**Структурообразующая роль катионов гомопиперазина в гибридных галогенидных биядерных комплексах висмута(III) и сурьмы(III)**

***Быков А.В.,1 Шестимерова Т.А.,1 Гончаренко В.Е.,2 Лысенко К.А.,1 Шевельков А.В.1***

*Аспирант, 1 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*2Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com*

Органо-неорганические галогенидные комплексы постпереходных металлов обладают обширным кругом привлекательных функциональных свойств, среди которых наиболее значимыми представляются светопоглощение и люминесценция. [1] Использование разных непереходных металлов и ионов галогенов, а также огромное структурное разнообразие соединений этого класса и «гибкость» анионных подструктур позволяют варьировать физико-химические свойства гибридных галогенметаллатов в широком диапазоне. Однако препятствием для осуществления направленного синтеза соединений с заданными свойствами является отсутствие четких представлений о закономерностях формирования кристаллических структур, что вынуждает сместить акцент исследований на определение структурообразующей функции органических катионов.

В данной работе в качестве органического катиона использовано сильное азотистое основание – гомопиперазин (C5N2H12, Hpipe), протонированная форма которого – HpipeH22+ способна образовывать четыре направленные водородные связи и выступать в качестве «структуронаправляющего агента» при формировании кристаллических структур. Осаждением из кислых водных растворов получены четыре гибридных галогенметаллата общей формулой (HpipeH2)2[M2X10]·2H2O: (HpipeH2)2[Bi2I10]·2H2O [2], (HpipeH2)2[Bi2Br10]·2H2O и две полиморфные модификации α- и β-(HpipeH2)2[Sb2I10]·2H2O [3]. Роль гомопиперазиния, как темплата, заключается в образовании во всех соединениях одинакового фрагмента HpipeH22+·H2O, который связывает биоктаэдрические анионы [М2Х10]4– в трехмерную структуру за счет формирования трёх N-H…X и двух O-H…X водородных связей. Отличия в кристаллическом строении заключаются в разном порядке связности HpipeH22+·H2O с [M2X10]4- и, следовательно, разной упаковке структурных фрагментов.

Схожесть структур синтезированных галогенметаллатов позволяет определить влияние природы непереходного металла и галогена на физико-химические свойства. Для ряда полученных соединений продемонстрировано, что при переходе от Sb к Bi и от Br к I закономерно уменьшается ширина запрещенной зоны с 2.89 до 2.12 эВ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007.*

**Литература**

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // Coord. Chem. Rev. Vol. 312. P. 1-21.

2. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A., Grigorieva A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Assembling Polyiodides and Iodobismuthates Using a Template Effect of a Cyclic Diammonium Cation and Formation of a Low-Gap Hybrid Iodobismuthate with High Thermal Stability // Molecules. 2020. Vol. 25(12). P. 2765.

3. Быков А.В., Шестимерова Т.А., Быков М.А., Белова Е.В., Гончаренко В.Е., Дороватовский П.В., Хрусталев В.Н., Шевельков А.В. Новые бессвинцовые гибридные галогенметаллаты с биоктаэдрическими анионами, синтезированные с использованием темплатной функции гомопиперазина // Изв. АН. Сер. Хим. 2023. Т. 72(1). С. 167–176.