

ГИБРИДНЫЕ ГАЛОВИСМУТАТЫ С НЕОБЫЧНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Буйкин П.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

peterzzz@mail.ru

В последнее время гибридные галовисмутаты привлекают внимание исследователей благодаря своим необычным физическим свойствам. Низкие значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных соединений делают их возможными кандидатами для использования в качестве поглощающих материалов в солнечной энергетике. Наиболее интересными с этой точки зрения являются гибридные галовисмутаты органических дикатионов. Величина E_g таких соединений достигает 1.59 eV [1]. За последние несколько лет было получено большое количество гибридных галовисмутатных соединений, содержащих в качестве катиона молекулы производных пиридина, соединенных между собой алкановой цепью из 2-10 атомов углерода (схема 1). Заместителями (R) при пиридиновом кольце обычно являются амидная и циано-группа [2], метильная группа [3] и др.

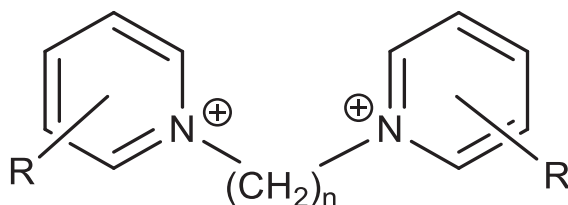


Схема 1. Дикатион бис(R-пиридино)-1,1'-алкана, $n = 2 - 6, 10$

Среди полученных ранее соединений низкими значениями E_g выделяются бромовисмутат бис(4-циано-1-пиридино)-1,1'-пропана [2] и иодовисмутат бис(4-метил-1-пиридино)-1,1'-пентана [3], 2.24 eV и 1.73 eV, соответственно. Резкое изменение оптических свойств этих соединений по сравнению с близкими к ним по составу соединениями объясняется наличием в их структуре линейных анионных 1-D цепей $[\text{BiX}_5]_n^{2n-}$.

Ранее при изучении факторов, влияющих на величины E_g , нами были получены и охарактеризованы гибридные бромовисмутаты органических дикатионов на основе

аминопиридинов [4]. Показано, что в трех полученных соединениях присутствует 1-D зигзагообразная цепь $(\text{BiBr}_5)_n$. В структуре бромовисмутата бис(2-аминопиридино)гексана - калия обнаружен новый тип 1-D цепей: $(\text{KBi}_2\text{Br}_{11})_n$. Однако оказалось, что оптическая ширина запрещенной зоны в полученных полупроводниках составляет порядка 2.7 eV и лишь на 0.1-0.2 eV меньше ширины запрещенной зоны в соединениях с изолированными (0-D) бромовисмутат анионами. Целью настоящей работы являлось получение новых гибридных галовисмутатов органических дикатионов, исследование их физических свойств и поиск новых перспективных для солнечной энергетики материалов.

Исследование бромовисмутатов кватернизованных метилпиридинов ($m\text{-CH}_3\text{PyC}_n$, C_n – длина углеродного мостика) и метиламинопиридинов ($2\text{-NH}_2\text{4-CH}_3\text{PyC}_n$) показало наличие изолированных анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ в структуре бромовисмутатов $2\text{-CH}_3\text{PyC}_6$, $3\text{-CH}_3\text{PyC}_4$ и $3\text{-CH}_3\text{PyC}_6$, и $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ в структуре бромовисмутатов $2\text{-CH}_3\text{PyC}_3$, $2\text{-CH}_3\text{PyC}_5$ и $2\text{-NH}_2\text{4-CH}_3\text{PyC}_5$. Бромовисмутат $3\text{-CH}_3\text{PyC}_2$ содержит анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$, которые соединены между собой через молекулы воды и гидроксония, образуя тем самым 3-D каркас. Значения оптической ширины запрещенной зоны для этих соединений составляют 2.8 eV и выше.

Известно, что длина углеродного остова молекулы п-ксилола близка к длине молекулы пентана. В связи с этим мы решили синтезировать аналог катиона бис(4-метил-1-пиридино)-1,1'-пентана (E_g иодовисмутата = 1.73 eV), заменив пентановую цепь на п-ксилольную. Взаимодействие катионов $1,1'-(1,4\text{-phenylenebis(methylene))bis(n-methylpyridin-1-ium)}$ с бромовисмутат-анионами привело к образованию гибридных бромовисмутатов, один из которых ($n = 4$) содержал в структуре изолированные анионы $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$. В структуре другого бромовисмутата ($n = 3$) присутствовали анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и $[\text{BiBr}_5]^{2-}$, образующие 0-D линейный агрегат $[\text{BiBr}_6] \cdots [\text{BiBr}_5] \cdots [\text{BiBr}_6]$. Строение аниона $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ нетипично для бромидов и иодидов висмута, расстояние $\text{Bi-Br}_{(\text{ax})}$ в анионе $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ 2.587 Å является коротким для бромовисмутатов и может свидетельствовать о повышенной кратности связи $\text{Bi-Br}_{(\text{ax})}$ в этом соединении. Однако наличие изолированной линейной цепи также не приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны соединения (2.83 eV).

Более интересных результатов удалось достигнуть, используя в качестве органического катиона $1,1'-(1,4\text{-phenylenebis(methylene))bis(pyridin-1-ium)}$ ($[\text{PyXK}]^{2+}$). При реакции бромовисмутат-анионов с дикатионами $[\text{PyXK}]^{2+}$ в кислой среде выпадают крупные желтые кристаллы гибридного бромовисмутата $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$. Полученное соединение не содержит настоящей 1-D цепи, димеры анионов в его структуре разделены друг от друга (рис. 1a). Согласно данным топологического анализа (TorusPro 5.3.2.2) площадь взаимодействия Br-Bi (4.995 Å) составляет 1.87 Å² (3.6 %) (рис. 1б), что говорит о возможном взаимодействии между

атомами. Образование линейной структуры может сильно сказываться на электронной структуре соединения, что подтверждается величиной $E_g = 2.43$ eV.

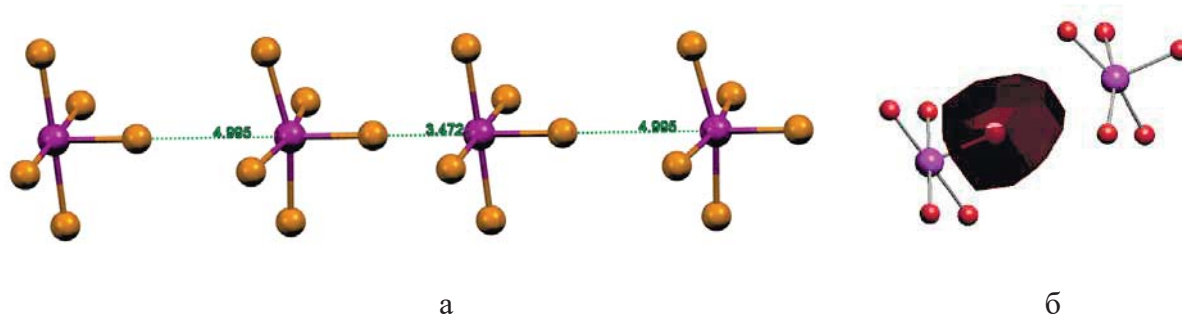


Рис. 1. Строение аниона $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ (а) и полиэдр Воронова-Дирихле мостикового атома брома (б) в структуре бромовисмутата $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$.

Известно, что замена атомов брома на атомы иода приводит к значительному уменьшению E_g . Добавление раствора иодида калия к гибридному бромовисмутату $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$ приводит к уменьшению значения E_g для продукта реакции. Так, замена 7% бромид-ионов в соединении на иодид анионы (по данным EDX) приводит к уменьшению E_g на 0.19 eV. Для выяснения причин такого резкого изменения E_g нами был синтезирован ряд смешанных бромойодовисмутатов $[\text{PyXK}]^{2+}$. Методом РФА было показано наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов и удалось установить параметры решетки для каждого из образцов. Показано, что при последовательном увеличении доли иода в образце происходит сначала резкое изменение параметра a (до доли иода равной 0.3), а затем изменение параметра c . Исходя из анализа заселенности позиций было выяснено, что атомы иода сначала заселяют преимущественно мостиковые положения, и лишь затем терминальные. Так как в электронном переносе учувствуют именно p -орбитали мостикового галогена, его замена резко сказывается на величине E_g .

- [1] Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methyl viologen iodobismuthates // *Polyhedron*, 2018, V. 154, P. 430.
- [2] Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Birin K.P., Laurinavichyute V.K., Sadovnikov A.A., Dobrokhotova Z.V., Kozyukhin S.A. A hybrid halobismuthate light-harvesting material with an optical band gap of 1.70 eV // *New J. Chem.*, 2016, V. 40, P. 10041
- [3] Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Korlyukov A., Smol'yakov A.F., Kozyukhin S. Black Hybride Iodobismuthate Containing Linear Anionic Chains // *New J. Chem.*, 2018, V. 42, P. 6354
- [4] Буйкин П.А., Руденко А.Ю., Баранчиков А.Е., Илюхин А.Б., Котов В.Ю. 1-D бромовисмутаты производных дипиридиноканов // *Журн. Корд. Хим.*, 2018, Т. 44, No. 3, С. 169