

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ЦЕПОЧЕЧНОГО СЕЛЕНОИОДИДА ВАНАДИЯ $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ Р.Р. Галиев¹, В.Ю. Комаров¹, С.Г. Козлова^{1,2}, С.Б. Артемкина¹, В.Е. Федоров¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

E-mail: artem@niic.nsc.ru

Статья поступила
23.12.2024С доработки
10.02.2025Принята к публикации
15.02.2025

В реакции ванадия, селена и иода при 240 °С получен кристалл селеноиодида ванадия $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$. По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа (пространственная группа $P2_1/c$, $a = 19.1162(7)$ Å, $b = 13.6844(5)$ Å, $c = 18.1423(6)$ Å, $\beta = 90.663(2)^\circ$, $V = 4745.6(3)$ Å³, $T = 150$ К, $Z = 8$) структура $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ включает положительно заряженные цепи $[V_3Se_{12}I_2]_\infty^+$, составленные из линейных групп $\{V_3I(Se_2)_3(Se_2)I\}$ с расстояниями $V \cdots V$ 2.98 Å. Между собой эти группы соединены мостиковыми лигандами (по одному) μ -(Se₂) и μ -(Se₂I) с более длинным расстоянием $V \cdots V$ 3.74 Å. Особенностью структуры $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ является лиганд Se–Se–I, который связывает атомы ванадия по типу μ -Se₂-κ²,κ¹. Рассчитанное значение ширины запрещенной зоны 0.78 эВ, что указывает на полупроводниковые свойства селеноиодида ванадия. Обсуждаются кристаллическое строение $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ и результаты расчета его электронной структуры и устойчивости.

DOI: 10.26902/JSC_id145539
EDN: BIQULU**Ключевые слова:** ванадий, селеноиодид, кристаллическая структура, монокристалльный PCA, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогалогениды переходных металлов $M_xQ_yHal_z$ (M = переходный металл, Q = S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I) известны для металлов IV–VII групп и различных сочетаний «халькоген – галоген». Их синтезу, строению и химическим свойствам посвящено несколько обзорных статей [1–3]. Благодаря способности металлов принимать разные степени окисления, а также разнообразию способов координации халькогенид- и галогенид-ионов [4, 5], среди халькогалогенидов металлов известны моноядерные комплексы [1], полиядерные и кластерные комплексы различной нуклеарности [6] с разнообразным строением и физико-химическими свойствами.

Для металлов V группы ниобия и тантала хорошо известны халькогалогениды с анизотропией физических свойств, которую связывают с их кристаллическим строением: чаще такие структуры включают условно бесконечные цепи или слои. Эти соединения востребованы как объекты изучения физических свойств. Например, цепочечный селеноиодид $(Nb_4Se_{15}I_2)I_2$ из недавней публикации [7] обнаруживает полупроводниковые свойства с энергией активации 0.1 эВ. Хорошо известные фазы с анизотропией электро- или теплопроводности – $(NbSe_4)_{3.3}I$ [8],

(TaSe₄)₂I [9, 10], Nb₄Se₁₇I₄ [11, 12] – узкозонные полупроводники демонстрируют транспорт волн зарядовой плотности. Тиобромид V₄S₉Br₄ [13] со слоистым строением – единственный хорошо задокументированный представитель халькогалогенидов ванадия, для которого изучены магнитные свойства [14], методом калориметрии и квантовых расчетов найден фазовый переход (~15 K) [15], локализованы инжектированные мюоны для оценки выравнивания спинов в магнитно-упорядоченной системе [16].

Соединения [V₄OSe₈I₆]X (X = I₂, 2I₂, диметилпиразол) и V₄OSe₈I₅ – первые примеры О-центрированных тетрадерных халькогалогенидов ванадия с общим структурным фрагментом [V₄OSe₈I₆] [17–19]. Они стали представителями семейства О-центрированных халькогалогенидов, известных для титана, ниобия и тантала. Для цепочечных представителей этой группы M₄OSe₉I₄ (M = Nb [20], Ta [21]) теоретически моделировано довольно редкое свойство быть одномерными сегнетоэлектриками [22]. Для набора элементов V—Se—I—O нам удалось синтезировать как молекулярные комплексы [V₄OSe₈I₆]X, так и цепочечный V₄OSe₈I₅, кроме того, показана возможность перехода молекулярного [V₄OSe₈I₆]I₂ в цепочечный V₄OSe₈I₅ при нагревании. В эксперименте по уточнению методики синтеза [V₄OSe₈I₆]I₂ мы получили кристалл новой фазы – тройного селеноиодида ванадия с цепочечным строением [V₃Se₁₂I₂]I₃·1/4I₂. В настоящей работе обсуждаются особенности ее кристаллического строения и результаты квантово-химических расчетов электронной структуры и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок ванадия (99 %), приобретенный в «СибМеталлТорг» (Россия), предварительно промыт в соляной кислоте, затем в спирте и высушен под динамическим вакуумом. Порошок селена (99.99 %, размер частиц 50 мкм) приобретен в «СибМеталлТорг» (Россия), иод в гранулах (99 %) – в научно-производственном объединении «Йодобром» (Россия). Кристалл [V₃Se₁₂I₂]I₃·1/4I₂ в виде черной палочки получен при нагревании смеси ванадия, селена, иода и малого количества воды в откачанной запаянной ампуле при 240 °C. При варьировании условий синтеза другие кристаллы [V₃Se₁₂I₂]I₃·1/4I₂ выделены не были.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные получены для двойникового кристалла с применением дифрактометра «Bruker D8 Venture» (MoK_α излучение λ = 0.71073 Å, Mo I_μS3.0 с зеркалами Монтея, PHOTON III CMOS) путем 0.5° ω- и φ-сканирования при температурах 90, 150 и 250 K (N₂-поточковый криостат «Cryostream 800»). Редукцию экспериментальных данных выполняли с использованием программного пакета APEX 3 [23] с интегрированием рефлексов от обоих доменов (соотношение ~85/15, связаны поворотом на 180° вокруг оси c). Введение шкалирующих поправок сделано эмпирически по интенсивностям повторно измеренных и эквивалентных рефлексов, имеющих вклад от основного домена, с помощью TWINABS [23] в модели «сильного поглотителя» (7 и 8 порядков нечетных и четных гармоник соответственно). Структуры расшифрованы в программе SHELXT [24] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в программе SHELXL [25] с использованием графического интерфейса Olex2 [26]. Положение атомов определялось из карты электронной плотности и уточнялось в анизотропном приближении. Для отнесения пиков остаточной электронной плотности два атома I из независимой части уточнены с расщеплением на две равнозначные позиции (I11/I11', I2_1/I2_1'). Анализ геометрии межмолекулярных контактов проводился с применением Mercury 4.0 и системы ван-дер-ваальсовых радиусов Альвареса [27, 28].

Основные кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Более подробная информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) под номерами 2406450, 2406451, 2406452 и может быть получена по адресу: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Квантово-химические расчеты. Расчет энthalпии проводили с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO 7.1 [29] и псевдопотенциала PAW [30] PBEsol, взятого из PSLibrary [31]. При расчете использован модуль pw.x с оптимизацией геометрии в режиме vc-relax. Структурные данные для простых и бинарных соединений взяты из баз ICSD (№ 67618-ICSD,

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические параметры $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ и детали уточнения структуры

Параметр	Данные		
Брутто-формула	$I_{5.5}Se_{12}V_3$		
Молекулярная масса, г/моль	1798.29		
Температура, К	90(2)	150(2)	250(2)
Пространственная группа, сингония, Z	$P2_1/c$, моноклинная, 8		
$a, b, c, \text{\AA}$	19.1105(7), 13.6743(5), 18.0771(6)	19.1307(9), 13.6983(6), 18.1549(6)	19.1521(11), 13.7268(7), 18.2744(9)
β , град.	90.7680(10)	90.7715(15)	90.577(2)
Объем, $\text{\AA}^3$	4723.5(3)	4757.2(3)	4804.0(4)
$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	5.057	5.022	4.973
μ , мм ⁻¹	26.83	26.64	26.38
Размеры кристалла, мм	0.04×0.025×0.015		
Область интегрирования 2θ , град.	3.66 / 61.04	3.66 / 61.06	3.65 / 61.07
Рефлексов измеренных / сильных ($I > 3\sigma(I)$)	94647 / 29793	90305 / 24092	71461 / 15626
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0590 / 0.0461	0.0585 / 0.0474	0.0590 / 0.0531
Данных всего / с $I > 3\sigma(I)$	14379 / 12634	14510 / 12375	14626 / 385
Уточняемых параметров	379	379	385
GOOF	1.068	1.077	1.045
R_1 / wR_2 для рефлексов с $I > 3\sigma(I)$	0.0307 / 0.0507	0.0326 / 0.0510	0.0371 / 0.0571
R_1 / wR_2 для всех рефлексов	0.0408 / 0.0532	0.0467 / 0.0544	0.0577 / 0.0619
Остаточная электронная плотность (макс. / мин.), е/Å ³	1.25 / -1.18	2.19 / -1.64	1.79 / -1.47

200685-ICSD, 260470-ICSD, 48145-ICSD) [32] и CSD (№ CCDC 1885397) [33]. Расчеты выполнялись при $P = 0$ бар, $T = 0$ К. Геометрия, полученная при оптимизации, близка к экспериментальной, сравнение параметров элементарной ячейки и длин связей приведены в табл. 2, а более подробно – в дополнительных материалах (табл. S1, Supplementary Materials*).

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и оптимизированные геометрические параметры для структуры $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$

Параметр	Экспериментальные данные PCA, полученные при 90 К	Оптимизированные данные (Quantum Espresso)
1	2	3
$a, b, c, \text{\AA}$	19.1105(7), 13.6743(5), 18.0771(6)	18.8777, 13.8363, 18.0076
β , град.	90.768(1)	90.520
$V, \text{\AA}^3$	4723.5(3)	4703.6
$V \cdots V$ короткие, внутри фрагмента $\{V_3ISe_8\}$, $\text{\AA}$	2.968(1)–2.983(1), ср. 2.974	2.907–2.924; ср. 2.917
$V \cdots V$ длинные, между фрагментами $\{V_3ISe_8\}$, $\text{\AA}$	3.758(1); 3.746(1)	3.736; 3.752
$V—I$ фрагмента $\{V_3ISe_8\}$, $\text{\AA}$	2.887(1); 2.916(1)	2.891; 2.898
$V—Se$ мостиковых групп $(Se_2)^{2-}$, $\text{\AA}$	2.446(1)–2.644(1); ср. 2.559	2.407–2.623; ср. 2.531

* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC_id145539.

1	2	3
V—Se мостиковых групп (Se ₂ I), Å	2.539(1)–2.647(1), ср. 2.592	2.489–2.615; ср. 2.559
Se—Se мостиковых групп (Se ₂) ²⁻ , Å	2.2990(9)–2.3282(9), ср. 2.3064	2.310–2.371; ср. 2.330
Se—Se мостиковых групп (Se ₂ I), Å	2.369(1); 2.364(1)	2.405; 2.412
Se—I мостиковых групп (Se ₂ I), Å	2.548(1); 2.571(1)	2.614; 2.645
I—I молекул I ₂ , Å	2.692(1); 2.68(4)	2.746

Расчеты зонной структуры проводились в программном комплексе AMS2024 [34]. Определение положений критических точек связывания (bcp), их характеристик и зарядов на атомах выполнено методом QTAIM [35–37] для $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ с экспериментальными координатами атомов и параметрами решетки. В качестве функционала плотности использовался функционал плотности PBEsol [38, 39], и для всех атомов выбран полноэлектронный базис TZP [40]. Для учета скалярных релятивистских взаимодействий применялся метод ZORA [41]. В табл. S2 (Supplementary Materilas) содержатся характеристики связующих критических точек (bcp), обнаруженных методом QTAIM, для типичных контактов в структуре $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$. В табл. S3 (Supplementary Materilas) представлен список атомов с вычисленными зарядами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Один кристалл $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ в виде небольшой черной палочки, пригодный для PCA, получен в синтезе О-центрированных селенойодидов ванадия при 240 °С. В повторных синтезах и при варьировании условий эксперимента кристаллы выделить не удалось.

Кристаллическая структура $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ представляет собой упаковку цепей $[V_3Se_{12}I_2]^+$, анионов I_3^- и молекул I_2 . В цепи атомы ванадия образуют линейные фрагменты $\{V_3I(Se_2)_4\}$ с расстояниями $V \cdots V$ 2.983–2.992 Å (рис. 1). Атомы V связываются между собой мостиковыми диселенидными группами. К одному из атомов ванадия фрагмента V_3 (например, атом слева на рис. 1) координируется терминальный иод с длиной связи $V—I$ 2.891–2.918 Å. Фрагменты $\{V_3I(Se_2)_4\}$ соединяются в цепь посредством одной группы $(Se_2)^{2-}$ и трехатомной группы (Se_2I) , при этом расстояние $V \cdots V$ существенно увеличено до 3.751–3.764 Å. У каждого атома ванадия КЧ 8 и различный состав лигандов. V1: 1 I + 6 Se от $(Se_2)^{2-}$ + 1 Se от (Se_2I) ; V2: 8 Se от $(Se_2)^{2-}$; V3: 6 Se от $(Se_2)^{2-}$ + 2 Se от (Se_2I) . Расстояния $V \cdots V$ 2.983–2.992 Å пограничные, и однозначно сделать вывод о наличии связей $V—V$ на их основании сложно. В родственных комплексах ванадия, для которых найдено связывание атомов ванадия, расстояния $V—V$ составили не более 2.90 Å: 2.82 в V_2Se_9 [42], 2.78 в $(NEt_4)_2V_2Se_{13}$ [43], 2.85 в VS_4 [44].

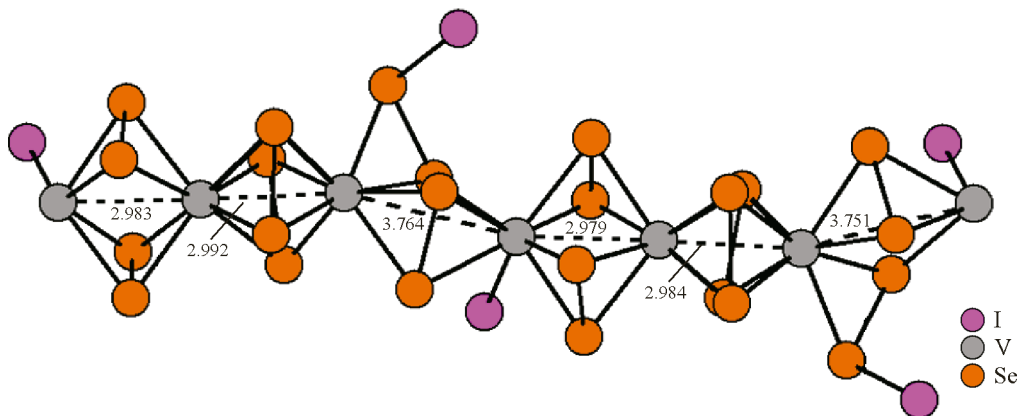


Рис. 1. Строение $[V_3(\mu_2-Se_2I)(\mu_2-Se_2)_5I]I_3 \cdot 1/4I_2$. Соответствующие расстояния $V \cdots V$ – в Å

Необычный трехатомный мостиковый лиганд Se—Se—I связывает атомы ванадия по типу μ -Se₂- κ^2, κ^1 , подобно лиганду (S₂)²⁻ в комплексе $[\{V(O)(S_2)_2\}_2(S_4)\{V(O)(S_2)_2\}_2]^6-$ [45]. Его характерная особенность – достаточно короткая связь Se—I (2.54 и 2.57 Å) и удлиненные по сравнению с диселенидной группой связи Se—Se – 2.36–2.37 Å (длины связей Se—Se в лигандах (Se₂)²⁻ 2.29–2.33, среднее 2.31 Å). В небольшой серии органических соединений с короткими связями Se—I 2.52–2.56 Å самая короткая в 2,4,6-три-*мет*-бутилфенил иодоселениде (2.52 Å) [46] и его аналоге 2,4,6-три-метилфенил иодоселениде (2.54 Å) [47]. Более длинные связи Se—I находятся в соединениях с переносом заряда [48] (в группировке I—Se—I [49]) или в более сложных фрагментах с ковалентными связями, например, Se—I—Se [50].

В структурах «низкоразмерных» халькогалогенидов ниобия и тантала можно найти разные способы координации атомов галогена:

- 1) хлор в известных селенохлоридах Nb₃Se₁₀Cl₃ [51], Nb₃Se₅Cl₇ [52] и тиохлориде Nb₂₄S₉₅Cl₇ [53], а также бром в селенобромиде ниобия Nb₆Se₂₀Br₆ [54] координированы к металлу;
- 2) бром и иод выступают как противоионы в (NbSe₄)₃I и (MSe₄)_nBr (M = Nb, Ta) [55];
- 3) часть атомов иода в селеноиодиде (Nb₄Se₁₅I₂)I₂ [7] координирована к ниобию, а часть присутствует в виде противоионов Γ^- ;
- 4) ситуация, аналогичная структуре Nb₄Te₁₇I₄ [56], когда расстояния Te...I между цепью [Nb₄Te₁₇] и иодид-ионом составляют 3.170 и 3.898 Å, т.е. являются промежуточными между суммой ковалентных (2.69 Å) и ван-дер-ваальсовых (4.25 Å) радиусов.

Отличительная особенность структуры [V₃Se₁₂I₂]I₃ · 1/4I₂ заключается в том, что иод образует ковалентные связи двух видов – с селеном в лиганде Se₂I и с ванадием, который координирует напрямую. Для теоретического моделирования этой ситуации, т.е. изучения зарядов на атомах и характеристик связей в структуре [V₃Se₁₂I₂]I₃ · 1/4I₂, мы использовали DFT-расчеты, результаты которых будут обсуждены далее.

Мотив кристаллической упаковки в структуре [V₃Se₁₂I₂]I₃ · 1/4I₂ представлен на рис. 2.

В структуре [V₃Se₁₂I₂]I₃ · 1/4I₂ присутствует большое число коротких контактов, которые соответствуют межмолекулярным взаимодействиям. Схема контактов в данном случае выглядит сложно и дополнительно усложняется тем, что в структуре имеет место разупорядочение молекул I₂. Далее мы обсудим наиболее короткие межмолекулярные контакты в структуре (рис. 3).

Частицы I₃⁻ и I₂ образуют короткие межмолекулярные контакты с мостиковыми диселенидными группами цепи (Å): I¹³23...Se^{цепь} (3.350), I¹³31...Se^{цепь} (3.415), I¹³21...Se^{цепь} (3.455),

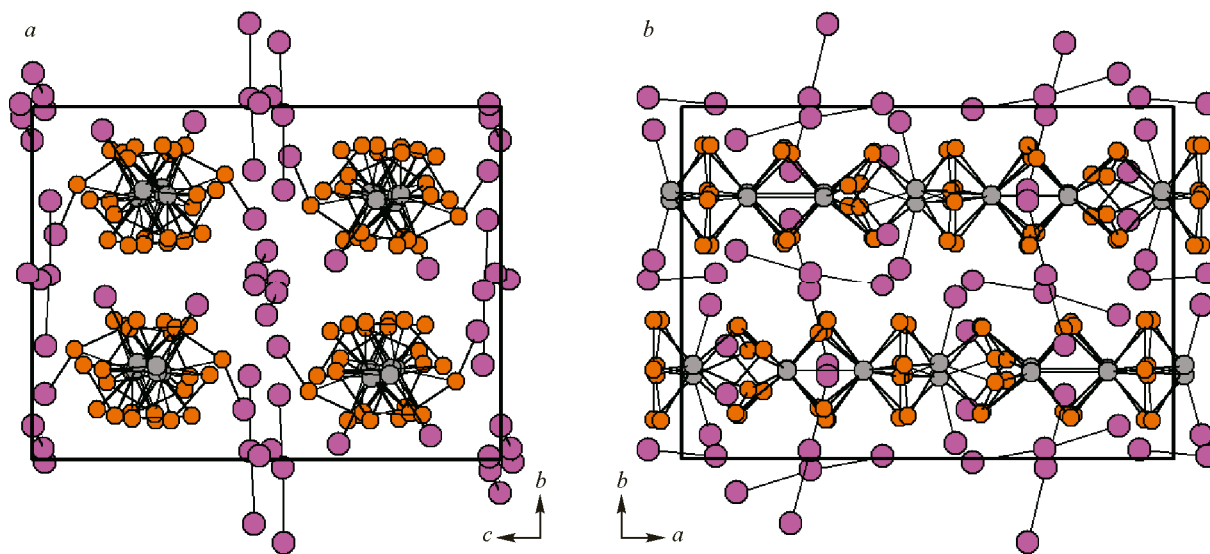


Рис. 2. Кристаллическая ячейка [V₃Se₁₂I₂]I₃ · 1/4I₂, вид вдоль осей *a* (а) и *c* (б). Для молекул I₂ выбрана одна ориентация из возможных

Данные топологического анализа электронной плотности в структуре $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$, полученные методом QTAIM: заряды на атомах q и плотность заряда ρ (а. е.)

Атом (принадлежность к группе атомов)	q	ρ
V1_1 и V1_2 связанные с терминальными атомами иода)	+1.11	Для связей V—I: 0.034; 0.037
V2_1 и V2_2 (вторые атомы ванадия в фрагментах $\{V_3Se_8I\}$)	+1.08; +1.13	—
V3_1 и V3_2 (третьи атомы ванадия в фрагментах $\{V_3Se_8I\}$)	+1.15; +1.14	—
Se (мостиковые Se_2^{2-})	От –0.237 до –0.275	0.098
Se61_1 и Se61_2 (в мостиковых Se_2I , не связанные с I)	От –0.263 до –0.276	Для мостиковой группы Se—Se—I: 0.090 (Se—Se) и 0.077 (Se—I)
Se62_1 и Se62_2 (в мостиковых Se_2I , связанные с I)	От –0.0434 до –0.0655	—
I1_1 и I1_2 (координированные к V)	От –0.214 до –0.280	—
I2_1 и I2_2 (в мостиковых Se_2I)	От –0.0112 до –0.0558	—
I (молекулы I_2)	–0.235; –0.0163	0.041
I (ионы I_3^-)	–0.235; –0.0163 (средний атом); –0.174	0.0051 и 0.037

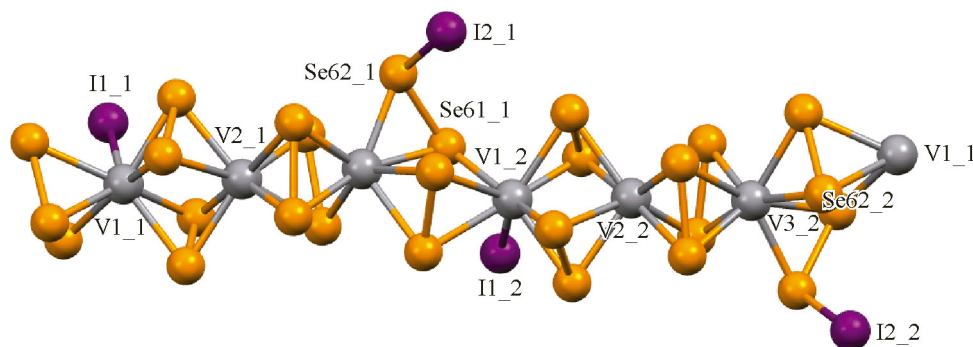
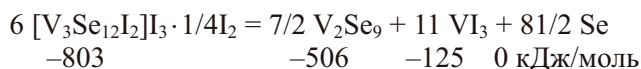


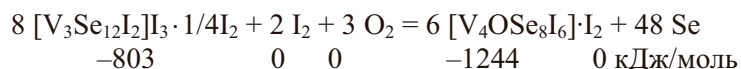
Рис. 4. Фрагмент цепи $[V_3Se_{12}I_2]^+$ в кристаллической структуре $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$. Показаны атомы ванадия и иода, координированные к атомам ванадия, и атомы мостиковых групп $\{Se—Se—I\}$ между фрагментами $\{V_3ISe_8\}$

Для оценки стабильности $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ мы рассчитали его энтальпию образования, сравнив с таковой известных бинарных соединений, которые могут формироваться в реакционной смеси. На схеме реакции разложения $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ показано, что разложение $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ на бинарные соединения будет сопровождаться изменением энтальпии ($\Delta H = 1672$ кДж/моль), т.е. являться эндотермическим процессом, идущим с большим поглощением тепла, что говорит в пользу термодинамической стабильности соединения по сравнению с бинарными. Однако приведенный расчет, выполненный при $T = 0$ К, не учитывает изменение энтропии в реакции, которое в данном случае, вероятно, будет значительным.



Соединение $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ получено в экспериментах по синтезу О-центрированных тетраядерных комплексов $V_4OSe_8I_x$ [19], поэтому с помощью расчета энтальпии можно срав-

нить устойчивость $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ по отношению к указанным селеноиодидами ванадия. Представлена реакция перехода $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ в $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$, которая могла бы реализоваться в ампульном синтезе. Изменение энтальпии в таком процессе будет составлять $\Delta H = -1040$ кДж/моль, что свидетельствует о термодинамически благоприятном превращении цепочечного $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ в молекулярный $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$. Изменение энтальпии в аналогичной реакции, но с формированием $[V_4OSe_8I_5]_\infty$, составляет $\Delta H = -806$ кДж/моль. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями, при которых мы чаще фиксировали образование кислородсодержащих селеноиодидов, но не $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$.



ВЫВОДЫ

Изучено кристаллическое строение нового тройного соединения ванадия $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$. Получение $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ затрудняется образованием при этой же температуре кислородсодержащих селеноиодидов, даже в условиях низкого содержания кислорода, которые, согласно DFT-расчету, более термодинамически выгодны. $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ имеет интересное строение, напоминающее $Nb_6Se_{20}Br_6$, а в кристаллической структуре, помимо цепи, находятся противоион I_3^- и кристаллизационный I_2 . Мостиковый лиганд $\mu-(Se_2I)$ для кристаллических структур новый и ранее в литературе описан не был. По данным квантово-химического анализа методом QTAИМ у взаимодействия во фрагментах $Se-Se$ и $Se-I$ этого лиганда промежуточный характер, и в целом лиганд $\mu-(Se_2I)$ имеет отрицательный заряд при небольшом положительном заряде на I.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и 121031700313-8).

Авторы благодарят ЦКП ИНХ СО РАН за возможность получения рентгенодифракционных данных (Министерство науки и высшего образования РФ, № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.K. Greenacre, W. Levason, G. Reid, D.E. Smith. Coordination complexes and applications of transition metal sulfide and selenide halides. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 424, 213512. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213512>
2. V.E. Fedorov, A.V. Mishchenko, V.P. Fedin. Cluster transition metal chalcogenide halides. *Russ. Chem. Rev.*, **1985**, 54(4), 408–423. <https://doi.org/10.1070/rc1985v054n04abeh003064>
3. D.A. Rice. The sulphido-, seleno- and telluro-halides of the transition elements. *Coord. Chem. Rev.*, **1978**, 25(3), 199–227. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)82060-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)82060-3)
4. A.L. Gushchin, Y.A. Laricheva, M.N. Sokolov, R. Llusar. Tri- and tetranuclear molybdenum and tungsten chalcogenide clusters: On the way to new materials and catalysts. *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, 87(7), 670–706. <https://doi.org/10.1070/rcr4800>
5. M.G. Kanatzidis, S.-P. Huang. Coordination chemistry of heavy polychalcogenide ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 130(1–2), 509–621. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(94\)80012-x](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)80012-x)
6. M.N. Sokolov, V.P. Fedin. Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248(11–12), 925–944. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.021>
7. K. Qu, Z.W. Riedel, I. Sánchez-Ramírez, S. Bettler, J. Oh, E.N. Waite, T.J. Woods, N. Mason, P. Abbamonte, F. de Juan, M.G. Vergniory, D.P. Shoemaker. Quasi-one-dimensional transition-metal chalcogenide semiconductor $(Nb_4Se_{13}I_2)_2$. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(7), 3067–3074. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03796>
8. Z.Z. Wang, P. Monceau, M. Renard, P. Gressier, L. Guemas, A. Meerschaut. Charge density transport in a novel halogenated transition metal tetrachalcogenide $(NbSe_4)_{3.33}I$. *Solid State Commun.*, **1983**, 47(6), 439–443. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)91064-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)91064-5)
9. Z.Z. Wang, M.C. Saint-Lager, P. Monceau, M. Renard, P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel. Charge density wave transport in $(TaSe_4)_2I$. *Solid State Commun.*, **1983**, 46(4), 325–328. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90662-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90662-2)
10. P. Gressier, M.H. Whangbo, A. Meerschaut, J. Rouxel. Electronic structures of transition-metal tetrachalcogenides $(MSe_4)_nI$ ($M = Nb, Ta$). *Inorg. Chem.*, **1984**, 23(9), 1221–1228. <https://doi.org/10.1021/ic00177a011>

11. A. Bilušić, A. Smontara, H. Berger. Thermal conductivity minimum of Nb₄Te₁₇I₄. *Phys. B Condens. Matter*, **1999**, 263–264, 752–755. [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(98\)01281-2](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(98)01281-2)
12. H. Berger, M. Marsi, G. Margaritondo, L. Forro, C. Beeli, C. Crotti, M. Zacchigna, C. Comicioli, C. Astaldi, K. Prince. On the electronic properties of the quasi-one-dimensional crystal. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **1996**, 29(3), 820–822. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/3/046>
13. Y.V. Mironov, S.S. Yarovoi, D.Y. Naumov, S.G. Kozlova, V.N. Ikorsky, R.K. Kremer, A. Simon, V.E. Fedorov. V₄S₉Br₄: A novel high-spin vanadium cluster thiobromide with square-planar metal core. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(50), 23804–23807. <https://doi.org/10.1021/jp053572k>
14. T. Waki, Y. Tomioka, Y. Tabata, A. Kondo, K. Kindo, H. Nakamura. Irreversible phase separation to anti-ferromagnetic and spin-singlet states in the square-planar metal-cluster compound V₄S₉Br₄. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2011**, 80(7), 073706. <https://doi.org/10.1143/jpsj.80.073706>
15. S.G. Kozlova, S.P. Gabuda, G.A. Berezovskii, D.P. Pischur, Y.V. Mironov, A. Simon, V.E. Fedorov. Quantum chemical study and low-temperature calorimetry of phase transition in V₄S₉Br₄. *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181(10), 2877–2881. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.013>
16. B. Adiperdana, I.A. Dharmawan, R.E. Siregar, I. Watanabe, K. Ohishf, Y. Ishif, T. Suzuki, T. Kawamata, Risdiana, R. Sheuermann, K. Sedlak, Y. Tomioka, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura. Muon sites estimation in La₂CuO₄ and a new vanadium cluster compound, V₄S₉Br₄, using electronic and nuclear dipole field calculations. *Phys. Proc.*, **2012**, 30, 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.04.051>
17. S. Artemkina, R. Galiev, P. Poltarak, V. Komarov, Y. Gayfulin, A. Lavrov, V. Fedorov. Vanadium O-centered seleniodide complex: Synthesis and structure of V₄O(Se₂)₄I₆·I₂. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(23), 17627–17634. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02213>
18. R.R. Galiev, V.Y. Komarov, R.M. Khisamov, A.Y. Ledneva, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov. Characterization of the O-centered vanadium seleniodides V₄OSe₈I₆·X (X = I₂, 3,5-dimethylpyrazole). *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, 548, 121366. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121366>
19. R.R. Galiev, V.Y. Komarov, M.R. Ryzhikov, S.G. Kozlova, V.A. Kuznetsov, E.D. Grayfer, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov. Extended chains in vanadium O-centered complex [V₄OSe₈I₅]_∞: Synthesis and structure. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(5), 2147–2155. <https://doi.org/10.1039/d4dt02758b>
20. W. Tremel. Nb₄OTe₉I₄: A one-dimensional chain compound containing tetranuclear oxygen-centred niobium clusters. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, (9), 709. <https://doi.org/10.1039/c39920000709>
21. D.-P. Huang, C.-C. Huang, S.-X. Liu, H.-D. Xu, J.-L. Huang. An oxygen-centred tetranuclear tantalum cluster: Ta₄O(Te₂)₄TeI₄. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1998**, 54(7), 893–895. <https://doi.org/10.1107/s0108270197018593>
22. F. Zhang, H. Yin. First-principles studies of the metal atom dependent physical properties of one-dimensional metal-cluster nanowires X₄OTe₉I₄ (X = Nb, Ti). *Phys. Rev. B*, **2024**, 109(24), 245404. <https://doi.org/10.1103/physrevb.109.245404>
23. APEX3 Software Suite (APEX3 v.2019.1-0, SAINT v.8.40a, TWINABS v.2012/1). Madison, WI, USA: Bruker Nonius, **2003–2004**; Bruker AXS, **2005–2018**; Bruker Nano, **2019**.
24. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
25. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
26. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
27. C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, 53(1), 226–235. <https://doi.org/10.1107/s1600576719014092>
28. S. Alvarez. A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Trans.*, **2013**, 42(24), 8617. <https://doi.org/10.1039/c3dt50599e>
29. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, **2009**, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
30. P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **1994**, 50(24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>

31. A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.*, **2014**, 95, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>
32. D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac, S. Rehme. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: Theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Crystallogr.*, **2019**, 52(5), 918–925. <https://doi.org/10.1107/s160057671900997x>
33. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, 72(2), 171–179. <https://doi.org/10.1107/s2052520616003954>
34. BAND 2024. Amsterdam, Netherlands: SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, **2024**, <http://www.scm.com>.
35. R. Bader. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, 1st ed. Oxford, UK: Clarendon Press, **1994**.
36. Y.A. Abramov. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1997**, 53(3), 264–272. <https://doi.org/10.1107/s010876739601495x>
37. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 285(3–4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00036-0)
38. L.A. Constantin, J.P. Perdew, J.M. Pitarke. Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces. *Phys. Rev. B*, **2009**, 79(7), 075126. <https://doi.org/10.1103/physrevb.79.075126>
39. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100(13), 136406. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.136406>
40. E. Van Lenthe, E.J. Baerends. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24(9), 1142–1156. <https://doi.org/10.1002/jcc.10255>
41. E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin–orbit coupling in closed shell molecules. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105(15), 6505–6516. <https://doi.org/10.1063/1.472460>
42. W.-G. Lee, S. Chae, Y.K. Chung, W.-S. Yoon, J.-Y. Choi, J. Huh. Indirect-to-direct band gap transition of one-dimensional V_2Se_9 : Theoretical study with dispersion energy correction. *ACS Omega*, **2019**, 4(19), 18392–18397. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02655>
43. C.N. Chau, R.W.M. Wardle, J.A. Ibers. Soluble metal selenides. Synthesis and structure of the tridecaselenidodivanadate anion, $V_2Se_{13}^{2-}$. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26(17), 2740–2741. <https://doi.org/10.1021/ic00264a003>
44. M.N. Kozlova, Y.V. Mironov, E.D. Grayfer, A.I. Smolentsev, V.I. Zaikovskii, N.A. Nebogatikova, T.Y. Podlipskaya, V.E. Fedorov. Synthesis, crystal structure, and colloidal dispersions of vanadium tetrasulfide (VS_4). *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21(12), 4639–4645. <https://doi.org/10.1002/chem.201406428>
45. C. Simonent-Jégat, S. Delalande, S. Hatut, B. Marg, F. Sécheresse. Synthesis and characterization of a novel oxo-disulfidotetranavanadate(V) anion with a bridging tetrasulfido ligand $[\{ V(O)(S_2)_2 \}_2 (\mu^2-S_4) \{ V(O)(S_2)_2 \}]$. *Chem. Commun.*, **1996**, (3), 423–424. <https://doi.org/10.1039/cc9960000423>
46. W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H. von Schnering. Synthesis and structure of a stable iodoselenide. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26(8), 780–781. <https://doi.org/10.1002/anie.198707801>
47. J. Jeske, P.G. Jones, A.M. Salzen, W.-W. du Mont. Mesitylselenenyl iodide. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2002**, 58(4), o350–o352. <https://doi.org/10.1107/s1600536802003677>
48. F. Cristiani, F. Demartin, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani. Charge-transfer complexes of N-methylthiazolidine-2(3H)-selone (**1**) and N-methylbenzothiazole-2(3H)-selone (**2**) with I_2 and IBr: Crystal structures of $1 \cdot I_2$, $1 \cdot I_{1.25}Br_{0.75}$, $2 \cdot 2I_2$ and $2 \cdot 2IBr$. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33(26), 6315–6324. <https://doi.org/10.1021/ic00104a048>
49. B. Müller, S. Ellrodt, K. Seppelt. Methylselenium triiodide, $[CH_3SeI_2]^+I^-$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644(22), 1492–1494. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800167>
50. E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, P.G. Jones. Coordination and oxidation of phosphine selenides with iodine: From cation pairs $[(R_3PSe)_2I]^+$ to (iodoseleno)phosphonium ions $[R_3PSeI]^+$ existing as guests in polyiodide matrices. *Chem. Commun.*, **1999**, (16), 1471–1472. <https://doi.org/10.1039/a903249e>
51. J.-E. Kwak, S.-I. Hahn, H. Yun. A new pseudo-two-dimensional niobium chloride selenide, $Nb_3Se_{10}Cl_3$. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63(2), i27–i29. <https://doi.org/10.1107/s1600536806056364>
52. J. Rijnsdorp, F. Jellinek. Preparation, crystal structure, and properties of the mixed-valence compound $Nb_3Se_5Cl_7$. *J. Solid State Chem.*, **1979**, 28(2), 149–156. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90067-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90067-7)
53. W. Yoon, J. Kwak, E. Lee, H. Yun. Synthesis and crystal structure of the new one-dimensional ternary niobium sulfide chloride, $Nb_{24}S_{95}Cl_7$. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2017**, 38(8), 984–987. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11206>

54. A. Meerschaut, P. Grenouilleau, J. Rouxel. $\text{Nb}_6\text{Se}_{20}\text{Br}_6$, a pseudo one-dimensional compound with a waved chain structure. *J. Solid State Chem.*, **1986**, 61(1), 90–97. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90009-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90009-5)
55. P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, P. Monceau. Characterization of the new series of quasi one-dimensional compounds $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$). *J. Solid State Chem.*, **1984**, 51(2), 141–151. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90327-x](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90327-x)
56. W. Tremel. $\text{Nb}_4\text{Te}_{17}\text{I}_4$, a new pseudo one-dimensional solid-state polytelluride. *Chem. Ber.*, **1994**, 127(1), 11–14. <https://doi.org/10.1002/cber.19941270103>
57. B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**, (21), 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>