





ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОСТ-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Усольцев Андрей Николаевич Лаборатория синтеза комплексных соединений



Новосибирск 2020 г.



Галогенидные комплексы постпереходных

элементов

Te 127.60

Tellurium

Факторы:

- Природа катиона
- Соотношение реагентов
- Условия

кристаппизации

Термохромизм

-малая ширина запрещенной зоны -компоненты солнечных батарей 2

Bismuth

208.98040

Ранее полученные иодовисмутаты:

Шифр	Катион	Анион	ШЗЗ (Е _g), эВ	ТКЕ _g *, мэВ/°С
A1	1-MePy ⁺	[{Bi ₃ l ₁₀ } _n] ⁿ⁻	1.72	-1.5* *
A2	1-MePy ⁺	[Bi ₂ l ₉] ³⁻	2,13	-1.2
A3	1-EtPy ⁺	[{Bi ₃ I ₁₀ } _n] ^{n₋}	1.70	-1.3* *
A4	1-EtPy ⁺	[Bi ₂ l ₉] ³⁻	2.11	-1.2
A5	4-Et-1-MePy⁺	$[\alpha - \{Bi_4X_{14}\}_n]^{2n}$	1.85	-1.2* *
A6	4-Et-1-MePy⁺	[Bi₂l ₉]³-	2.06	-1.1
A7	1-MeDMAP⁺	$[\alpha - {Bi_4 X_{14}}_n]^{2n}$	1.89	-1.6
A8	1-MeDMAP⁺	[α-{Bil ₄ } _n] ⁿ⁻	1.97	-1.3
A9	1,4-MePy ⁺	[α-{Bil ₄ } _n] ⁿ⁻	2.02	-1.3
A10	1-MeQuin⁺	[α-{Bil ₄ } _n] ⁿ⁻	1.98	-1.4
A11	1-MeisoQuin ⁺	[α-{Bil ₄ } _n] ⁿ⁻	1.94	-1.2
A12	1-EtQuin⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.09	-1.1
A13	1,2,4,6-tetraMePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.15	-1.2
A14	1-Et-3-MePy ⁺	[Bi ₂ l ₉] ³⁻	2.11	-1.1
A15	3-Br-1-MePy ⁺	[Bi ₂ I ₉] ³⁻	2.07	-1.4
A16	1-Et-2-MePy ⁺	[Bi ₂ l ₉] ³⁻	2.12	-1.3
A17	NEt ₄ +	[Bi ₂ l ₉] ³⁻	2.09	-1.4
A18	1,2,6-triMePy ⁺	[α-Bi ₄ I ₁₆] ⁴⁻	1.82	-1.3
A19	1-EtDMAP ⁺	[α-Bi ₈ l ₂₈] ⁴⁻	1.79	-1.6
A20	1,2-diMePy⁺	$[{Bi_4 }_{14}]_n^{2n-1}$	1.84	-1.2



Usoltsev A.N. et al. Polymeric iodobismuthates $\{[Bi_3I_{10}]\}$ and $\{[BiI_4]\}$ with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // J. Mater. Chem. A 2019. N 11. P. 5957–5966

1. Полигалогенидные комплексы

1.1. Полииодидные комплексы

Никита Алексеевич Коробейников

5 курс ΦΕΗ ΗΓΥ Тема: полигалогенидные комплексы Пост-переходных элементов Новосибирский государственный университет *НАСТОЯЩАЯ НАУКА

Полииодидные комплексы висмута

Полииодидные комплексы висмута

Шифр	Катион/Cat	Анион	Ш33	Начало	Выход (%)
			(эВ)	потери	
				массы (°	
				C)	
A1	1-EtPy ⁺	$\{[Bi_2 _9](l_2)\}_n^{3n-1}$	1.56	100	57
A2	1-Me-3-Cl-Py ⁺	$\{[Bi_2I_9](I_2)\}_n^{3-1}$	1.55	90	59
A3	1,4-diMePy ⁺	$\{[Bi_2I_9](I_2)_3\}_n^{3n-1}$	1.55	80	51
A4	1-EtDMAP	$\{[Bi_2I_9](I_2)_3\}_n^{3n-1}$	1.63	85	53
A5	1,3-diMePy ⁺	$\{[Bi_4I_{16}](I_2)\}_n^{4n-1}$	1.53	110	58
A6	1-MePy⁺	$\{[Bil_4](l_2)\}_n^{n-1}$	1.37	60	55

Полииодидные комплексы сурьмы

1.2. Полихлоридные комплексы

*Storck P., Weiss A. 35Cl NQR and X-Ray Studies of Hexachloropalladates and the Cl2 – Clathrates Bis(tetramethylammonium)hexachloropalladate (Me4N)2PdCl6 · Cl2 // Zeitschrift für Naturforsch. B. **1991**. N 9. P. 1214–1218.

*Usoltsev A.N., Adonin S.A., Kolesov B.A., Novikov A.S., Fedin V.P., Sokolov M.N. Opening the Third Century of Polyhalide Chemistry: Thermally Stable Complex with "Trapped" Dichlorine // Chem. – A Eur. J. 2020. P. chem.202002014.

Полихлориды олова

Полихлориды свинца(IV)


```
CI-CI (CI<sub>2</sub>) = 2.00 Å
CI<sub>term</sub>-CI = 2.95-2.96 Å
```

Термическая стабильность вещества (N(Me)₄)₂{[PbCl₆](Cl₂)}

М(с хлором)=639 М(без хлора)=568 W(Cl₂)=8.88%

14

Полихлориды висмута

CI-CI (CI₂) = 2.00 Å CI_{term}-CI = 2.95-2.96 Å

Полихлориды селена

Se-Cl = 2.3-2.8 Å

2. Гетерометалические комплексы висмута

Шенцева Ирина Александровна

4 курс ФЕН НГУ Гетерометаллические галогенидные комплексы висмута

Новосибирский государственный университет *НАСТОЯЩАЯ НАУКА

Гетерометаллические иодидные комплексы

Немного о себе:

В 2016 г. - закончил ФЕН НГУ, кафедра органической химии

01.08.2016 г. - Поступил в аспирантуру ИНХ СО РАН

21.05.2019 г. - Защита кандидатской диссертации

15.06.2020 г. – Защита аспирантского диплома

Участие в грантах:

N⁰	Гранты и договоры (контракты)	Роль научного сотрудника
1.	РФФИ 20-33-70010 «Направленный дизайн новых	исполнитель (2019-2021)
	строительных блоков для создания супрамолекулярных	
	систем на основе галогенной связи». Руководитель С.А.	
	Адонин	
2.	РФФИ 19-43-540005 «Комплексы галогензамещенных	исполнитель (2019-2021)
	карбоновых кислот как строительные блоки для самосборки	
	супрамолекулярных систем на основе галогенной связи: от	
	новых соединений - к новым материалам». Руководитель С.	
	А. Адонин	
3.	РНФ 18-73-10040 «Галогенидные и полигалогенидные	испольнитель (2018-2021)
	комплексы	
	пост- и позднепереходных металлов: от	
	структурного разнообразия - к функциональным	
	свойствам». Руководитель С.А. Адонин	
4.	РНФ 14-23-00013 «Новые классы молекулярных комплексов	Исполнитель (2016-2018)
	и координационных полимеров для создания	
Полу	ѱ҉ӡҸҝҵӣѽӓӻҧҏӥӓӯӍӓҡҿӆӥӓӆӫҕ҂ҧӯҝӫҕҨ҄҄Ӷӣӻҽӥӥ҄Ҩ҉ӷӷҞѽҽ҄ѽҝҋӱҹӓ	родных
КОНС	реренциях	22

17 опубликованных статей **2016-2020** Σ ИФ журн. = **47.7**

- 1. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Korolkov I. V., Yushina I. V., Antonova O. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polymeric hybrid iodoplumbates and iodobismuthates containing monoand bisalkylated derivatives of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene: Structural and optical features // Inorganica Chim. Acta. 2017. P. 323–328.
- 2. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Sokolov M.N., Fedin V.P. One-dimensional polymeric polybromotellurates: structural and theoretical insights into halogen...halogen contacts // CrystEngComm. 2017. N 39. P. 5934–5939.
- 3. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. 1D and 2D polybromotellurates (IV): structural studies and thermal stability // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. N 6. P. 1114–1120.
- 4. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Korolkov I. V, Sokolov M.N., Fedin V.P. Mononuclear bromotellurates (IV) with pyridinium-type cations: Structures and thermal stability // Polyhedron. Elsevier Ltd. 2018. N 4. P. 498–502.
- 5. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Tetra- and Pentanuclear Iodobismuthates with the Cation Based on 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine: Syntheses and Crystal Structures // Russ. J. Coord. Chem. Khimiya. 2018. N 12. P. 772–778.
- 6. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S.Y., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. Polymeric iodobismuthates {[Bi₃I₁₀]} and {[Bil₄]} with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry. 2019. N 11. P. 5957–5966.
- Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Thermochromism of bromotellurates: experimental insights // New J. Chem. 2019. N 9. P. 3927–3930.
- 8. Gorokh I.D., Adonin S.A., Novikov A.S., **Usoltsev A.N**., Plyusnin P.E., Korolkov I. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halobismuthates with 3-iodopyridinium cations: Halogen bonding-assisted crystal packing // Polyhedron. Elsevier Ltd. 2019. P. 137–140.
- 9. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. Halogen bonding-assisted formation of one-dimensional polybromide–bromotellurate (2-ClPyH)₂{[TeBr₆](Br₂)} // J. Coord. Chem. Taylor & Francis. 2019. N 11. P. 1890–1898.
- 10. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S., **Usoltsev A.N.**, Sokolov M.N., Fedin V.P. Tetranuclear anionic bromobismuthate $[Bi_4Br_{18}]^{6-}$: New structural type in halometalate collection // Inorg. Chem. Commun. Elsevier. 2019. N March. P. 72–74.
- 11. Adonin S.A., Usoltsev A.N., Novikov A.S., Kolesov B.A., Fedin V.P., Sokolov M.N. One- and Two-Dimensional Iodine-Rich Iodobismuthate(III) Complexes: Structure, Optical Properties, and Features of Halogen Bonding in the Solid State // Inorg. Chem. 2020. N 5. P. 3290–3296.
- 12. Gorokh I.D., Adonin S.A., Usoltsev A.N., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Zakharov S. V., Sokolov M.N., Fedin V.P. Bromide complexes of bismuth with 4-bromobenzyl-substituted cations of pyridinium family // J. Mol. Struct. Elsevier B.V. 2020. P. 126955.
- **13.** Usoltsev A.N., Novikov A.S., Kolesov B.A., Chernova K. V, Plyusnin P.E., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Halogen…halogen contacts in triiodide salts of pyridinium-derived cations: Theoretical and spectroscopic studies // J. Mol. Struct. 2020. P. 127949.
- 14. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Chlorotellurate supramolecular associates with "trapped" Br₂: features of non-covalent halogen interactions in crystalline phases // CrystEngComm. 2020.
- 15. Usoltsev, A.N. Novikov, A.S. Kolesov, B.A. Chernova, K.V. Plyusnin, P.E. Fedin, V.P. Sokolov, M.N. Adonin, S.A. Halogen contacts in triiodide salts of pyridinium-derived cations: Theoretical and spectroscopic studies//Journal of Molecular Structure Volume 1209, 5 June 2020
- 16. Usoltsev, A.N. Korobeynikov, N.A. Novikov, A.S. Plyusnin, P.E. Fedin, V.P. Sokolov, M.N.a, Adonin, S.A. Hybrid chlorobismuthate(III) "trapping" Br2 unit: Crystal structure and theoretical investigation of non-covalent Cl^{...}Br interactions in (1-MePy)₃{[Bi₂Cl_a](Br₂)}//Inorganica Chimica Acta Volume 513, 1 December 2020, HOMEP CTATEM 119932
- 17. Adonin, S.A. Usoltsev, A.N. Novikov, A.S. Kolesov, B.A. Fedin, V.P. Sokolov, M.N. One- And Two-Dimensional Iodine-Rich Iodobismuthate(III) Complexes: Structure, Optical Properties, and Features of Halogen Bonding in the Solid State//Inorganic Chemistry Volume 59, Issue 5, March 2020, Pages 3290-3296

Спасибо за внимание! Готов ответить на вопросы...

Устройства на основе иодовисмутатов

***Usoltsev A.N. et al.** Polymeric iodobismuthates {[Bi₃I₁₀]} and {[Bil₄]} with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices // J. Mater. Chem. A2019. N 11. P. 5957–5966

КР-спектр соединения $(N(Me)_4)_2 \{ [SnCl_6](Cl_2) \}$ и $Cat_3 \{ [Se_2Cl_7O_2](Cl_2) \}$

Обзор литературы: гетерометаллические комплексы висмута в современном материаловедения

*Bi L.-Y., Hu Y.-Q., Li M.-Q., Hu T.-L., Zhang H.-L., Yin X.-T., Que W.-X., Lassoued M.S., Zheng Y.-Z. Two-dimensional lead-free iodide-based hybrid double perovskites: crystal growth, thin-film preparation and photocurrent responses // J. Mater. Chem. A. **2019**. N 34. P. 19662–19667.

Энергии связей

полихлорид	полибромиды	полииодид
Ы	1.3 - 5.4	Ы
2.7	ккал/моль	1.6-3.8
ккал/моль		ккал/моль

Идовисмутат IS-14d

Полигалогенидные комплексы теллура

Полииодидные комплексы сурьмы

Галогенидные комплексы – область применения

Максимальный интерес: компоненты солнечных батарей

 $MAPI - (CH_3NH_3)\{[PbI_3]\}$

Ш33 = 1.58 эВ

- Первые работы 2009
- КПД около 20%
- Сравнительно дешевые
- Проблемы с устойчивостью («выгорание»))

С конца 2015 г. наблюдается быстрый рост интереса к солнечным

батареям на основе галогенидов других постпереходных элементов

Целевые характеристики:

Высокая термическая стабильность (100°С и выше)

Ширина запрещённой зоны

(Ш33) Жолатольно < 1.6 аВ

Реакции Bil₃ с N-метилпиридинием иодистым

Иодовисмутаты с дискретными анионами большей ядерности

Иодовисмутат с анионом двухмерного строения

Литературный обзор

Hauge S. et al.//Acta Chem. Scand. 1996. Vol. 50. P. 1095–1101.

Hauge S. et al. //Acta Chem. Scand. 1998. Vol. 52. P. 445–449.

Полибромотеллураты

 $TeO_2 + Br_2 + HBr + 2CatBr$

Cat₂{[TeBr₆](Br₂)}

Br-Br (Br₂) = 2.28 Å

 $R_{wdw}(Br) = 1.83 \text{ Å}$ Br-Br (Br₂) = 2.33 Å Br_{term}-Br = 3.09-3.25 Å

Полибромотеллураты

Галогенидные комплексы висмута и теллура как компоненты солнечных батарей.

С конца 2015 г. наблюдается быстрый рост интереса к солнечным батареям на основе галогенидов других постпереходных элементов

Галогенидный комплекс выступает в роли поглотителя света Skolkovo Tech

Skolkovo Institute of Science and Technology

n-type contact

Thin-film perovskite solar cell

> Новиков Артем Аспирант Сколтех

П.А. Трошин Профессор Сколтех

Thin-film perovskite solar cell cathode p-type contact

b)

perovskite n-type contact anode

42

Причины термохромизма:

- 1) Изменение фононных колебаний решетки
- 2) Термическое расширение кристаллической решетки

Коэффициент термической зависимости ШЗЗ для различных полупроводников

Материал	ТКЕ мэВ/°С	Материал	тке мэВ/°С
Si	-0.40	As ₂ Se ₃	-1.00
Ge	-0.40	AsSe ₂ Te	-0.98
В	-0.35	As ₂ SeTe ₂	-1.01
С (алмаз)	-0.12	InŠb	-0.28
Р (чёрный)	-0.23	InAs	-0.28
As (серый)	-0.50	InP	-0.48
Se	-0.90	GaSb	-0.35
Те	-0.19	GaAs	-0.50
Cd ₂ As ₃	-0.58	GaP	-0.55
CdŠb	-0.56	AlSb	-0.35

Галогеновая связь

В соответствии с определением ИЮПАК, ГС представляет собой контакт R–X•••Y (X = галоген),

для идентификации которого предлагается два геометрических критерия.

Расстояние между X и соответствующим нуклеофильным центром Y (Y = F, O, N, Cl и т. д.)

меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов.

2) Угол ∠(R−Х•••Y) Type I критерия). Type II (packing induced contact) (classic halogen bonding) α α2 R R R R α1 $\alpha \rightarrow 180^{\circ}$ $\alpha_1 \approx \alpha_2$ ➤ 90°

Фотовольтаические элементы на основе галогенидных комплексов висмута

Кристаллическая структура Сs₃Bi₂I₉ была первоначально изучена в 1960-х годах. Почти 50 лет спустя, Парк

и др. впервые включил иодидные комплексы висмута в солнечные элементы, демонстрируя эффективность преобразования энергии 1,09% для Cs₃Bi₂I₆ и 0,<u>12% для (CH₂NH₂)₂Bi₂I₆.</u>

Несмотря на свою скромную эффективность, эти материалы обладали высокими коэффициентами поглощения и были более устойчивыми к воздуху, чем их свинцовые аналоги.

Примеры галогенидных комплексов висмута с **ЩМ**: $K_4Bi_2Br_{10}$; $(NH_4)_4Bi_2Br_{10}$; $Na_7(BiBr_6)(Bi_2Br_{10})$; $Cs_2NaBiCl_6$; $(CH_3NH_2)_4BiCl_6Cl$; $Rb_5(Bil_6)(l_3)l$; $Cs_3Bi_2Br_9...$

 * Park B.-W., Philippe B., Zhang X., Rensmo H., Boschloo G., Johansson E.M.J. Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application // Adv. Mater. 2015. N
 43. P. 6806–6813.

Спектры КР для веществ состава Cat₂{[TeBr₆](Br₂)} для **B7**(1), **B3**(2) и **B4**(3)

Спектр диффузного отражения и определение Е_g в координатах Таука для соединения состава Саt₂{[TeBr₆](I₂)} (**С4)**

E – энергия фотона, *E*=1240/λ, где λ – длина волны.

F(*R*) – функция Кубелки-Мунка, связанная с коэффициентом диффузного отражения *R* формулой_{2*R*}

Реакция Bi₂O₃ c N-EtPyI

Реакция Bi₂O₃ с 1-Me-3-Cl-PyI

Реакция Bi₂O₃ с 1,4-diMePyI и 1-EtDMAPI

Реакции Bil₃/Bi₂O₃ с 1,3-diMePyI

Реакции Bil₃/Bi₂O₃ c N-MePyI

