson P.H. Implicit tandem organic-inorganic hybrid perovskite solar cells based on internal dye sensitization: Robotized screening, synthesis, device implementation, and theoretical insights // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – Vol. 142. – № 43. – P. 18437–18448.
113. Rühle S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells // Sol. Energy. – 2016. – Vol. 130. – P. 139–147.
114. Anyfantis G.C., Ioannou A., Barkaoui H., et al. Hybrid halobismuthates as prospective light-harvesting materials: Synthesis, crystal, optical properties and electronic structure // Polyhedron. – 2020. – Vol. 175. – P. 114180.
115. Ozório M.S., Oliveira W.X.C., Silveira J.F.R. V., et al. Novel zero-dimensional lead-free bismuth based perovskites: from synthesis to structural and optoelectronic characterization // Mater. Adv. – 2020. – Vol. 1. – № 9. – P. 3439–3448.
116. Attique S., Ali N., Ali S., et al. A Potential Checkmate to Lead: Bismuth in Organometal Halide Perovskites, Structure, Properties, and Applications // Adv. Sci. – 2020. – Vol. 7. – № 13. – P. 1903143.

117. Kubelka P., Munk F. An Article on Optics of Paint Layers (engl. Übersetzung) // Z. Tech. Phys. – 1931. – Vol. 12. – № 1930. – P. 593–601.
118. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. status solidi. – 1966. – Vol. 15. – № 2. – P. 627–637.
119. Makuła P., Pacia M., Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9. – № 23. – P. 6814–6817.
120. Yu L., Zunger A. Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108. – P. 068701.
121. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A., et al. Trapping molecular bromine: A one-dimensional bromobismuthate complex with Br_2 as a linker // Dalt. Trans. – 2016. – Vol. 45. – № 9. – P. 3691–3693.
122. Adonin S.A., Usoltsev A.N., Novikov A.S., et al. One- And Two-Dimensional Iodine-Rich Iodobismuthate(III) Complexes: Structure, Optical Properties, and Features of Halogen Bonding in the Solid State // Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 59. – № 5. – P. 3290–3296.
123. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Grigorieva A. V., et al. Supramolecular organization of the organic-inorganic hybrid $[\{p\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_3\}_2\text{Cl}][\text{BiI}_6]$: assembly of a three-dimensional structure via covalent and non-covalent interactions // Russ. Chem. Bull. – 2021. – Vol. 70. – № 1. – P. 39–46.
124. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A. V., et al. From isolated anions to polymer structures through linking with I_2 : Synthesis, structure, and properties of two complex bismuth(III) iodine iodides // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – № 7. – P. 4077–4087.
125. Askar A.M.M.S. Study of Methylammonium Lead Triiodide Intrinsic Stability and Solid-Solution behaviour in Mixed Halide Perovskite Systems. – 2018. – 116 p.
126. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // Zeitschrift für Phys. – 1921. – Vol. 5. – № 1. – P. 17–26.
127. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegards law // Phys. Rev. A. – 1991. – Vol. 43. – № 6. – P.

3161–3164.

128. Wang Z., McMeekin D.P., Sakai N., et al. Efficient and Air-Stable Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells with n-Doped Organic Electron Extraction Layers // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 5. – P. 1604186.
129. Bella F., Griffini G., Correa-Baena J.P., et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers // *Science*. – 2016. – Vol. 354. – № 6309. – P. 203–206.
130. Saliba M., Matsui T., Seo J.Y., et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – № 6. – P. 1989–1997.
131. Saliba M., Matsui T., Domanski K., et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science*. – 2016. – Vol. 354. – № 6309. – P. 206–209.
132. Tan H., Jain A., Voznyy O., et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation // *Science*. – 2017. – Vol. 355. – № 6326. – P. 722–726.
133. Zhang F., Shi W., Luo J., et al. Isomer-Pure Bis-PCBM-Assisted Crystal Engineering of Perovskite Solar Cells Showing Excellent Efficiency and Stability // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 17. – P. 1606806.
134. Arora N., Dar M.I., Hinderhofer A., et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – № 6364. – P. 768–771.
135. Hou Y., Du X., Scheiner S., et al. A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – № 6367. – P. 1192–1197.
136. Tsai H., Asadpour R., Blancon J.C., et al. Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells // *Science*. – 2018. – Vol. 360. – № 6384. – P. 67–70.
137. Leblanc N., Mercier N., Allain M., et al. 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) dication // *J. Solid State Chem.* –

2012. – Vol. 195. – P. 140–148.
138. Chen Y., Yang Z., Guo C.X., et al. Iodine-induced solvothermal formation of viologen iodobismuthates // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – № 33. – P. 5326–5333.
139. Hu Y.Q., Hui H.Y., Lin W.Q., et al. Crystal and Band-Gap Engineering of One-Dimensional Antimony/Bismuth-Based Organic-Inorganic Hybrids // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – № 24. – P. 16346–16353.
140. Wang Y., Shi C., Han X. Bin. Mixed Bromine-Chlorine Induced Great Dielectric and Second-Order Nonlinear Optical Properties Changes in Phase Transitions Compounds $[H_2mdap][BiBr_{5(1-x)}Cl_{5x}]$ ($x = 0.00-1.00$) // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – № 41. – P. 23039–23044.
141. Zheng X., Liu Y., Liu G., et al. Crystalline Mixed Halide Halobismuthates and Their Induced Second Harmonic Generation // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – № 12. – P. 4421–4431.
142. Zhou D., Zhou T., Tian Y., et al. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives // *J. Nanomater.* – 2018. – Vol. 2018. – P. 8148072.
143. Zhu H., Johansson M.B., Johansson E.M.J. The Effect of Dopant-Free Hole-Transport Polymers on Charge Generation and Recombination in Cesium–Bismuth–Iodide Solar Cells // *ChemSusChem.* – 2018. – Vol. 11. – № 6. – P. 1114–1120.
144. Khadka D.B., Shirai Y., Yanagida M., et al. Tailoring the film morphology and interface band offset of caesium bismuth iodide-based Pb-free perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – Vol. 7. – № 27. – P. 8335–8343.
145. Singh T., Kulkarni A., Ikegami M., et al. Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ for Photovoltaic Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8. – № 23. – P. 14542–14547.
146. Hamdeh U.H., Ryan B.J., Nelson R.D., et al. Solution-Processed Bismuth Halide Perovskite Thin Films: Influence of Deposition Conditions and A-Site Alloying on Morphology and Optical Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – № 11. – P. 3134–3139.
147. Jain S.M., Phuyal D., Davies M.L., et al. An effective approach of vapour assisted

- morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 49. – P. 614–624.
148. Mali S.S., Kim H., Kim D.H., et al. Anti-Solvent Assisted Crystallization Processed Methylammonium Bismuth Iodide Cuboids towards Highly Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2. – № 4. – P. 1578–1585.
149. Ossila. Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction [Electronic resource] // Ossila. – 2015. – P. 1–8. – URL: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>.
150. Liang K., Mitzi D.B., Prikas M.T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – № 1. – P. 403–411.
151. Zhang Z., Li X., Xia X., et al. High-Quality $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64% // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 8. – № 17. – P. 4300–4307.
152. Yadav P., Moon K., Biswas A., et al. Morphology-Controlled Vapor-Phase Nanowire Growth with Ruddlesden-Popper Lead Bromide Perovskite // *Chem. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – № 8. – P. 3300–3306.
153. Ran C., Wu Z., Xi J., et al. Construction of Compact Methylammonium Bismuth Iodide Film Promoting Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Organohalide Solar Cells with Open-Circuit Voltage over 0.8 V // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 8. – № 2. – P. 394–400.
154. Stümmeler D., Sanders S., Mühlenbruch S., et al. Fabrication of Methylammonium Bismuth Iodide Layers Employing Methylamine Vapor Exposure // *Phys. status solidi.* – 2019. – Vol. 216. – № 18. – P. 1900169.
155. Li T., Hu Y., Morrison C.A., et al. Lead-free pseudo-three-dimensional organic-inorganic iodobismuthates for photovoltaic applications // *Sustain. Energy Fuels.* – 2017. – Vol. 1. – № 2. – P. 308–316.
156. He Z., Gong Y., Tan Z. Recent Advances in Bismuth-Based Solar Cells: Fundamentals, Fabrication, and Optimization Strategies // *Adv. Sustain. Syst.* – 2022. – Vol. 6. – № 6. –

P. 2200051.

157. Bruker. APEX2, SAINT and SADABS // Apex II. – 2009. – P. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
158. Brucker. APEX3 and SAINT // APEX3. – 2016. – P. Madison, Wisconsin, USA.
159. G.M. Sheldrick. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data // Sadabs. – 1997.
160. Sheldrick G.M. TWINABS 2012/1: pat. Bruker, Madison, Wisconsin, USA USA. – 2012.
161. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O., et al. iMOSFLM: A new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM // Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. – 2011. – Vol. 67. – № 4. – P. 271–281.
162. Dyadkin V., Pattison P., Dmitriev V., et al. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL // J. Synchrotron Radiat. – 2016. – Vol. 23. – № 3. – P. 825–829.
163. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8.
164. Coelho A. TOPAS 4.2 // Bruker AXS GmbH. – 2009.
165. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Cryst. Res. Technol. – 2020. – Vol. 55. – № 5. – P. 1900184.
166. Svetogorov R.D. Dionis – Diffraction Open Integration Software. – 2018.
167. Palatinus L. The charge-flipping algorithm in crystallography // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 2013. – Vol. 69. – № 1. – P. 1–16.
168. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865–3868.
169. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 1456–1465.
170. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – № 1. – P. 558–561.
171. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-

- metalamorphous- semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – № 20. – P. 14251–14269.
172. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 1996. – Vol. 54. – № 16. – P. 11169–11186.
173. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 6. – № 1. – P. 15–50.
174. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5188–5192.
175. Matta C.F., Boyd R.J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2007. – 527 p.
176. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – № 3–4. – P. 170–173.
177. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools // Comput. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 49. – № 2. – P. 299–312.
178. Gonze X., Beuken J.M., Caracas R., et al. First-principles computation of material properties: The ABINIT software project // Comput. Mater. Sci. – 2002. – Vol. 25. – № 3. – P. 478–492.
179. Otero-De-La-Roza A., Johnson E.R., Luaña V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids // Comput. Phys. Commun. – 2014. – Vol. 185. – № 3. – P. 1007–1018.
180. Lyssenko K.A. Analysis of supramolecular architectures: Beyond molecular packing diagrams // Mendeleev Commun. – 2012. – Vol. 22. – № 1. – P. 1–7.
181. Ananyev I. V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., et al. Toward a Rigorous Definition of a Strength of Any Interaction between Bader's Atomic Basins // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 121. – № 23. – P. 4517–4522.
182. Peloquin A.J., McMillen C.D., Pennington W.T. Isolation of unique heterocycles formed

- from pyridine-thiocarboxamides as diiodine, iodide, or polyiodide salts // CrystEngComm. – 2022. – Vol. 24. – № 35. – P. 6251–6261.
183. Li A., Wu M., Zhang J., et al. Halogen bonds regulating structures and optical properties of hybrid iodobismuthate perovskites // Dalt. Trans. – 2023. – Vol. 52. – № 16. – P. 5065–5074.
184. Mencel K., Kinzhybalo V., Jakubas R., et al. 0D Bismuth(III)-Based Hybrid Ferroelectric: Tris(acetamidinium) Hexabromobismuthate(III) // Chem. Mater. – 2021. – Vol. 33. – № 22. – P. 8591–8601.
185. Matta C.F., Boyd R.J. An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules // Quantum Theory Atoms Mol. From Solid State to DNA Drug Des. – 2007. – 34 p.
186. Ananyev I. V., Bushmarinov I.S., Ushakov I.E., et al. Tuning of the double-well potential of short strong hydrogen bonds by ionic interactions in alkali metal hydrodicarboxylates // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – № 118. – P. 97495–97502.
187. Panova M. V., Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., et al. Supramolecular stereoelectronic effect in hemiketals // Mendeleev Commun. – 2017. – Vol. 27. – № 6. – P. 595–598.
188. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic chemistry 5th edition // John Wiley & Sons, Ltd. – 2009. – 720 p.
189. Gagor A., Weclawik M., Bondzior B., et al. Periodic and incommensurately modulated phases in a (2-methylimidazolium)tetraiodobismuthate(III) thermochromic organic-inorganic hybrid // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – № 17. – P. 3286–3296.
190. Bader R.F.W. Atoms in Molecules // Acc. Chem. Res. – 1985. – Vol. 18. – № 1. – P. 9–15.
191. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., et al. Revealing noncovalent interactions // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – № 18. – P. 6498–6506.
192. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., et al. Black hybrid iodobismuthate containing linear anionic chains // New J. Chem. – 2018. – Vol. 42. – № 8. – P. 6354–6363.
193. Zhidkova M.N., Aysina K.E., Kotov V.Y., et al. Synthesis and electropolymerization of bis(4-cyano-1-pyridino)alkanes: effect of co- and counter-ions // Electrochim. Acta. –

2016. – Vol. 219. – P. 673–681.

194. Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., et al. Synthesis, thermal stability, crystal structure and optical properties of 1,1'-(1,n-alkanediyl)bis(4-methylpyridinium) bromobismuthates // Polyhedron. – 2017. – Vol. 137. – P. 122–126.
195. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G., et al. Binuclear and polymeric bromobismuthate complexes: Crystal structures and thermal stability // Polyhedron. – 2019. – Vol. 159. – P. 318–322.
196. Carmalt C.J., Clegg W., Elsegood M.R.J., et al. Tetrahydrofuran Adducts of Bismuth Trichloride and Bismuth Tribromide // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. – № 12. – P. 3709–3712.
197. Frank W., Schneider J., Müller-Becker S. The layer polymer $\{[Bi(C_6H_6)Cl_3]_2\}^{2\infty}$: Very weak bismuth-arene bonding in the parent compound of the bismuth analogue of menshutkin complexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1993. – № 9. – P. 799–800.
198. Wang P., Chen Z.R., Li H.H. Novel Viologen/Iodobismuthate Hybrids: Structures, Thermochromisms and Theoretical Calculations // J. Clust. Sci. – 2020. – Vol. 31. – № 5. – P. 943–950.
199. Hofmann D.W.M. Fast estimation of crystal densities // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 2002. – Vol. 58. – № 3. – P. 489–493.
200. Coelho A.A. Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealing // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33. – № 3. – P. 899–908.
201. Harris K.D.M., Tremayne M., Lightfoot P., et al. Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data by Monte Carlo Methods // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – № 8. – P. 3543–3547.
202. Uddin A., Yi H. Progress and Challenges of SnO₂ Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells: A Critical Review // Solar RRL. – 2022. – Vol. 6. – № 6. – P. 2100983.

ПУБЛИКАЦИИ, В КОТОРЫХ ОТРАЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в рецензируемых научных изданиях:

1. **Buikin P.A.**, Rudenko A.Yu., Baranchikov A.E., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. 1D-Bromobismuthates of Dipyridinoalkane Derivatives // Russ. J. Coord. Chem. – 2018. – Vol. 44. – № 6. – P. 373–379. DOI: 10.1134/S1070328418060015
2. **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Baranchikov A.E., Yorov K.E., Kotov V.Yu. The relationship between the crystal structure and optical properties for isomeric aminopyridinium iodobismuthates // Mendeleev Commun. – 2018. – Vol. 28. – № 5. – P. 490–492. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.09.012
3. **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methyl viologen iodobismuthates // Polyhedron. – 2018. – Vol. 154. – P. 430–435. DOI: 10.1016/j.poly.2018.08.017
4. Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Korlyukov A.A., Smol'yakov A.F., Simonenko N.P., Yorov K.E., Gavrikov A.V. Unexpected Hydrolytic Transformation of New Type Hybrid Bromobismuthates with Methylpyrazinium Dications // Dalton Trans. – 2019. – Vol. 48. – № 22. – P. 7602–7611. DOI: 10.1039/C9DT01019J
5. Kotov V.Yu., Safiullina E.S., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Birin K.P., Yorov K.E. Hybrid halobismuthates: The unusual $\{[BiBr_6] \cdots [BiBr_5] \cdots [BiBr_6]\}^{8-}$ anionic framework // J. Mol. Struct. – 2019. – Vol. 1195. – P. 944–948. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.06.057
6. Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Yorov K.E. Mixed halide hybrid halobismuthates and their in-situ transformations // Mendeleev Commun. – 2019. – Vol. 29. – № 5. – P. 537–540. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.020
7. Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Simonenko N.P., Ilyukhin A.B. Hybrid bromobismuthates: Synthesis, thermal stability and crystal structure of multicharged 3-ammoniopyridinium derivatives // J. Mol. Struct. – 2020. – Vol. 1221. – P. 128807. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128807
8. **Buikin P.A.**, Rudenko A.Yu., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Yorov K.E., Kotov V.Yu. Bromobismuthates of 1,1'-(1,N-Alkanediyl)bis(picoline): Synthesis, Thermal Stability,

- Crystal Structures, and Optical Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2020. – Vol. 46. – № 2. – P. 111–118. DOI: 10.1134/S1070328420020049
9. **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methylviologen Bromobismuthates // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 66. – № 2. – P. 133–138. DOI: 10.1134/S0036023621020042
10. Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I.V., Gavrikov A.V., Medvedev M.G. Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions // Mendeleev Commun. – 2021. – Vol. 31. – № 2. – P. 166–169. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128807
11. Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V. Synthesis and first-principles study of structural, electronic and optical properties of tetragonal hybrid halobismuthathes $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10-x}\text{I}_x]$ // New J. Chem. – 2021. – Vol. 45. – № 39. – P. 18349–18357. DOI: 10.1039/d1nj02390j
12. **Buikin P.A.**, Rudenko A.Yu., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. Synthesis and Properties of Hybrid Halobismuthates of N-Acetylpyridinium Derivatives // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 66. – № 4. – P. 482–489. DOI: 10.1134/S0036023621040057
13. Balabanova S.P., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Rudenko A.Yu., Dorovatovskii P.V., Korlyukov A.A., Kotov V.Yu. Crystal Structure and Optical Properties of New Hybrid Halobismuthates of 2,2'-Bipyridinium Derivatives // Russ. J. Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 67. – № 7. – P. 1018–1024. DOI: 10.1134/s0036023622070038
14. Kotov V.Yu., Lunkov I.S., **Buikin P.A.**, Kottsov S.Yu., Korlyukov A.A., Rudenko A.Yu. Unusual isostructural Br/I substitution effect on the crystal structure and optical properties of hybrid halobismuthates // New J. Chem. – 2023. – Vol. 47. – № 5. – P. 2666–2672. DOI: 10.1039/d2nj05184b
15. **Buikin P.A.**, Zhavoronkov A.S., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. Solid Solutions of Pyridinium Halobismuthates // Russ. J. Inorg. Chem. – 2024. – Vol. 69. – № 2. – P. 172–177. DOI: 10.1134/s003602362360288x

16. **Buikin P.A.**, Lunkov I.S., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. 4-Methylpyridinium bismuth(III) halides // Polyhedron. – 2024. – Vol. 264. – P. 117223. DOI: 10.1016/j.poly.2024.117223
17. Dudko E.M., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V., Simonenko N.P., Kotov V.Yu. Thermal decomposition of DMSO or DMF solvates: an advanced method for obtaining new hybrid bismuth(III) halides // CrystEngComm. – 2024. – Vol. 26. – № 26. – P. 3490–3500. DOI: 10.1039/d4ce00279b

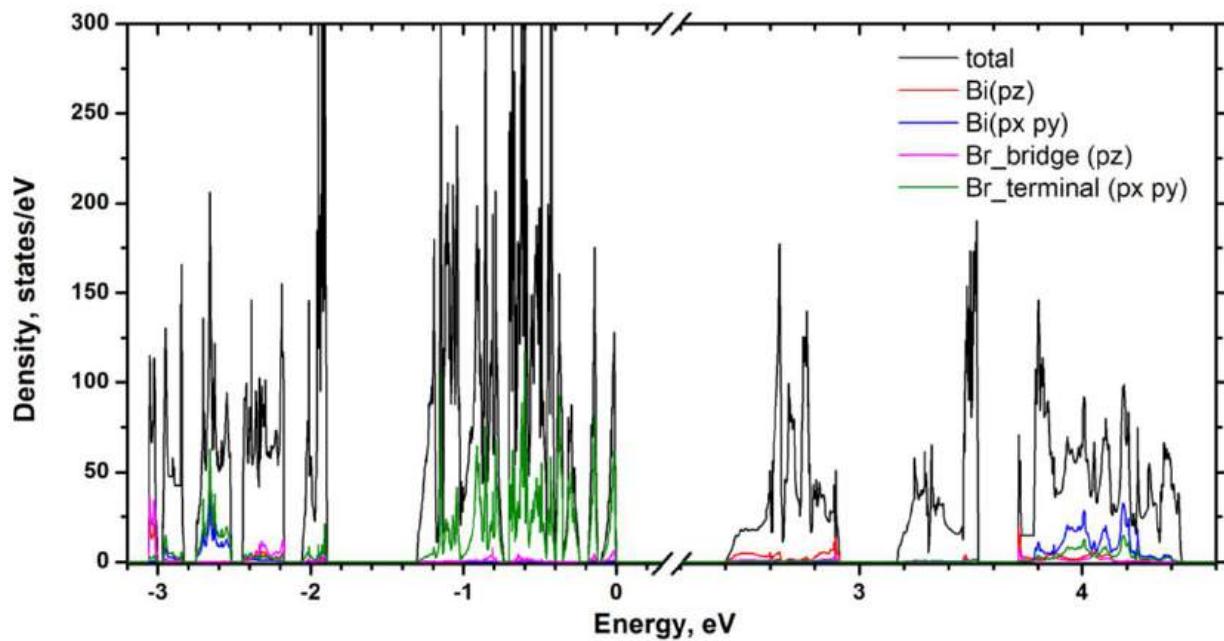
Список тезисов научных докладов по теме диссертации:

1. **Буйкин П.А.** Гибридные галовисмутаты - перспективные соединения для солнечной энергетики // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2018.
2. **Буйкин П.А.** Гибридные галовисмутаты с необычными оптическими свойствами // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2019.
3. **Буйкин П.А.** Гибридные галовисмутаты - перспективные материалы для солнечной энергетики // XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых, ИГХТУ, Иваново, Россия, 2019.
4. **Буйкин П.А.**, Котов, В.Ю. Изучение возможности кристаллической инженерии гибридных галовисмутатов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2020.
5. **Буйкин П.А.** Гибридные галовисмутаты: особенности организации структуры и получение покрытий // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2020”, МГУ, Москва, Россия, 2020.
6. **Буйкин П.А.**, Котов, В.Ю. Особенности структуры и оптических свойств твердых растворов гибридных галовисмутатов // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2021.
7. **Буйкин П.А.**, Котов В.Ю., Илюхин А.Б., Корлюков А.А. Необычные отклонения от закона Вегарда параметров кристаллической решетки и энергии запрещенной

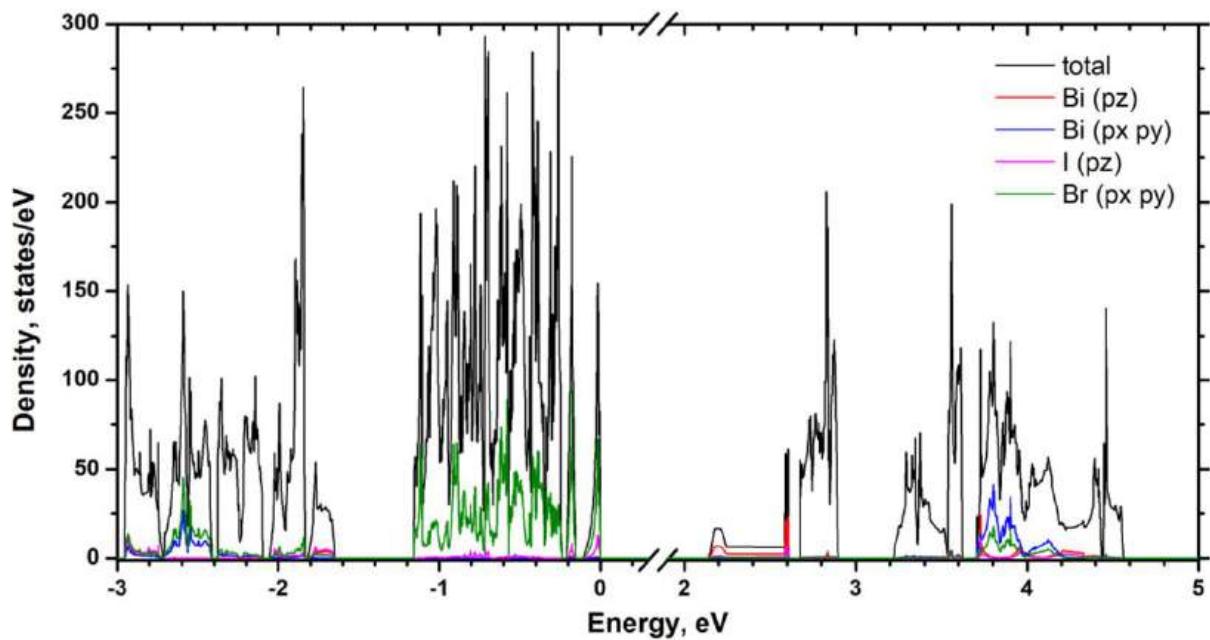
зоны полупроводника // X Национальная кристаллохимическая конференция, Терскол, Россия, 2021.

8. **Buikin P.A.** Hybrid halobismuthates: structure and optical properties // 25th Congress of the International Union of Crystallography, Prague, Czech Republic, 2021.
9. **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Kotov V.Yu. Adapting the geometry of Bi polyhedra in hybrid halobismuthates to weak interactions // III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021), Москва, Россия, 2021.
10. **Буйкин П.А.**, Котов В.Ю. Возможна ли кристаллическая инженерия гибридных галовисмутатов? // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2022.
11. **Буйкин П.А.** Решение структур гибридных галовисмутатов методом порошковой дифракции // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2023.
12. **Буйкин П.А.**, Котово В.Ю. Кристаллическая структура гибридных галовисмутатов: принципы формирования и связь с оптическими свойствами // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия, 2025.

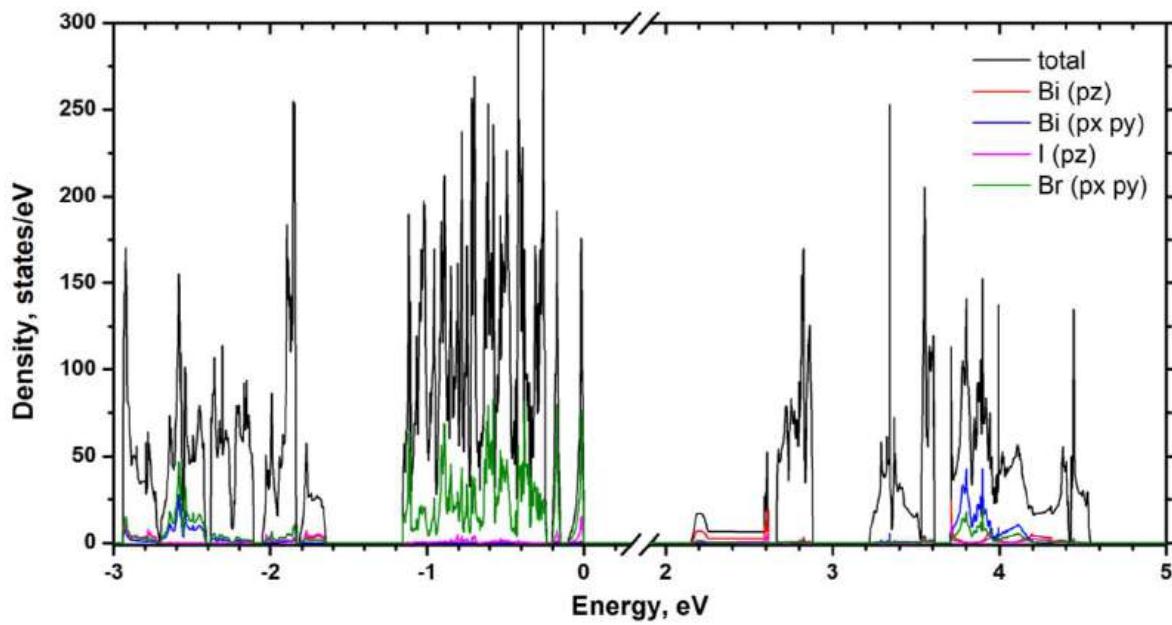
ПРИЛОЖЕНИЕ



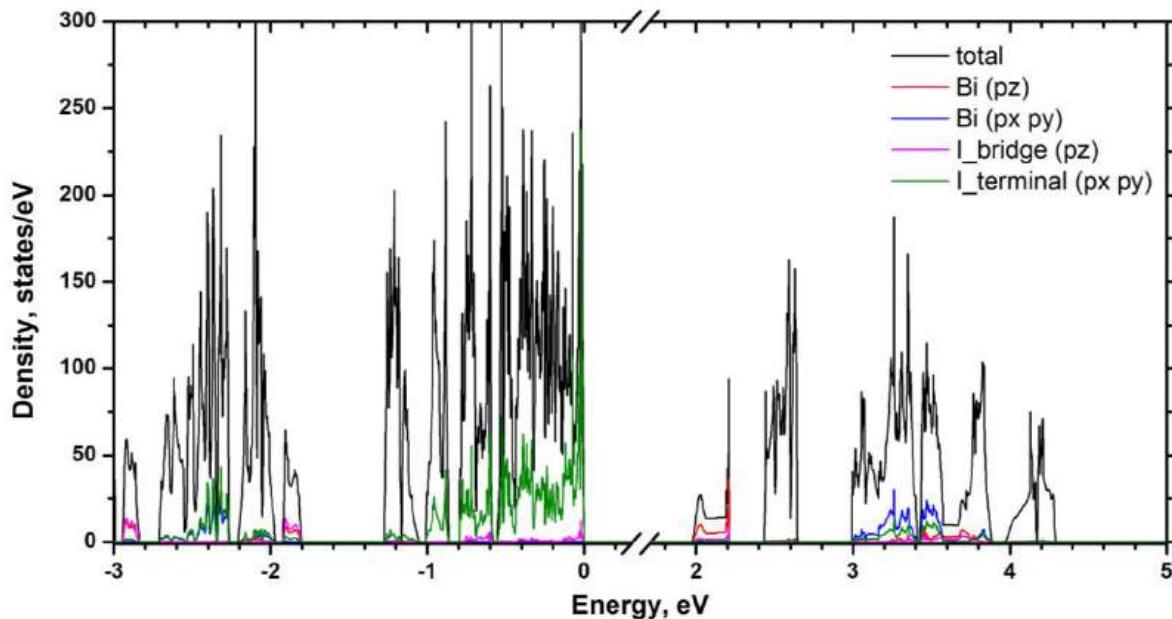
a



б



B



Г

Рисунок П1. График DOS, рассчитанный для соединений **75** (а), **m₇₅** (б), **m₇₆** (в) и **76** (г)

Таблица П1. Кристаллографические данные для структур 1-158.

Соединение	1	2	3	4	5	6
Брутто-формула	$C_{15}H_{22}BiBr_5N_4$	$C_{20}H_{33.30}BiBr_5N_4O_{0.65}$	$C_{80}H_{133}Bi_3Br_{18}N_{16}O_2$	$C_{32}H_{48}Bi_2Br_{11}KN_8$	$C_{16}H_{32}BiBr_6N_4O_{3.33}$	$C_{50}H_{75}Bi_2Br_{12}N_{13}$
Mr , г/моль	866.89	948.73	3416.34	1880.85	1022.23	2235.11
Излучение, \AA	MoK α ($\lambda = 0.71073$)					
Сингония	ромбическая	моноclinная	триclinная	триclinная	триclinная	моноclinная
a , \AA	8.7959(4)	18.641(2)	12.7167(4)	10.9936(11)	11.7922(6)	12.4840(6)
b , \AA	20.5377(10)	16.0199(18)	12.9660(4)	11.0944(11)	13.3966(7)	21.8199(12)
c , \AA	24.9416(12)	9.6422(12)	17.7614(5)	13.0953(12)	15.3074(7)	12.9009(7)
α , $^\circ$	90	90	104.6030(10)	77.5688(16)	82.819(2)	90
β , $^\circ$	90	105.008(3)	94.5060(10)	66.9079(14)	83.482(2)	91.866(2)
γ , $^\circ$	90	90	102.7500(10)	60.4064(14)	66.824(2)	90
V , \AA^3	4505.6(4)	2781.2(6)	2736.01(14)	1277.1(2)	2200.12(19)	3512.3(3)
ρ_{calc} , г/см^3	2.556	2.266	2.073	2.446	2.315	2.113
T, K	120(2)	150(2)	150(2)	150(2)	120(2)	150(2)
μ , мм^{-1}	16.702	13.541	11.432	15.598	14.207	11.871
Пр. гр.	$Pbca$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Z	8	4	1	1	3	2
F(000)	3184	1778	1620	866	1427	2104
Собрано отражений	68960	18957	43176	66578	34598	60288
Независимых отражений	6888	5127	11167	7434	10527	8735
Отражений ($I > 2\sigma(I)$)	5389	2040	8005	6530	7902	6562
R_{int}	0.0649	0.1576	0.0529	0.0845	0.0561	0.0842
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$	4.290 - 61.060	4.372 - 50.822	4.358 - 52.810	4.224 - 60.064	4.084 - 55.862	4.468 - 56.638
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0527	0.1819	0.1102	0.2218	0.1000	0.0757
R_1 ($I > \sigma(I)$)	0.0265	0.0571	0.0412	0.0782	0.0368	0.0340
GOF	0.990	0.883	0.994	1.430	0.993	0.992
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, e\AA^{-3}	-0.927/0.793	-2.061/1.636	-1.239/1.720	-5.308/8.335	-0.991/1.603	-0.851/0.961

Соединение	7	8	9	10	11	12
Брутто-формула	C ₁₆ H ₂₈ Bi ₁₂ I ₈ N ₄ O ₂	C ₄₈ H ₉₀ Bi ₁₃ I ₁₇ N ₁₂ O ₈	C ₂₈ H ₃₆ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄	C ₄₀ H ₄₄ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄	C ₈₀ H ₈₈ Bi ₃ Br ₁₇ N ₈	C ₃₀ H ₄₀ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄
Mr, г/моль	1741.58	3747.55	1645.67	1797.85	3146.99	1673.72
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	триclinная	моноclinная	моноclinная	тетрагональная	моноclinная
a, Å	11.7592(7)	11.7404(4)	9.624(3)	10.0536(2)	12.5832(4)	11.0210(4)
b, Å	19.5474(11)	13.7640(5)	19.609(6)	21.9734(4)	12.5832(4)	10.0180(4)
c, Å	7.8227(5)	14.8717(5)	11.606(4)	12.1784(2)	30.584(2)	19.8331(7)
α, °	90	94.7520(10)	90	90	90	90
β, °	100.747(2)	93.0050(10)	114.006(4)	114.5100(10)	90	101.7340(10)
γ, °	90	103.8220(10)	90	90	90	90
V, Å ³	1766.60(18)	2319.09(14)	2000.8(11)	2447.92(8)	4842.6(5)	2143.98(14)
ρ _{calc} , г/см ³	3.274	2.683	2.732	2.439	2.158	2.593
T, K	150(2)	150(2)	150(2)	120(2)	150(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	16.957	11.380	18.795	15.374	12.495	17.542
Пр. гр.	P ₂ ₁ /c	P ₁ ₁	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c	I4/m	P ₂ ₁ /n
Z	2	1	2	2	2	2
F(000)	1516	1676	1496	1656	2936	1528
Собрano отражений	43947	56695	33916	37313	30347	54585
Независимых отражений	4411	14810	4815	8671	3781	6793
Собрano отражений (I>2σ(I))	3490	12035	4292	7152	2557	5684
R _{int}	0.0691	0.0497	0.0823	0.0430	0.0809	0.0644
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	5.460 - 56.710	4.104 - 63.092	4.154 - 55.746	4.116 - 66.216	4.578 - 61.100	4.196 - 62.044
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0930	0.0852	0.2434	0.0651	0.0991	0.0593
R ₁ (I>σ(I))	0.0337	0.0339	0.0813	0.0283	0.0369	0.0269
GOF	0.969	1.027	1.493	1.038	1.022	1.034
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.686/2.137	-1.839/1.660	-7.617/5.371	-1.234/1.946	-1.724/1.072	-0.942/2.253

Соединение	13	14	15	16	17	18
Брутто-формула	C ₃₄ H ₄₈ Bi ₁₂ Br ₁₀ N ₄	C ₄₈ H ₆₀ Bi ₄ Br ₁₈ N ₁₂	C ₁₄ H ₂₅ BiBr ₆ N ₂ O ₃	C ₂₈ H ₃₆ BiBr ₈ IN ₄	C ₄₈ H ₆₆ Bi ₄ Br ₁₈ N ₆	C ₅₄ H ₇₈ Bi ₄ Br ₁₈ N ₆
Mr, г/моль	1729.82	3079.38	957.80	1403.77	3001.36	3085.52
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.67522)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	14.2567(5)	9.9964(4)	10.3705(4)	9.7162(4)	16.4918(7)	10.6567(3)
b, Å	17.9650(6)	16.4091(7)	18.0471(7)	10.1351(5)	11.2389(5)	16.5173(4)
c, Å	9.8582(3)	24.7686(11)	13.8346(5)	11.5665(5)	41.1424(18)	23.2031(5)
α, °	90	90	90	82.1770(10)	90	90
β, °	114.6920(10)	95.401(2)	99.5630(10)	65.5040(10)	94.7070(10)	92.411(3)
γ, °	90	90	90	68.6170(10)	90	90
V, Å ³	2294.04(13)	4044.8(3)	2553.27(17)	964.99(8)	7600.0(6)	4080.59(18)
ρ _{calc} , г/см ³	2.504	2.528	2.492	2.416	2.623	2.511
T, K	150(2)	150(2)	150(2)	250(2)	100(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	16.399	17.604	16.311	13.674	18.732	15.261
Пр. гр.	C ₂ /m	P ₂ ₁ /n	P ₂ ₁ /n	P ₁ ₁	P ₂ ₁ /n	P ₂ ₁ /n
Z	2	2	4	1	4	2
F(000)	1592	2788	1760	648	5432	2812
Собрano отражений	16735	43742	47092	18762	63868	25299
Независимых отражений	3794	7987	7490	6095	16731	8782
Собрano отражений (I>2σ(I))	3229	5682	6010	5136	12064	6746
R _{int}	0.0464	0.0870	0.0727	0.0459	0.0791	0.0421
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.534 - 63.024	4.556 - 52.116	4.514 - 60.116	4.316 - 63.018	4.132 - 54.236	3.338 - 53.500
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0643	0.0732	0.0830	0.0850	0.1546	0.1755
R ₁ (I>σ(I))	0.0270	0.0377	0.0360	0.0332	0.0571	0.0658
GOF	1.002	0.996	1.037	1.019	0.994	1.016
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-0.970/1.703	-1.528/1.216	-1.291/2.532	-2.333/1.749	-2.209/2.028	-3.492/3.229

Соединение	19	20	21	22	23	24
Брутто-формула	C ₁₅ H ₂₄ Bi ₁₂ Br ₁₂ N ₆	C ₁₂ H ₂₄ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄ O ₂	C ₇ H ₁₄ BiBr ₅ N ₂ O	C ₂₄ H ₄₄ Bi ₂ Br ₁₂ N ₆ O	C ₈ H ₁₅ BiBr ₆ N ₄ O ₂	C ₂₀ H ₃₆ Bi ₄ Br ₁₈ N ₈ O ₃
Mr, г/моль	1665.28	1473.41	750.73	1809.53	887.68	2710.87
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	ромбическая	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная
a, Å	13.3678(6)	11.1553(14)	9.1129(7)	11.0371(6)	8.9423(6)	26.4520(10)
b, Å	14.1378(6)	11.2184(14)	22.6442(16)	13.4220(7)	9.2461(6)	9.7440(4)
c, Å	19.1085(8)	13.2282(16)	8.2570(6)	15.1336(8)	14.0873(8)	22.4625(8)
α, °	90	90	90	90	77.477(2)	90
β, °	90	109.653(3)	107.174(2)	90.014(2)	86.384(2)	102.7780(10)
γ, °	90	90	90	90	65.451(2)	90
V, Å ³	3611.3(3)	1559.0(3)	1627.9(2)	2241.9(2)	1033.79(11)	5646.3(4)
ρ _{calc} , г/см ³	3.063	3.139	3.063	2.681	2.852	3.189
T, K	150(2)	120(2)	150(2)	120(2)	120(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	23.028	24.105	23.088	18.561	20.129	25.199
Пр. гр.	Pbcn	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pc	P1̄	C2/c
Z	4	2	4	2	2	4
F(000)	2968	1312	1344	1648	800	4792
Собрano отражений	48897	16066	24625	27279	13137	54121
Независимых отражений	5522	5158	4765	9873	5098	8278
Собрano отражений (I>2σ(I))	3808	4302	3699	8246	4212	5171
R _{int}	0.0750	0.0416	0.0632	0.0613	0.0385	0.0759
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.194 - 61.122	4.146 - 63.420	4.678 - 60.122	4.568 - 54.304	4.954 - 56.610	4.314 - 60.114
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0854	0.0585	0.1057	0.1113	0.1172	0.1132
R ₁ (I>σ(I))	0.0329	0.0257	0.0403	0.0472	0.0418	0.0470
GOF	0.992	0.998	0.954	0.983	1.039	1.040
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.373/1.360	-1.398/1.807	-1.199/1.853	-1.213/3.555	-1.068/4.489	-1.231/1.658

Соединение	25	26	27	28	29	30
Брутто-формула	C ₂₀ H ₃₇ Bi ₁₂ Br ₁₂ N ₈ O _{3.50}	C ₂₀ H ₂₈ Bi ₄ Br ₁₆ N ₈	C ₆₀ H ₈₄ Bi ₈ Br ₃₆ N ₂₄	C ₁₅ H ₂₁ Bi ₂ Br _{5.16} I _{3.84} N ₆	C ₁₅ H ₂₁ Bi ₂ I ₉ N ₆	C ₅ H ₇ BiI ₄ N ₂
<i>Mr</i> , г/моль	1822.45	2494.98	5690.11	1602.97	1845.44	811.71
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.67522)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	тетрагональная	моноclinная	моноclinная	ромбическая	ромбическая	ромбическая
<i>a</i> , Å	21.0306(17)	12.7987(3)	24.402(5)	15.0541(6)	28.8902(5)	11.8999(3)
<i>b</i> , Å	21.0306(17)	10.7742(2)	11.267(2)	12.8474(5)	9.5425(2)	15.1567(4)
<i>c</i> , Å	21.280(4)	19.2670(4)	24.712(6)	34.9720(15)	13.4798(2)	7.6774(2)
<i>α</i> , °	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> , °	90	107.6870(10)	110.254(7)	90	90	90
<i>γ</i> , °	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	9412(2)	2531.25(9)	6374(2)	6763.8(5)	3716.17(12)	1384.72(6)
ρ _{calc} , г/см ³	2.572	3.273	2.965	3.148	3.298	3.894
T, K	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	17.690	26.517	22.328	20.011	14.693	21.613
Пр. гр.	<i>I</i> 4 ₁ /a	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> bca	<i>P</i> na2 ₁	<i>P</i> b ₂ c ₁
<i>Z</i>	8	2	2	8	4	4
F(000)	6616	2192	5072	5625	3184	1384
Собрano отражений	19972	58576	13521	75467	34170	17953
Независимых отражений	1431	8437	3936	6939	12387	2035
Собрano отражений (I>2σ(I))	831	6192	3021	5286	10718	1917
R _{int}	0.2615	0.0647	0.1936	0.0950	0.0634	0.0408
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.708 - 34.480	4.384 - 63.090	4.142 - 27.404	5.388 - 52.848	3.926 - 65.360	4.352 - 60.064
wR ₂ (по всем отражениям)	0.2660	0.0907	0.2564	0.1573	0.0901	0.0693
R ₁ (I>σ(I))	0.1090	0.0352	0.0984	0.0518	0.0379	0.0267
GOF	1.404	0.975	1.108	1.156	0.988	1.119
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-0.953/0.792	-1.085/2.270	-2.218/1.834	-1.347/2.474	-2.338/1.331	-1.486/2.443

Соединение	31	32	33	34	35	36
Брутто-формула	C ₅ H ₇ BiI ₄ N ₂	C ₅ H ₇ BiI ₄ N ₂	C ₃₆ H ₄₂ Bi ₂ I ₁₂ N ₆	C ₄₅ H ₆₅ Bi ₄ I ₁₈ N ₉ O ₄	C ₃₆ H ₄₆ Bi ₂ Br ₁₂ N ₆ O ₂	C ₁₂ H ₂₈ BiBr ₇ N ₂ O ₆
Mr, г/моль	811.71	811.71	2499.51	3916.18	1971.67	1064.71
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	ромбическая	моноclinная	ромбическая	триclinная	тетрагональная
a, Å	7.6660(4)	12.2131(7)	15.9893(5)	17.0347(4)	8.1691(5)	9.6292(3)
b, Å	14.1101(7)	14.8489(8)	32.1100(10)	34.3159(8)	12.4871(7)	9.6292(3)
c, Å	12.9262(6)	7.5997(4)	11.4805(4)	14.7712(3)	13.3837(8)	15.1101(5)
α, °	90	90	90	90	88.139(2)	90
β, °	93.2850(10)	90	90.030(10)	90	82.580(2)	90
γ, °	90	90	90	90	76.417(2)	90
V, Å ³	1395.90(12)	1378.21(13)	5894.3(3)	8634.7(3)	1315.95(14)	1401.03(10)
ρ _{calc} , г/см ³	3.862	3.912	2.817	3.012	2.488	2.524
T, K	150(2)	120(2)	150(2)	150(2)	296(2)	294(2)
μ, мм ⁻¹	21.440	21.715	12.278	14.602	15.823	16.301
Пр. гр.	P2 ₁ /c	Pbcn	P2 ₁	Cmc2 ₁	P $\bar{1}$	P $\bar{4}$ n2
Z	4	4	4	4	1	2
F(000)	1384	1384	4408	6864	906	980
Собрano отражений	19544	17680	72755	76082	28021	20946
Независимых отражений	4244	2227	35317	11981	7738	2151
Собрano отражений (I>2σ(I))	3706	2001	30848	9600	5555	1829
R _{int}	0.0412	0.0443	0.0321	0.0576	0.0487	0.0450
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	5.322 - 61.010	4.318 - 62.978	4.362 - 61.078	4.290 - 58.254	4.542 - 60.160	5.016 - 60.994
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0739	0.0532	0.0988	0.1293	0.0908	0.0428
R ₁ (I>σ(I))	0.0329	0.0207	0.0376	0.0528	0.0362	0.0206
GOF	1.232	1.001	0.800	1.147	1.006	1.057
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-2.316/2.241	-1.192/1.510	-1.290/1.691	-2.583/1.935	-0.984/0.887	-0.390/0.375

Соединение	37	38	39	40	41	42
Брутто-формула	$C_{18}H_{21}BiBr_9N_3$	$C_{15}H_{21}BiBr_5N_3O$	$C_{14}H_{20}BiBr_5N_2OS$	$C_{16}H_{26}Bi_2I_8N_2O_2S_2$	$C_{18}H_{32}BiI_5N_2O_3S_3$	$C_{42}H_{60}Bi_4Br_{12.86}I_{5.14}N_6$
Mr , г/моль	1207.55	867.88	872.91	1775.67	1264.11	3164.79
Излучение, Å	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	synchrotron ($\lambda = 0.67522$)				
Сингония	ромбическая	моноclinная	моноclinная	триclinная	триclinная	ромбическая
a , Å	21.0339(8)	9.3541(9)	9.2364(10)	9.7348(3)	9.2387(7)	10.2477(3)
b , Å	12.0033(4)	25.724(5)	26.2945(19)	13.0080(4)	9.4080(7)	16.8771(3)
c , Å	12.0068(4)	9.8810(13)	9.5771(13)	15.3967(5)	20.6177(11)	42.4017(9)
α , °	90	90	90	72.3830(10)	98.224(2)	90
β , °	90	93.648(3)	92.521(6)	88.2330(10)	99.975(3)	90
γ , °	90	90	90	85.1020(10)	101.907(3)	90
V , Å ³	3031.43(18)	2372.8(6)	2323.7(4)	1851.44(10)	1697.0(2)	7333.4(3)
ρ_{calc} , г/см ³	2.646	2.429	2.495	3.185	2.474	2.866
T, K	296(2)	100	100	100.15	100	150(2)
μ , мм ⁻¹	17.692	15.859	16.280	16.291	9.948	16.382
Пр. гр.	$Pmn2_1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
Z	4	4	4	2	2	4
F(000)	2192	1592	1600	1548	1148	5634
Собрано отражений	50683	76093	49688	41812	42371	52603
Независимых отражений	8060	7255	6842	11321	9122	16331
Собрано отражений ($I > 2\sigma(I)$)	6967	5932	5199	10855	7246	15204
R_{int}	0.0681	0.0919	0.0941	0.0332	0.0624	0.0412
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, °	4.798 - 56.618	4.424 - 61.108	4.530 - 61.078	4.200 - 61.128	4.586 - 58.260	2.930 - 53.506
wR ₂ (по всем отражениям)	0.2115	0.0670	0.0674	0.0459	0.0680	0.0897
R_1 ($I > \sigma(I)$)	0.0752	0.0303	0.0378	0.0203	0.0416	0.0348
GOF	1.504	1.072	1.054	1.162	1.070	1.048
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, еÅ ⁻³	-1.538/5.957	-1.550/1.045	-1.378/1.038	-1.230/1.143	-1.953/1.469	-1.349/2.026

Соединение	43	44	45	46	47	48
Брутто-формула	C ₃₆ H ₄₂ Bi ₂ I ₁₈ N ₆	C ₄₂ H ₆₀ Bi ₄ Br _{12.86} I _{5.14} N ₆	C ₂₁ H ₃₀ Bi ₂ Br _{6.26} I _{2.74} N ₃	C ₂₁ H ₃₀ Bi ₂ Br _{6.60} I _{2.40} N ₃	C ₂₈ H ₂₈ Bi ₂ Br _{7.52} I _{2.48} N ₈	C ₂₈ H ₄₀ Bi ₂ I ₁₂ N ₄
Mr, г/моль	3260.91	3164.79	1590.38	1574.40	1810.18	2373.40
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.67522)	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.67522)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	ромбическая	ромбическая	моноclinная	моноclinная	ромбическая	моноclinная
a, Å	21.4302(10)	10.2477(3)	11.8243(4)	18.7476(7)	16.8149(6)	8.672(3)
b, Å	12.4915(6)	16.8771(3)	11.8539(4)	11.7296(3)	9.8623(4)	28.097(9)
c, Å	12.4667(6)	42.4017(9)	13.3778(4)	19.0123(7)	27.5955(10)	11.635(4)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	90	90	95.8019(11)	118.158(5)	90	109.880(6)
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	3337.3(3)	7333.4(3)	1865.48(11)	3686.0(3)	4576.3(3)	2666.0(16)
ρ _{calc} , г/см ³	3.245	2.866	2.831	2.837	2.627	2.957
T, K	100.15	150(2)	150(2)	150(2)	100(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	13.622	16.382	18.408	16.335	15.949	13.562
Пр. гр.	Pmn2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁
Z	2	4	2	4	4	2
F(000)	2840	5634	1415	2805	3251	2076
Собрano отражений	78207	52603	64774	19649	51753	23952
Независимых отражений	11847	16331	10938	6245	5076	10700
Собрano отражений (I>2σ(I))	11508	15204	10026	5705	3880	9279
R _{int}	0.0426	0.0412	0.0411	0.0344	0.0782	0.0581
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.616 - 63.238	2.930 - 53.506	4.384 - 60.104	3.988 - 47.394	4.844 - 54.312	4.350 - 53.184
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0456	0.0897	0.1128	0.0848	0.0953	0.3568
R ₁ (I>σ(I))	0.0221	0.0348	0.0450	0.0289	0.0398	0.1364
GOF	1.073	1.048	1.198	0.940	1.061	2.239
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-0.670/1.446	-1.349/2.026	-1.198/2.386	-1.460/1.399	-1.460/1.399	-3.915/15.943

Соединение	49	50	51	52	53	54
Брутто-формула	C ₅₆ H ₅₆ Bi ₁₃ Br ₁₂ I ₁₅ N ₁₆	C ₃₅ H ₃₅ Bi ₂ I ₁₂ KN ₁₀	C ₅₆ H _{77.34} Bi ₁₂ I ₅₄ K _{5.64} N ₁₆ O _{8.49}	C ₇ H ₁₀ Bi ₄ N	C ₆ H _{0.25} Bi ₅ N	C ₁₂ H ₁₄ BiBr _{4.64} I _{2.36} N ₂
<i>M_r</i> , г/моль	4442.52	2575.59	10691.40	824.74	929.80	1065.50
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	тетрагональная	моноclinнная	моноclinнная	моноclinнная	моноclinнная	моноclinнная
<i>a</i> , Å	14.7016(6)	9.8150(2)	49.305(4)	14.4469(10)	13.4121(18)	6.0891(5)
<i>b</i> , Å	14.7016(6)	14.9572(3)	10.4676(8)	14.0102(10)	14.7419(19)	18.5938(14)
<i>c</i> , Å	24.3159(10)	20.8682(4)	40.012(3)	7.7784(5)	7.7742(10)	10.4018(8)
<i>α</i> , °	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> , °	90	92.0850(10)	107.3730(10)	104.175(2)	92.348(6)	104.715(2)
<i>γ</i> , °	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	5255.6(5)	3061.53(11)	19708(3)	1526.44(18)	1535.8(3)	1139.06(15)
ρ _{calc} , Г/см ³	2.807	2.794	3.603	3.589	4.021	3.107
T, K	150(2)	150(2)	150(2)	100(2)	296.15	150(2)
μ, мм ⁻¹	14.017	11.891	19.286	19.608	21.497	19.073
Пр. гр.	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	2	2	4	4	4	2
F(000)	3936	2272	18234	1416	1565	941
Собрано отражений	37819	72867	138046	15899	20801	16026
Независимых отражений	4258	10022	35290	3116	4699	2334
Собрано отражений (I>2σ(I))	3211	7848	25162	3020	2922	2042
R _{int}	0.0553	0.0631	0.0665	0.0387	0.2033	0.0575
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	5.156 - 62.046	4.524 - 63.104	4.098 - 50.310	5.816 - 52.746	4.108 - 61.534	4.382 - 52.760
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1003	0.0838	0.1490	0.0616	0.2443	0.1015
R ₁ (I>σ(I))	0.0339	0.0309	0.0597	0.0284	0.1025	0.0447
GOF	1.01	0.924	1.421	1.326	1.016	1.221
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.235/1.665	-0.982/2.136	-2.784/4.028	-1.167/2.346	-4.109/10.526	-1.155/2.290

Соединение	55	56	57	58	59	60
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₁ Bi ₂ Br _{9.81} I _{2.19} N ₃	C ₂₀ H ₂₀ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄	C ₂₀ H ₂₂ Bi ₂ I ₁₀ N ₄ O	C ₄₀ H ₃₈ Bi ₆ I ₂₆ N ₈	C ₁₈ H ₂₄ BiBr ₇ N ₄ O	C ₁₃ H ₂₂ BiBr ₆ N ₄ O _{1.50}
Mr, г/моль	1759.16	1533.46	2021.37	5184.06	1080.76	946.78
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	ромбическая	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная
a, Å	15.0528(5)	10.9615(5)	11.7948(2)	19.6445(4)	10.0115(2)	13.8144(7)
b, Å	15.0528(5)	11.5477(5)	11.8919(2)	10.7663(2)	11.6792(3)	11.1395(5)
c, Å	28.9543(11)	14.0770(7)	14.8191(3)	22.7879(5)	13.4179(3)	15.7179(7)
α, °	90	90	90	90	102.0150(10)	90
β, °	90	107.9990(10)	107.2420(10)	108.6870(10)	92.4890(10)	96.062(2)
γ, °	120	90	90	90	111.6980(10)	90
V, Å ³	5681.7(4)	1694.67(14)	1985.16(6)	4565.53(16)	1413.24(6)	2405.2(2)
ρ _{calc} , г/см ³	3.085	3.005	3.382	3.771	2.540	2.615
T, K	150(2)	120(2)	150(2)	150(2)	100(2)	296(2)
μ, мм ⁻¹	21.428	22.178	16.649	20.345	16.152	17.311
Пр. гр.	R3c:H	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P1̄	P2 ₁ /c
Z	6	2	2	2	2	4
F(000)	4653	1368	1748	4420	992	1732
Собрano отражений	25688	22971	50428	112612	32384	29050
Независимых отражений	4008	4954	6060	13402	10041	7044
Собрano отражений (I>2σ(I))	3324	4248	5490	11421	8054	4147
R _{int}	0.0573	0.0583	0.0357	0.0671	0.0439	0.0716
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.204 - 62.108	4.658 - 60.062	4.474 - 61.082	4.228 - 60.166	4.350 - 67.604	4.490 - 60.276
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0846	0.0696	0.0701	0.1068	0.0648	0.1328
R ₁ (I>σ(I))	0.0343	0.0291	0.0275	0.0441	0.0332	0.0485
GOF	1.019	1.027	1.035	1.130	1.003	0.960
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-2.100/1.367	-1.596/2.466	-1.363/1.701	-1.727/2.192	-1.335/1.386	-1.090/1.674

Соединение	61	62	63	64	65	66
Брутто-формула	C ₁₄ H ₂₂ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄	C ₁₅ H ₂₅ BiBr ₆ N ₄ O	C ₃₂ H ₄₀ Bi ₂ Br ₁₀ N ₄ O ₄	C ₁₆ H ₂₀ BiBr ₆ KN ₂ O ₂	C ₃₂ H ₄₀ Bi ₄ I ₁₆ N ₄ O ₄	C ₃₂ H ₃₉ Bi ₂ I ₁₃ N ₄ O ₄
<i>Mr</i> , г/моль	1463.41	965.83	1761.74	999.88	3411.00	2611.33
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	ромбическая	моноclinная	триclinная	триclinная
<i>a</i> , Å	12.0490(4)	8.6184(6)	19.0333(7)	20.9081(4)	11.3393(4)	11.2141(5)
<i>b</i> , Å	10.4839(3)	13.8520(9)	21.0867(9)	8.02500(10)	12.2558(4)	11.8728(5)
<i>c</i> , Å	12.6260(4)	11.2973(7)	12.2648(5)	8.32310(10)	13.9630(5)	22.5318(9)
<i>α</i> , °	90	90	90	90	67.5887(13)	94.3140(10)
<i>β</i> , °	106.8900(10)	111.027(2)	90	110.1290(10)	79.4126(13)	91.9330(10)
<i>γ</i> , °	90	90	90	90	69.4982(12)	91.6680(10)
<i>V</i> , Å ³	1526.12(8)	1258.89(14)	4922.5(3)	1311.21(3)	1677.46(10)	2988.2(2)
ρ _{calc} , г/см ³	3.185	2.548	2.377	2.533	3.377	2.902
T, K	296(2)	298(2)	297(2)	150(2)	150(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	24.618	16.538	15.293	16.039	17.853	12.629
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> nma	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄
<i>Z</i>	2	2	4	2	1	2
F(000)	1300	888	3232	916	1472	2292
Собрano отражений	20408	42162	92686	18543	38593	55996
Независимых отражений	5007	7708	6315	2634	9095	16824
Собрano отражений (I>2σ(I))	3697	6773	5006	2528	7231	13814
R _{int}	0.0445	0.0499	0.0730	0.0368	0.0417	0.0312
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	5.144 - 63.032	4.854 - 61.144	4.398 - 56.750	5.212 - 67.536	4.832 - 59.148	4.808 - 61.072
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0772	0.1456	0.0825	0.0545	0.0598	0.1002
R ₁ (I>σ(I))	0.0334	0.0490	0.0335	0.0209	0.0337	0.0374
GOF	1.000	1.083	1.146	1.081	1.014	0.922
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-0.920/1.245	-1.559/1.421	-0.635/1.255	-1.323/1.017	-1.414/1.608	-1.293/2.418

Соединение	67	68	69	70	71	72
Брутто-формула	C ₃₀ H ₄₂ Bi ₁₂ Br ₉ N ₃ O ₃	C ₃₀ H ₄₂ Bi ₁₂ Br ₉ N ₃ O ₃	C ₄₀ H ₅₆ Bi ₄ I _{17.38} N ₄ O ₄	C ₄₀ H ₃₆ Bi ₂ Br ₁₀ N ₈	C ₁₀ H ₉ BiBr ₄ N ₂	C ₃₉ H ₄₄ Bi ₂ Br ₁₂ N ₆ O
Mr, г/моль	1629.81	1629.81	3698.33	1845.83	685.81	1989.68
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная	ромбическая
a, Å	13.7746(5)	12.9904(4)	13.3591(3)	13.275(2)	11.9894(3)	22.2572(10)
b, Å	24.0388(9)	28.2169(8)	23.1437(5)	13.851(3)	17.7949(5)	15.3294(7)
c, Å	14.1676(5)	13.8508(4)	12.8497(3)	13.916(3)	7.3991(2)	15.7019(7)
α, °	90	90	90	89.267(16)	90	90
β, °	100.2890(10)	111.4160(10)	94.9703(7)	75.687(19)	94.6080(10)	90
γ, °	90	90	90	85.37(2)	90	90
V, Å ³	4615.8(3)	4726.4(2)	3957.92(15)	2471.2(9)	1573.50(7)	5357.3(4)
ρ _{calc} , г/см ³	2.345	2.290	3.103	2.481	2.895	2.467
T, K	297(2)	297(2)	297(2)	150(2)	296.15	150(2)
μ, мм ⁻¹	15.436	15.075	15.677	15.235	21.344	15.547
Пр. гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P1	C2/c	Pccn
Z	4	4	2	2	4	4
F(000)	2992	2992	3218	1696	1224	3656
Собрano отражений	90865	82909	100493	37751	12810	124151
Независимых отражений	9455	10433	8761	9022	2415	6703
Собрano отражений (I>2σ(I))	6407	8018	7149	5279	2170	4602
R _{int}	0.0982	0.0833	0.0698	0.1188	0.0476	0.1354
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.160 - 52.808	4.678 - 54.238	4.572 - 54.290	4.158 - 50.698	6.660 - 61.106	4.140 - 56.762
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1385	0.1005	0.1220	0.1320	0.0695	0.15
R ₁ (I>σ(I))	0.0422	0.0375	0.0527	0.0679	0.0280	0.0539
GOF	0.863	1.012	1.133	1.241	1.063	1.065
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.647/0.722	-1.076/1.190	-1.225/1.152	-1.824/2.627	-1.417/1.248	-2.513/1.934

Соединение	73	74	75	76	77	78
Брутто-формула	C ₂₈ H ₃₂ Bi ₂ I ₁₀ N ₄	C ₅₀ H ₆₂ Bi ₃ Br ₁₇ N ₈ O ₃	C ₁₈ H ₁₈ BiBr ₅ N ₂	C ₃₆ H ₃₆ Bi ₂ I ₁₀ N ₄	C ₄₂ H ₅₄ BiBr ₇ N ₄ O ₃ S ₃	C ₄₂ H ₅₄ BiI ₇ N ₄ O ₃ S ₃
Mr, г/моль	2111.53	2808.48	870.87	2211.65	1527.42	1856.35
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.79312)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	триclinная	тетрагональная	тетрагональная	моноclinная	моноclinная
a, Å	20.3914(9)	10.0709(4)	12.890(2)	13.1552(19)	16.5194(9)	16.9076(7)
b, Å	11.8272(5)	13.3048(5)	12.890(2)	13.1552(19)	14.5925(9)	15.1942(7)
c, Å	20.8858(9)	13.8748(5)	13.861(2)	14.799(3)	13.2748(7)	13.5491(6)
α, °	90	86.5710(10)	90	90	90	90
β, °	117.4500(10)	84.6510(10)	90	90	125.2900(10)	125.4550(10)
γ, °	90	82.732(2)	90	90	90	90
V, Å ³	4470.0(3)	1833.96(12)	2303.0(8)	2561.2(9)	2612.0(3)	2835.3(2)
ρ _{calc} , г/см ³	3.138	2.543	2.512	2.868	1.942	2.174
T, K	150(2)	150(2)	120(2)	293(2)	100(2)	100(2)
μ, мм ⁻¹	14.794	16.482	16.336	13.857	8.889	7.068
Пр. гр.	P2 ₁ /n	P ₁	I4	I4	C2/m	C2/m
Z	4	1	4	2	2	2
F(000)	3696	1286	1592	1952	1468	1720
Собрano отражений	50091	30377	16399	11591	22807	25970
Независимых отражений	13075	10695	3837	2940	4494	5397
Собрano отражений (I>2σ(I))	11364	7440	3570	2686	4043	4934
R _{int}	0.1093	0.0610	0.0487	0.0396	0.0428	0.0262
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.086 - 60.064	4.092 - 60.096	4.316 - 62.994	4.624 - 61.912	4.112 - 63.086	4.110 - 66.358
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1149	0.0795	0.0657	0.1221	0.0601	0.0484
R ₁ (I>σ(I))	0.0734	0.0427	0.0276	0.0459	0.0259	0.0215
GOF	1.195	1.014	1.053	1.095	1.003	0.985
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.61/2.465	-2.732/1.760	-1.088/2.487	-1.282/1.696	-1.650/1.392	-1.469/0.794

Соединение	79	80	81	82	83	84
Брутто-формула	C ₅₄ H ₅₄ Bi ₁₂ Br _{8.49} Cl _{3.51} N ₆	C ₂₇ H ₂₈ BiBr _{4.11} Cl _{1.89} N ₃	C ₁₁ H ₁₅ BiBr ₄ NOS	C ₁₁ H ₁₅ BiI ₄ NOS	C ₃₀ H ₃₄ Bi ₂ I ₉ N ₄ O	C ₃₀ H ₃₄ Bi ₆ N ₄ O
Mr, г/моль	2007.85	998.93	737.92	925.88	2026.67	1436.99
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	триклинная	триклинная	моноclinная	моноclinная	триклинная	триклинная
a, Å	12.790(3)	9.4546(10)	11.442(3)	11.7459(14)	10.4022(5)	11.0547(5)
b, Å	14.769(4)	13.2860(12)	13.461(3)	14.2042(19)	12.5641(7)	13.7612(6)
c, Å	19.156(5)	13.9063(11)	12.460(3)	12.5884(15)	19.9063(10)	13.8907(6)
α, °	67.593(5)	81.087(3)	90	90	94.466(2)	74.6500(10)
β, °	73.276(5)	76.125(4)	107.555(7)	106.018(4)	103.2530(10)	87.7940(10)
γ, °	80.529(7)	69.233(4)	90	90	112.5700(10)	72.9350(10)
V, Å ³	3197.5(13)	1581.0(3)	1829.8(8)	2018.7(4)	2298.2(2)	1946.28(15)
ρ _{calc} , г/см ³	2.085	2.098	2.679	3.046	2.929	2.452
T, K	140	100	140	140	100(2)	100(2)
μ, мм ⁻¹	10.987	10.951	18.476	14.948	13.719	9.316
Пр. гр.	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $2_1/n$	P $2_1/n$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	2	2	4	4	2	2
F(000)	1886	940	1340	1628	1786	1302
Собрano отражений	40876	62971	18230	20088	53186	46406
Независимых отражений	12597	9451	3599	3976	15231	12915
Собрano отражений (I>2σ(I))	9665	7008	3122	3347	14053	12041
R _{int}	0.0542	0.0816	0.0600	0.0668	0.0401	0.0282
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	2.372 - 52.044	3.288 - 61.194	4.240 - 52.030	4.200 - 52.034	4.384 - 63.190	4.232 - 63.112
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1182	0.0633	0.0785	0.0714	0.0588	0.0511
R ₁ (I>σ(I))	0.0487	0.0384	0.0323	0.0303	0.0258	0.0214
GOF	1.028	1.040	1.034	1.026	1.089	1.026
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-2.588/3.971	-0.997/1.559	-0.896/2.216	-1.473/1.019	-1.858/2.220	-1.506/1.371

Соединение	85	86	87	88	89	90
Брутто-формула	$C_{120}H_{136}Bi_4I_{24}N_{16}O_4$	$C_{45}H_{57}Bi_7N_7O_3$	$C_{13}H_{22}BiBr_4NO_2S_2$	$C_{54}H_{54}Bi_4I_{18}N_6$	$C_{54}H_{54}Bi_2I_{12}N_6$	$C_{36}H_{36}N_4Bi_4Br_{16}$
Mr , г/моль	5747.96	1841.25	817.05	3907.15	2727.88	2639.10
Излучение, \AA	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	synchrotron ($\lambda = 0.740$)	synchrotron ($\lambda = 0.740$)	synchrotron ($\lambda = 0.740$)
Сингония	ромбическая	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная
a , \AA	22.399(2)	17.3495(14)	8.9691(6)	19.0331	30.3003	11.4554
b , \AA	21.812(2)	14.7084(12)	7.7432(5)	18.9197	14.4773	12.0652
c , \AA	32.531(3)	13.8354(11)	32.429(2)	12.6517	17.1967	11.9352
α , $^\circ$	90	90	90	90	90	79.104
β , $^\circ$	90	121.690(2)	93.921(3)	105.881	109.143	106.310
γ , $^\circ$	90	90	90	90	90	113.810
V , \AA^3	15894(3)	3004.2(4)	2246.9(3)	4382	7126	1443
ρ_{calc} , г/см^3	2.402	2.035	2.415	2.96	2.54	3.04
T, K	100.15	150.15	140	293(2)	293(2)	293(2)
μ , мм^{-1}	9.126	6.571	15.152	-	-	-
Пр. гр.	$Pca2_1$	$C2/m$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$
Z	4	2	4	2	4	1
F(000)	10416	1708	1512	3412	4888	1172
Собрано отражений	216605	24670	4308	1924	1446	509
Независимых отражений	31241	4549	4308	1924	1446	509
Собрано отражений ($I > 2\sigma(I)$)	26987	3930	2554	1204	849	436
R_{int}	0.0624	0.0281	-	0.0406	-	-
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$	2.892 - 52.044	4.730 - 60.090	2.518 - 55.740	2.00 - 23.80	2.00 - 25.00	2.00 - 25.00
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1794	0.1562	0.4464	0.2711	0.6588	0.8282
R_1 ($I > \sigma(I)$)	0.0778	0.0631	0.1848	-	-	-
GOF	1.179	1.051	1.523	2.000	2.162	12.725
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, e\AA^{-3}	-5.423/2.783	-3.621/3.775	-9.592/7.100	-	-	-

Соединение	91	92	93	94	95	96
Брутто-формула	$C_{18}H_{18}N_2Bi_2I_8$	$C_{24}H_{28}BiBr_5N_2OS$	$C_{18}H_{16}BiBr_5N_2$	$C_{45}H_{48}Bi_2Br_{12}N_5O_4$	$C_{26}H_{32}BiBr_5N_2OS$	$C_{20}H_{32.64}Bi_2Br_{6.92}I_{3.08}N_{8O_{0.32}}$
Mr , г/моль	1695.55	1001.07	868.86	2099.76	1029.12	1752.09
Излучение, \AA	synchrotron ($\lambda = 0.740$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	synchrotron ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	моноclinная	триклинная	тетрагональная
a , \AA	8.1500	8.3209(6)	9.0850(11)	33.5758(12)	8.358(4)	16.2130(9)
b , \AA	9.8510	12.9070(10)	11.9749(12)	9.4481(3)	13.215(6)	16.2130(9)
c , \AA	10.6747	13.9577(11)	12.2092(15)	18.8579(6)	14.616(7)	31.7440(19)
α , $^\circ$	103.629	92.315(3)	111.842(4)	90	86.924(12)	90
β , $^\circ$	90.027	101.335(2)	103.003(4)	101.941(2)	76.967(14)	90
γ , $^\circ$	99.736	91.349(2)	101.962(4)	90	88.650(11)	90
V , \AA^3	820	1467.83(19)	1137.4(2)	5852.8(3)	1570.5(12)	8344.3(11)
ρ_{calc} , г/см^3	3.41	2.265	2.537	2.383	2.176	2.789
T, K	293(2)	100.15	100	100	140	100(2)
μ , мм^{-1}	-	12.903	16.538	14.241	12.063	17.356
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$I4_1/acd$
Z	1	2	2	4	2	8
F(000)	730	936	792	3884	968	6261
Собрано отражений	689	27771	11076	27235	6201	28481
Независимых отражений	689	5373	4479	5760	6201	2068
Собрано отражений ($I > 2\sigma(I)$)	509	4602	3965	4760	5446	1749
R_{int}	0.0437	0.0677	0.0437	0.0566	-	0.1008
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$	2.00 - 32.00	4.242 - 50.752	3.812 - 52.038	2.480 - 52.040	2.864 - 52.042	4.382 - 52.124
wR ₂ (по всем отражениям)	0.2301	0.2590	0.1019	0.1663	0.1395	0.1330
R_1 ($I > \sigma(I)$)	-	0.1017	0.0387	0.0462	0.0542	0.0457
GOF	1.309	1.087	1.042	1.045	1.134	1.104
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, e\AA^{-3}	-	-2.395/2.780	-1.273/2.045	-1.676/1.710	-1.399/1.896	-1.681/2.116

Соединение	97	98	99	100	101	102
Брутто-формула	C ₁₆ H ₂₄ Bi ₁₂ Br ₁₀ N ₈	C ₆ H ₁₂ BiBr ₅ N ₄ O ₂	C ₆ H ₁₂ BiI ₅ N ₄ O ₂	C ₅ H ₆ BiBr _{3.37} I _{0.63} N	C ₅ H ₆ BiBr _{2.79} I _{1.22} N	C ₅ H ₆ BiBr _{3.05} I _{0.95} N
Mr, г/моль	1545.49	780.73	1015.68	638.21	665.82	653.25
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	ромбическая	ромбическая	моноclinная	моноclinная	ромбическая
a, Å	10.2354(5)	8.4065(4)	8.5476(6)	12.5950(13)	12.7119(12)	13.626(2)
b, Å	15.3510(7)	17.2029(7)	18.6701(13)	13.1402(13)	13.2007(14)	7.5502(11)
c, Å	11.4274(5)	11.5767(5)	12.2568(8)	7.5420(7)	7.5845(7)	24.215(4)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	106.849(2)	90	90	106.850(3)	107.207(3)	90
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	1718.44(14)	1674.18(13)	1956.0(2)	1194.6(2)	1215.8(2)	2491.2(7)
ρ _{calc} , г/см ³	2.987	3.097	3.449	3.549	3.638	3.483
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	100.00	100.00	260
μ, мм ⁻¹	21.875	22.464	16.906	27.609	26.690	26.246
Пр. гр.	P2 ₁ /n	Pnma	Pnma	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pbca
Z	2	4	4	4	4	8
F(000)	1384	1400	1760	1109	1151	2264
Собрano отражений	31564	28488	25981	3653	2389	17012
Независимых отражений	6488	3244	2946	3653	2389	2988
Собрano отражений (I>2σ(I))	5676	2479	2500	3118	2266	1903
R _{int}	0.0585	0.0802	0.0495			0.0602
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.572 - 66.424	4.240 - 66.304	4.364 - 60.172	3.378 - 61.116	3.354 - 52.042	3.364 - 56.056
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0683	0.0841	0.0812	0.0815	0.1497	0.0737
R ₁ (I>σ(I))	0.0295	0.0329	0.0294	0.0356	0.0510	0.0367
GOF	1.007	0.877	1.120	1.235	1.055	1.038
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.970/2.800	-2.364/1.632	-2.095/2.139	-1.922/2.008	-2.737/2.836	-1.223/1.172

Соединение	103	104	105	106	107	108
Брутто-формула	$C_{15}H_{17}Bi_2Br_{7.74}I_{1.26}N_3$	$C_5H_6BiBr_{0.60}I_{3.40}N$	$C_5H_6BiBr_{0.28}I_{3.72}N$	$C_5H_6BiI_4N$	$C_5H_6BiI_4N$	$C_{35}H_{42}Bi_2Br_{12.08}N_{7.92}O_2$.76
Mr , г/моль	1435.67	768.49	783.41	796.69	796.70	2001.08
Излучение, \AA	MoK α ($\lambda = 0.71073$)					
Сингония	триклинная	ромбическая	ромбическая	ромбическая	моноclinная	моноclinная
a , \AA	7.875(10)	14.1678(5)	12.7378(8)	12.7616(18)	12.5916(6)	9.5789(5)
b , \AA	9.672(13)	7.6246(3)	14.1771(10)	14.2575(18)	28.3641(13)	17.1841(9)
c , \AA	22.52(3)	24.7299(9)	7.7199(6)	7.7584(9)	7.6758(4)	33.5431(18)
α , $^\circ$	90.09(3)	90	90	90	90	90
β , $^\circ$	90.05(4)	90	90	90	95.5473(15)	94.8134(19)
γ , $^\circ$	113.97(3)	90	90	90	90	90
V , \AA^3	1567(4)	2671.42(17)	1394.10(17)	1411.6(3)	2728.6(2)	5501.9(5)
ρ_{calc} , г/см^3	3.042	3.822	3.733	3.749	3.879	2.416
T, K	100	100.15	250.00	290	100.15	100(2)
μ , мм^{-1}	22.330	22.808	21.646	21.196	21.931	15.200
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$Pbca$	$Pbcn$	$Pbcn$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Z	2	8	4	4	8	4
F(000)	1263	2618	1332	1352	2704	3673
Собрано отражений	16566	69541	25916	31970	6553	50795
Независимых отражений	5618	4072	2121	2101	6553	13447
Собрано отражений ($I > 2\sigma(I)$)	991	3260	1423	1397	6135	10179
R_{int}	0.6659	0.0627	0.0556	0.0718		0.0454
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$	4.608 - 50.696	4.372 - 61.064	4.298 - 61.012	5.714 - 61.174	4.338 - 55.958	4.338 - 56.694
wR ₂ (по всем отражениям)	0.5419	0.0606	0.0617	0.0913	0.1120	0.1100
R_1 ($I > \sigma(I)$)	0.2451	0.0380	0.0363	0.0340	0.0577	0.0437
GOF	0.965	1.194	1.146	1.081	1.271	1.046
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, e\AA^{-3}	-1.750/2.100	-1.735/1.607	-1.369/0.809	-1.126/1.070	-2.420/2.612	-1.284/2.097

Соединение	109	110	111	112	113	114
Брутто-формула	C ₁₄ H ₁₈ BiBr _{4.39} I _{0.61} N ₂	C ₁₄ H ₁₈ BiBr _{4.06} I _{0.94} N ₂	C ₁₄ H ₁₈ BiBr _{3.78} I _{1.22} N ₂	C ₁₄ H ₁₈ BiBr _{3.41} I _{1.59} N ₂	C ₆ H ₈ BiBr _{2.89} I _{1.11} N	C ₆ H ₈ BiBr _{3.05} I _{0.95} N
Mr, г/моль	851.61	867.12	880.04	897.43	674.68	667.39
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	12.0767(8)	12.1086(4)	12.168(3)	12.1996(7)	14.6616(17)	12.9606(7)
b, Å	11.5480(9)	11.5295(4)	11.602(3)	11.5845(8)	13.4179(14)	13.4844(8)
c, Å	14.9324(10)	15.0033(6)	15.055(4)	15.0730(11)	7.4226(10)	7.6947(4)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	92.349(3)	92.440(2)	92.439(6)	92.533(5)	116.713(4)	106.466(2)
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	2080.7(3)	2092.65(13)	2123.5(9)	2128.1(2)	1304.4(3)	1289.62(12)
ρ _{calc} , г/см ³	2.719	2.752	2.753	2.801	3.436	3.437
T, K	100	100	140	100	100	100
μ, мм ⁻¹	17.805	17.561	17.188	16.993	24.958	25.352
Пр. гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4	4	4
F(000)	1540	1564	1584	1610	1176	1164
Собрano отражений	14073	16052	12550	15210	8561	21375
Независимых отражений	4091	4621	4189	4193	1393	2835
Собрano отражений (I>2σ(I))	3331	3559	2404	2989	1128	2469
R _{int}	0.0590	0.0588	0.0962	0.0733	0.0621	0.0732
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.254 - 52.024	4.236 - 54.204	4.218 - 52.136	4.206 - 52.044	4.346 - 53.738	3.276 - 54.206
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0609	0.0852	0.1060	0.1488	0.1170	0.0684
R ₁ (I>σ(I))	0.0386	0.0386	0.0472	0.0564	0.0479	0.0282
GOF	1.108	1.025	0.913	1.017	1.160	1.046
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.193/1.177	-1.176/1.757	-1.288/1.129	-1.624/2.439	-1.655/2.210	-1.620/1.778

Соединение	115	116	117	118	119	120
Брутто-формула	C ₆ H ₈ BiBr _{2.43} I _{1.57} N	C ₆ H ₈ BiBr _{2.06} I _{1.94} N	C ₆ H ₈ BiBr _{1.86} I _{2.14} N	C ₆ H ₈ BiBr _{1.34} I _{2.66} N	C ₆ H ₈ BiBr _{0.62} I _{3.38} N	C ₆ H ₈ BiBr _{0.68} I _{3.33} N
Mr, г/моль	696.65	713.80	723.19	747.86	781.58	779.00
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)					
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	14.7372(14)	14.7863(15)	14.822(2)	14.909(3)	14.9570(12)	13.3210(13)
b, Å	13.5155(13)	13.5626(14)	13.625(2)	13.749(3)	13.8400(12)	13.8949(12)
c, Å	7.4667(8)	7.4856(10)	7.5172(13)	7.5607(16)	7.5818(7)	7.8966(7)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	116.585(3)	116.500(4)	116.377(5)	116.121(6)	116.159(3)	105.907(4)
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	1330.0(2)	1343.4(3)	1360.0(4)	1391.5(5)	1408.7(2)	1405.6(2)
ρ _{calc} , г/см ³	3.479	3.529	3.532	3.570	3.685	3.681
T, K	100	100	100	100	100	100.00
μ, мм ⁻¹	24.158	23.669	23.247	22.378	21.643	21.726
Пр. гр.	C ₂ /c	P2 ₁ /c				
Z	4	4	4	4	4	4
F(000)	1209	1236	1250	1288	1339	1335
Собрano отражений	10870	8642	8903	7675	8718	3350
Независимых отражений	1476	1490	1344	1274	1493	3350
Собрano отражений (I>2σ(I))	1191	1241	1034	1078	1216	3085
R _{int}	0.0672	0.0656	0.0679	0.0583	0.0420	0.000
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.316 - 54.206	4.300 - 54.360	5.980 - 52.134	4.246 - 50.668	4.226 - 53.562	3.180 - 55.752
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0673	0.0829	0.0899	0.1526	0.0682	0.0606
R ₁ (I>σ(I))	0.0348	0.0386	0.0471	0.0641	0.0357	0.0266
GOF	1.158	1.196	1.138	1.138	1.129	1.129
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-0.948/0.848	-1.642/0.901	-1.167/1.042	-2.188/2.161	-1.115/0.980	-1.668/1.392

Соединение	121	122	123	124	125	126
Брутто-формула	C ₆ H ₈ BiBr _{0.24} I _{3.77} N	C ₆ H ₈ BiBr _{0.19} I _{3.81} N	C ₆ H ₈ BiI ₄ N	C ₆ H ₈ BiBr _{2.41} I _{1.60} N	C ₁₂ H ₁₆ BiBr _{4.48} I _{0.52} N ₂	C ₆ H ₈ BiBr _{2.32} I _{1.68} N
Mr, г/моль	799.67	801.90	810.71	697.70	821.23	701.58
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная
a, Å	13.3546(11)	13.3742(16)	13.455(3)	9.0456(4)	9.3384(3)	9.0463(2)
b, Å	13.9417(11)	13.9663(16)	14.006(2)	19.5420(10)	10.6359(3)	19.5496(6)
c, Å	7.9345(7)	7.9517(9)	7.9744(14)	7.5239(4)	10.7263(3)	7.5182(3)
α, °	90	90	90	90	99.9130(10)	90
β, °	105.823(3)	105.846(4)	106.110(8)	93.131(2)	108.7800(10)	93.158(2)
γ, °	90	90	90	90	96.9660(10)	90
V, Å ³	1421.3(2)	1428.8(3)	1443.7(5)	1328.01(11)	975.59(5)	1327.59(7)
ρ _{calc} , г/см ³	3.737	3.728	3.730	3.490	2.796	3.510
T, K	100.00	100	100.00	100.00	100.00	100.00
μ, мм ⁻¹	21.205	21.063	20.728	24.178	19.026	24.130
Пр. гр.	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P1̄	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4	2	4
F(000)	1367	1370	1384	1211	739	1217
Собрano отражений	23382	11837	2634	25213	25392	27587
Независимых отражений	3396	2613	2634	4036	9435	6502
Собрano отражений (I>2σ(I))	3146	2145	2336	3292	8042	5410
R _{int}	0.0476	0.0690	0.000	0.0593	0.0274	0.0390
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	3.170 - 55.748	3.166 - 50.700	3.150 - 50.694	4.968 - 61.168	5.042 - 73.110	4.166 - 73.036
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0739	0.0936	0.1992	0.0475	0.0453	0.0468
R ₁ (I>σ(I))	0.0390	0.0543	0.0673	0.0309	0.0229	0.0299
GOF	1.217	1.158	1.184	1.059	1.033	1.140
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-2.138/1.677	-2.327/2.100	-3.045/4.033	-1.071/1.197	-1.127/0.995	-1.367/1.304

Соединение	127	128	129	130	131	132
Брутто-формула	C ₆ H ₈ BiBr _{1.93} I _{2.07} N	C ₆ H ₈ BiBr _{1.32} I _{2.68} N	C ₆ H ₈ BiBr _{0.67} I _{3.33} N	C ₁₂ H ₁₆ BiBr _{3.43} I _{1.57} N ₂	C ₆ H ₈ BiBr _{0.23} I _{3.77} N	C ₆ H ₈ BiI ₄ N
Mr, г/моль	720.14	748.80	779.35	870.81	800.02	810.71
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	9.1065(3)	9.1964(2)	9.3177(3)	9.4314(16)	9.4054(3)	12.7975(5)
b, Å	19.6044(7)	19.7015(5)	19.8191(6)	10.7345(18)	19.8846(7)	14.6467(6)
c, Å	7.5469(4)	7.5970(2)	7.6219(3)	10.7835(16)	7.6457(3)	7.5975(3)
α, °	90	90	90	100.017(4)	90	90
β, °	93.293(2)	93.4950(10)	93.9530(10)	108.553(5)	94.3550(10)	93.7800(10)
γ, °	90	90	90	97.055(5)	90	90
V, Å ³	1345.10(10)	1373.89(6)	1404.18(8)	1000.5(3)	1425.79(9)	1420.99(10)
ρ _{calc} , г/см ³	3.556	3.620	3.687	2.891	3.727	3.79
T, K	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100(2)
μ, мм ⁻¹	23.549	22.652	21.743	18.074	21.134	21.06
Пр. гр.	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P1	P2 ₁ /c	Pc
Z	4	4	4	2	4	4
F(000)	1245	1289	1336	777	1368	1384
Собрano отражений	28164	29088	28619	16204	60556	4364
Независимых отражений	6542	6740	6857	6096	5686	4364
Собрano отражений (I>2σ(I))	5300	5614	6170	4951	5066	4327
R _{int}	0.0446	0.0406	0.0280	0.0461	0.0575	0.0685
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.156 - 72.772	4.134 - 73.090	4.110 - 72.876	3.926 - 61.010	4.096 - 67.456	5.562 - 61.122
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0480	0.0463	0.0395	0.0647	0.0471	0.0853
R ₁ (I>σ(I))	0.0303	0.0275	0.0201	0.0321	0.0304	0.0306
GOF	1.075	1.107	1.151	1.050	1.185	1.091
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.123/1.380	-1.188/1.127	-1.355/1.290	-1.838/1.387	-1.382/1.461	-3.617/3.397

Соединение	133	134	135	136	137	138
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₄ Bi ₂ I ₉ N ₃	C ₆ H ₈ BiBr _{2.98} I _{1.02} N	C ₆ H ₈ BiBr _{2.42} I _{1.58} N	C ₆ H ₈ BiBr _{2.13} I _{1.87} N	C ₆ H ₈ BiBr _{1.62} I _{2.38} N	C ₆ H ₈ BiBr _{1.24} I _{2.77} N
Mr, г/моль	1842.46	670.57	696.88	710.62	734.71	752.68
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	ромбическая	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	9.2523(7)	7.5636(8)	7.6025(9)	7.5878(5)	7.6317(5)	7.6472(5)
b, Å	10.6362(8)	13.6050(14)	13.7076(17)	13.7109(9)	13.8133(9)	13.8612(8)
c, Å	37.956(3)	12.7297(13)	12.8201(15)	12.8308(9)	12.9089(8)	12.9605(8)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	90	92.596(4)	92.690(4)	92.428(2)	92.460(2)	92.567(2)
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	3735.2(5)	1308.6(2)	1334.5(3)	1333.66(16)	1359.59(15)	1372.43(15)
ρ _{calc} , г/см ³	3.276	3.404	3.468	3.539	3.589	3.643
T, K	120(2)	100	100	100	100	100
μ, мм ⁻¹	16.861	24.938	24.072	23.889	23.091	22.622
Пр. гр.	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	P ₂ ₁ /c				
Z	4	4	4	4	4	4
F(000)	3184	1169	1210	1231	1268	1295
Собрano отражений	36316	21747	16576	18787	24363	50556
Независимых отражений	8220	2886	2940	3173	3521	3877
Собрano отражений (I>2σ(I))	7739	2338	2230	2700	2775	3660
R _{int}	0.0552	0.0824	0.0721	0.0687	0.0719	0.0613
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.292 - 54.202	4.384 - 54.204	5.364 - 54.202	5.374 - 55.798	4.320 - 57.496	5.332 - 59.400
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0741	0.0689	0.0814	0.0644	0.0735	0.0429
R ₁ (I>σ(I))	0.031	0.0312	0.0356	0.0293	0.0337	0.0210
GOF	0.981	1.039	1.031	1.051	1.076	1.116
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.257/2.229	-1.740/1.011	-1.989/1.609	-1.989/1.526	-1.628/1.463	-0.748/0.948

Соединение	139	140	141	142	143	144
Брутто-формула	C ₆ H ₈ BiBr _{0.69} I _{3.31} N	C ₁₈ H ₂₄ Bi ₂ I ₁₁ N ₃	C ₆ H ₈ BiI ₄ N			
Mr, г/моль	778.41	2096.26	810.71	810.71	810.71	810.71
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	ромбическая	моноclinная	моноclinная	моноclinная	моноclinная
a, Å	7.7258(11)	15.8579(19)	15.0615(12)	7.7415(4)	7.724(2)	15.065(2)
b, Å	13.998(2)	23.0516(18)	14.0447(11)	14.0336(7)	14.044(4)	13.920(2)
c, Å	13.1020(19)	11.0932(12)	7.6737(6)	13.2321(7)	13.309(3)	7.6421(8)
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	92.951(5)	90	116.309(2)	92.975(2)	93.066(9)	116.030(5)
γ, °	90	90	90	90	90	90
V, Å ³	1415.0(4)	4055.1(7)	1455.1(2)	1435.61(13)	1441.7(6)	1440.0(3)
ρ _{calc} , г/см ³	3.654	3.434	3.701	3.751	3.735	3.739
T, K	100	100	100	100	100.00	100
μ, мм ⁻¹	21.590	17.056	20.566	20.845	20.757	20.781
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> nma	<i>C</i> c	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>C</i> 2/c
Z	4	4	4	4	4	4
F(000)	1334	3608	1384	1384	1384	1384
Собрano отражений	3097	67314	10324	27087	3167	1403
Независимых отражений	3097	4961	2781	4569	3167	1403
Собрano отражений (I>2σ(I))	2482	3963	2308	4331	2266	1300
R _{int}	0.000	0.1068	0.0461	0.0491	-	-
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	5.280 - 54.202	4.074 - 55.752	4.184 - 52.040	5.270 - 61.996	5.282 - 54.190	4.198 - 52.042
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1061	0.0671	0.0682	0.0798	0.1372	0.1003
R ₁ (I>σ(I))	0.0467	0.0316	0.0335	0.0411	0.0574	0.0443
GOF	1.055	1.135	1.070	1.198	1.062	1.175
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.970/2.210	-1.275/1.628	-1.518/1.332	-1.788/1.969	-3.029/2.545	-2.151/2.876

Соединение	145	146	147	148	149	150
Брутто-формула	C ₆ H ₈ BiI ₄ N	C ₄₂ H ₄₅ BiBr ₉ N ₃	C ₄₂ H ₄₅ BiI ₉ N ₃	C ₁₅ H ₁₅ Bi ₂ Br ₃ I ₉ N ₃	C ₃₀ H ₃₃ BiBr ₆ N ₆ O ₆	C ₄₀ H _{45.76} Bi ₄ I ₁₆ N ₈ O _{8.84}
Mr, г/моль	810.71	1519.98	1942.89	2037.09	1262.06	3646.36
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	моноclinная	моноclinная	моноclinная	триclinная	триclinная	триclinная
a, Å	15.045(4)	16.3666(4)	20.2434(5)	8.9584(6)	8.69630(10)	12.7599(3)
b, Å	14.024(4)	17.2621(4)	10.7011(2)	12.3430(8)	10.6747(2)	13.1808(3)
c, Å	7.674(2)	18.7848(5)	12.5013(3)	18.6118(12)	11.6450(2)	13.2406(4)
α, °	90	90	90	103.911(2)	69.3399(5)	81.4892(9)
β, °	116.340(10)	115.2350(10)	105.2720(10)	99.566(2)	77.5327(6)	80.9919(9)
γ, °	90	90	90	101.617(2)	80.8240(6)	62.9661(8)
V, Å ³	1451.0(7)	4800.6(2)	2612.48(10)	1906.2(2)	983.53(3)	1951.62(9)
ρ _{calc} , г/см ³	3.711	2.103	2.470	3.549	2.131	3.103
T, K	100	150(2)	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)
μ, мм ⁻¹	20.624	11.196	8.723	19.663	10.623	15.362
Пр. гр.	C ₂ /c	P ₂ 1/c	C ₂	P ₁	P ₁	P ₁
Z	4	4	2	2	1	1
F(000)	1384	2864	1756	1748	596	1592
Собрano отражений	7660	60105	27599	42063	25605	54107
Независимых отражений	1430	11894	5986	11614	5759	13922
Собрano отражений (I>2σ(I))	1225	8649	5295	9010	5208	10695
R _{int}	0.0419	0.0730	0.0833	0.0485	0.0331	0.0464
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.190 - 52.010	4.394 - 56.652	4.172 - 54.962	4.628 - 61.036	4.572 - 60.160	4.428 - 66.382
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0714	0.0867	0.1327	0.0913	0.0580	0.1164
R ₁ (I>σ(I))	0.0319	0.0346	0.0442	0.0361	0.0251	0.0521
GOF	1.109	0.955	0.879	0.952	1.023	1.079
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.255/1.802	-1.287/1.470	-1.168/1.868	-2.157/1.801	-0.689/1.068	-1.971/2.398

Соединение	151	152	153	154	155	156
Брутто-формула	C ₂₄ H ₃₆ Bi ₁₂ Br ₁₀ N ₈	C ₁₂ H ₁₆ Bi ₁₂ I ₈ N ₆ O ₂	C ₁₅ H ₁₈ BiBr ₆ N ₃ S ₃	C ₃₉ H ₃₉ BiI ₉ N ₃	C ₁₄ H _{23.68} BiBr ₆ N ₂ O _{2.34}	C ₁₅ H ₂₁ Bi ₂ Br ₁₅ N ₆ O ₃
Mr, г/моль	1653.67	1709.47	1024.94	1900.81	945.91	1949.99
Излучение, Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	synchrotron (λ = 0.79312)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Сингония	триклинная	триклинная	ромбическая	триклинная	моноclinная	моноclinная
a, Å	9.1463(3)	11.2362(3)	18.4757(5)	9.6600(19)	18.9675(11)	9.9401(3)
b, Å	9.2342(3)	11.8036(3)	8.2602(2)	11.240(2)	9.8611(6)	20.5212(6)
c, Å	12.7533(4)	13.6106(3)	35.8604(10)	12.280(3)	14.0499(9)	10.5017(3)
α, °	86.8370(10)	73.5060(10)	90	100.32(3)	90	90
β, °	76.0310(10)	74.6600(10)	90	90.33(3)	103.362(2)	100.9870(10)
γ, °	89.1200(10)	71.4540(10)	90	113.41(3)	90	90
V, Å ³	1043.68(6)	1610.55(7)	5472.8(3)	1199.4(5)	2556.8(3)	2102.90(11)
ρ _{calc} , г/см ³	2.631	3.525	2.488	2.632	2.457	3.080
T, K	296(2)	298(2)	296(2)	293(2)	120(2)	298(2)
μ, мм ⁻¹	18.018	18.599	15.442	10.898	16.285	22.635
Пр. гр.	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pbcn	P1	P2 ₁ /c	P2 ₁
Z	1	2	8	1	4	2
F(000)	752	1472	3760	854	1734	1736
Собрano отражений	29654	53957	55807	30180	58545	38142
Независимых отражений	6371	10663	5186	10418	6349	10399
Собрano отражений (I>2σ(I))	5168	7683	3856	10273	5143	7734
R _{int}	0.0754	0.0446	0.0574	0.0428	0.0667	0.0837
2θ _{min} - 2θ _{max} , °	4.964 - 61.136	4.340 - 63.052	4.960 - 51.362	4.496 - 61.900	4.414 - 56.564	4.174 - 56.696
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1165	0.1191	0.1096	0.0875	0.1090	0.1469
R ₁ (I>σ(I))	0.0413	0.0421	0.0388	0.0357	0.0422	0.0508
GOF	0.998	1.025	1.028	1.035	1.287	0.965
ρ _{min} /ρ _{max} , eÅ ⁻³	-1.427/1.107	-1.021/1.520	-1.453/2.306	-1.410/2.014	-1.586/1.672	-0.835/1.321

Соединение	157	158
Брутто-формула	$C_{10}H_{10}Bi_2Br_4I_8N_4$	$C_{26}H_{28}Bi_2I_{10}N_4$
Mr , г/моль	1939.02	2083.48
Излучение, \AA	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	synchrotron ($\lambda = 0.745$)
Сингония	моноclinная	моноclinная
a , \AA	7.7828(2)	19.960(4)
b , \AA	29.8466(7)	11.570(2)
c , \AA	14.3716(3)	20.217(4)
α , $^\circ$	90	90
β , $^\circ$	96.8450(10)	115.12(3)
γ , $^\circ$	90	90
V , \AA^3	3314.59(13)	4227.1(17)
ρ_{calc} , г/см^3	3.886	3.274
T, K	297(2)	293(2)
μ , мм^{-1}	22.885	17.681
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Z	4	4
F(000)	3312	3632
Собрано отражений	61054	44631
Независимых отражений	7302	44631
Собрано отражений ($I > 2\sigma(I)$)	6638	38880
R_{int}	0.0489	-
$2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}}$, $^\circ$	4.992 - 54.250	2.518 - 62.876
wR ₂ (по всем отражениям)	0.1307	0.2978
R_1 ($I > \sigma(I)$)	0.0453	0.1044
GOF	1.325	1.068
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, e\AA^{-3}	-1.675/1.892	-5.155/13.653