

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

НОВЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ БРОМИДА СВИНЦА

© 2021 г. К. Л. Исаковская^{1,2}, И. А. Никовский¹, Ю. В. Нелюбина^{1,3,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

После доработки 19.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

При взаимодействии бромида свинца с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном и антрацен-9-илметанамин гидробромидом в диметилформамиде (DMF) получен известный низкоразмерный перовскит $\{\text{PbBr}_2(\text{DMF})\}_n$ (I) с примесью нового гибридного 1D-перовскита $\{\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_3]_2\}_n$ (II), который выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи РСА. В кристалле II бромид свинца образует бесконечные цепочки из октаэдров PbBr_3 с одной вакантной вершиной, между которыми располагаются координированные молекулами DMF катионы кальция, предположительно попавшие в реакционную смесь из воды, использовавшейся для промывания сосуда для кристаллизации после предыдущей попытки синтеза. Попытка целенаправленного получения данного гибридного 1D-перовскита из различных солей кальция в качестве источника ионов данного металла привела к еще одному новому низкоразмерному перовскиту $\{\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_{2.3}\text{Cl}_{0.7}]_2\}_n$ (III), в котором галогенид-анионы (бромид- и хлорид-анионы из бромида свинца и хлорида кальция соответственно) достраивают координационную сферу иона свинца до октаэдрической, не вызывая заметных изменений в кристаллической упаковке по сравнению с II. CIF files CCDC № 2045586 (I), 2047219 (II), 2047220 (III).

Ключевые слова: бромид свинца, гибридные перовскиты, низкоразмерные перовскиты, перовскитоподобные материалы, рентгеноструктурный анализ, солнечные батареи

DOI: 10.31857/S0132344X21060025

Одно из наиболее впечатляющих достижений последних лет в области возобновляемых источников энергии связано с созданием гибридных перовскитных полупроводников [1, 2] с общей формулой AMX_3 , где М – ион металла (Pb^{2+} и Sn^{2+}), X – галогенид-анион (I^- , Br^- или Cl^-), А – органический катион (например, CH_3NH_3^+ или $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$). По своим оптоэлектронным характеристикам данные материалы, в которых октаэдры MX_6 образуют трехмерную кристаллическую структуру, сопоставимы с кристаллическим кремнием, активно применяемым в современных солнечных батареях. Основным их недостатком, препятствующим дальнейшему развитию использующей их технологии [3], является низкая стабильность гибридных перовскитов, которые легко разрушаются под действием кислорода и влаги воздуха, а также высокой температуры и даже при длительном облучении солнечным светом.

В качестве одного из вариантов решения данной проблемы в последнее время исследователи-химики и материаловеды по всему миру рассматривают переход к так называемым “низкоразмерным” гибридным перовскитам [3–8], в которых октаэдры MX_6 (или пирамиды MX_5 [9] и тетраэдры MX_4 [10]) образуют кристаллическую структуру меньшей размерности, благодаря чему они обладают более высокой стабильностью [11, 12] по сравнению с описанными выше традиционными 3D-перовскитами. Кроме того, более широкие возможности выбора органического катиона [13], который уже не должен удовлетворять жестким требованиям к размеру [14, 15], позволяют целенаправленно получать 2D- [16–20], 1D- [21–23] или даже 0D-перовскиты [9, 23, 24] (или перовскитоподобные материалы) с различными оптоэлектронными свойствами, ограниченными на данный момент лишь использованием инертных органических катионов. Дальнейшее улучшение указанных свойств, которые у низкоразмерных гибридных перовскитов еще недостаточны для их

практического применения в солнечных батареях [25], с сохранением необходимой стабильности материала возможно при замене инертных органических катионов на электроактивные сопряженные молекулы [26]. В качестве таких молекул недавно были предложены полиароматические соединения (например, пирен [27, 28]), способные образовывать комплексы с переносом заряда [27–30] с различными органическими акцепторами [31, 32]. Несомненным преимуществом подобных органико-неорганических материалов является возможность “тонкой настройки” их оптоэлектронных свойств при помощи различных комбинаций донора и акцептора [31, 32], что открывает широкие перспективы направленного дизайна новых перовскитных материалов для современных солнечных батарей.

Для этого в настоящей работе мы синтезировали антрацен-9-илметанамин гидробромид, наличие в котором аммонийной группы должно обеспечить связывание с неорганической составляющей гибридного 1D- [28] или 2D-перовскита [27] на основе бромида свинца посредством прочных водородных связей N–H...Br, а антраценового фрагмента – образование комплекса с переносом заряда с подходящим органическим акцептором. Однако его последующее взаимодействие с бромидом свинца и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном, являющимся одним из наиболее популярных акцепторов, в диметилформамиде неожиданно привело к получению хорошо известного соединения – $\{PbBr_2(DMF)_n\}$ (I). Оно было выделено в индивидуальном виде и охарактеризовано при помощи элементного анализа и РСА. Структура второго (неожиданного) побочного продукта – нового низкоразмерного гибридного перовскита $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (II), образовавшегося в небольшом количестве (<1 мг) в виде бледно-желтых кристаллов иглообразной формы, также подтверждена данными РСА. Наши попытки его целенаправленного получения из различных солей кальция завершились обнаружением еще одного нового низкоразмерного гибридного перовскита $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Антрацен и бромид свинца(II) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан предварительно перекристаллизовали из его раствора в этилацетате при 0°C. Синтез антрацен-9-илметанамина и его гидробромида осуществляли с помощью модифицированной методики (схема 1) [33]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

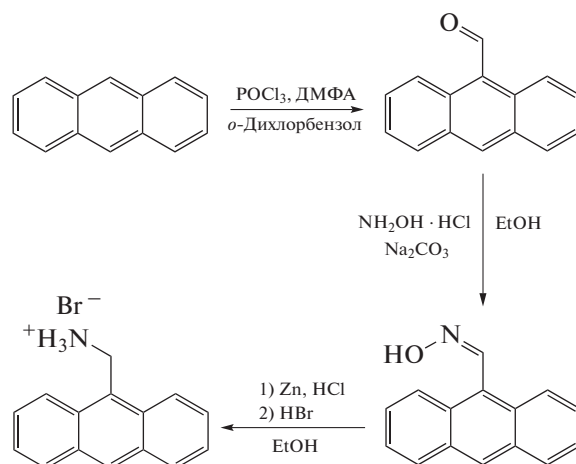


Схема 1.

Синтез антрацен-9-карбальдегида. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали 120 мл DMF, 10.5 мл (0.23 моль) оксихлорида фосфора, 10 мл *o*-дихлорбензола и 11.25 г (0.065 моль) антрацена. Смесь нагревали до 90–95°C при перемешивании в течение 20 мин до полного растворения антрацена с образованием темно-красного раствора и выделением хлористого водорода. Затем нагревание продолжали еще 1 ч, после чего раствор нейтрализовали насыщенным водным раствором ацетата натрия. Полученную смесь оставляли при –5°C на 2 ч. Образовавшийся твердый остаток измельчали, отфильтровывали и промывали 300 мл дистиллированной воды. Неочищенное твердое вещество перекристаллизовывали в горячей ледяной уксусной кислоте. Выход 10.18 г (76%).

ЯМР ¹H (400 МГц; CDCl₃; δ, м.д.): 7.51 (т., *J* = 10 Гц, 7-Н и 2-Н, 2H), 7.64 (т., *J* = 7.5 Гц, 3-Н и 6-Н, 2H), 8.00 (д., *J* = 7.5 Гц, 4-Н и 5-Н, 2H), 8.72 (с., 10-Н, 1H), 9.01 (д., *J* = 10 Гц, 8-Н и 1-Н, 2H), 11.45 (с., СНО, 1H). ЯМР ¹³C (100 МГц; CDCl₃; δ, м.д.): 123.46, 124.52, 125.63, 129.09, 125.25, 130.95, 132.04, 135.24, 192.98.

Синтез оксима антрацен-9-карбальдегида. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 2 г (9.64 ммоль) антрацен-9-карбальдегида и 0.742 г (10.66 ммоль) гидрохлорид гидроксил-амина. Затем добавляли 25 мл этанола и 2.055 г (19.39 ммоль) карбоната натрия. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего упаривали растворитель, остаток промывали дистиллированной водой для удаления неорганических веществ и очищали перекристаллизацией в этаноле. Выход 1.73 г (81%).

¹H ЯМР (400 МГц; CDCl₃; δ, м.д.): 7.51 (м., 2-Н, 3-Н, 6-Н, 7-Н, 4H), 8.00 (д., *J* = 8.0 Гц, 4-Н и 5-Н, 2H), 8.40 (д., *J* = 5 Гц, 1-Н и 8-Н, 2H), 8.48 (с., 10-Н, 1H), 9.18 (с., СНО, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц;

CDCl_3 ; δ , м.д.): 124.91, 125.41, 126.45, 126.82, 128.87, 129.37, 130.17, 131.24, 148.80.

Синтез антрацен-9-илметанамина гидробромид. К раствору 2.16 г (9.8 ммоль) оксим антрацен-9-карбальдегида в 100 мл этанола добавляли последовательно соляную кислоту (12 М, 3.26 мл), цинковую пыль (1.6 г, 24.5 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин, после чего добавляли растворы аммиака (30%-ный, 2.8 мл) и гидроксида натрия (6 М, 6 мл). Полученную смесь перемешивали еще 15 мин. Осадок отфильтровывали и отбрасывали, фильтрат экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Сухой остаток диспергировали в 10 мл бромоводородистой кислоты, отфильтровывали и промывали небольшим количеством этилацетата. Полученный осадок высушивали в глубоком вакууме. Выход 1.32 г (47%).

ЯМР ^1H (400 МГц; DMSO-d_6 ; δ , м.д.): 5.06 (д., $J = 5.9$ Гц, CH_2 , 2H), 7.58 (т., $J = 8.0$ Гц, 7-Н и 2-Н, 2H), 7.67 (т., $J = 8.0$ Гц, 3-Н и 6-Н, 2H), 8.16 (д., $J = 8.6$ Гц, 1-Н и 8-Н, 2H), 8.32 (уш. с., NH_3Br , 3H), 8.41 (д., $J = 9.0$ Гц, 4-Н и 5-Н, 2H), 8.75 (с., 10-Н, 1H). ЯМР ^{13}C (100 МГц; DMSO-d_6 ; δ , м.д.): 34.81, 124.55, 125.31, 125.96, 127.42, 129.56, 129.73, 130.62, 131.35.

Синтез $\{\text{PbBr}_2(\text{DMF})_n\}$ (I). В стеклянной вials для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 7 мг антрацен-9-илметанамина гидробромид, 8.9 мг бромид свинца и 5 мг 7,7,8,8-тетрацианохинодметана в DMF. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела к образованию продукта в виде прозрачных кристаллов иглообразной формы. Выход 10 мг (64%).

Найдено, %: C 8.31; H 1.68; N 3.22.

Для $\text{C}_3\text{H}_7\text{NOBr}_2\text{Pb}$

Вычислено, %: C 8.19; H 1.60; N 3.18.

Синтез $\{\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_3]_2\}_n$ (II). В стеклянной вials для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 7 мг антрацен-9-илметанамина гидробромид, 8.9 мг бромид свинца и 5 мг 7,7,8,8-тетрацианохинодметана в DMF. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела к образованию бледно-желтых кристаллов иглообразной формы. Выход <1 мг.

Синтез $\{\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_{2.3}\text{Cl}_{0.7}]_2\}_n$ (III). В стеклянной вials для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 8.9 мг бромид свинца и 2.6 мг хлорида кальция в DMF (0.2 мл) с добавленными двумя каплями уксусной кислоты. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела

к образованию прозрачных кристаллов иглообразной формы. Выход 23 мг (73%).

Найдено, %: C 17.65; H 3.71; N 6.9.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_{1.39}\text{Br}_{4.61}\text{CaPb}_2$

вычислено, %: C 16.50; H 3.23; N 6.41.

РСА монокристаллов I–III проведен на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [34] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [35] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2045586, 2047219 и 2047220 соответственно; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве органического донора для образования комплекса переноса заряда в составе целевого гибридного перовскита на основе бромид свинца мы выбрали антрацен-9-илметанамина, синтезированный по модифицированной методике (схема 1) [33] из антрацена при его формилировании по Вильсмеру – Хааку с образованием антрацен-9-карбальдегида и восстановлением соответствующего альдоксима цинком в соляной кислоте и промыванием полученного продукта бромоводородной кислотой. Хотя две последние реакции можно проводить в одну стадию, это сопряжено со снижением выхода с 47 до 19%.

В качестве органического акцептора выбран часто используемый для этих целей 7,7,8,8-тетрацианохинодметан, который смешивали в эквимолярных количествах с полученным нами антрацен-9-илметанамина гидробромидом и бромидом свинца в подходящем растворителе. Например, наилучшая растворимость бромид свинца наблюдается в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и глицерине. Однако попытки получения соответствующего перовскита методом жидкостной диффузии диэтилового эфира или хлористого метилена из растворов указанных реагентов в глицерине или диметилсульфоксиде заканчивались образованием маслообразных продуктов. Напротив, использование диметилформамида после длительного (около 24 сут) выдерживания реакционной смеси в стеклянной вials для кристаллизации приводило к появлению двух типов иглообраз-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто формула	$C_3H_7NOBr_2Pb$	$C_{18}H_{42}N_6O_6Br_6CaPb_2$	$C_{18}H_{42}N_6O_6Cl_{1.39}Br_{4.61}CaPb_2$
<i>M</i>	440.11	1372.49	1310.69
<i>T</i> , К		120	
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Z</i>	4	1	1
<i>a</i> , Å	4.3214(10)	8.656(2)	7.6907(5)
<i>b</i> , Å	17.386(4)	9.915(2)	10.4125(7)
<i>c</i> , Å	11.431(3)	12.002(3)	12.4493(9)
α , град	90.00	92.254(5)	82.6500(10)
β , град	93.272(5)	107.019(5)	83.3890(10)
γ , град	90.00	97.759(5)	76.0660(10)
<i>V</i> , Å ³	857.5(3)	972.5(4)	955.96(11)
ρ (выч.), г см ⁻³	3.409	2.344	2.277
μ , см ⁻¹	289.18	149.76	139.79
<i>F</i> (000)	768	634	609
$2\theta_{max}$, град	54	56	52
Число измеренных отражений	13318	18085	13610
Число независимых отражений	1876	4687	3759
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1445	3971	3228
Количество уточняемых параметров	75	184	227
<i>R</i> ₁	0.0561	0.0294	0.0327
<i>wR</i> ₂	0.1281	0.0722	0.0993
GOOF	1.073	1.042	1.055
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	2.375/–2.309	1.697/–1.310	1.674/–2.462

ных кристаллов, отличающихся цветом. Согласно данным их РСА (табл. 1), основной кристаллический продукт прозрачного цвета представлял

Таблица 2. Основные геометрические параметры для I по данным РСА при 120 К*

Параметр	I
Pb(1)–Br(1), Å	3.0502(17)–3.2220(18)
Pb(1)–Br(2), Å	2.9789(18)–2.9804(17)
Pb(1)–O(1S), Å	2.402(11)
S(OC-6)	1.442

* S(OC-6) – отклонение формы КП $PbBr_5O$ от идеального октаэдра (OC-6).

собой известное соединение $\{PbBr_2(DMF)_n\}$ (I) [36], которое можно рассматривать как гибридный 1D-перовскит [22, 28] на основе бромида свинца, образующего в кристалле 1D-бесконечные двоянные цепочки с молекулами органического растворителя, достраиваемыми координационную сферу иона свинца до искаженного октаэдра (табл. 2, рис. 1).

Однако минорный продукт бледно-желтого цвета, выделенный лишь в небольшом количестве (<1 мг), оказался новым низкоразмерным гибридным перовскитом $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (II), структура которого (рис. 2) аналогична синтезированному ранее $\{Mg(DMF)_6[PbI_3]_2\}_n$ (IV) [37] при добавлении диэфирата иодистого магния к раствору иодида свинца в DMF. Как и в случае изо-

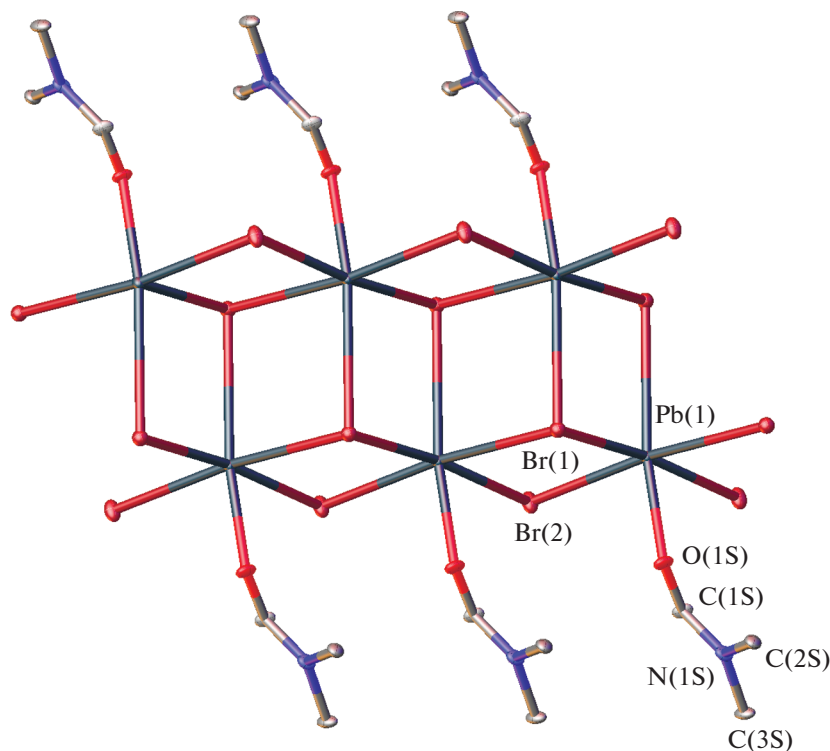


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита I, иллюстрирующий образование бесконечных цепей бромида свинца. Атомы водорода не показаны для ясности.

структурного IV или уже описанных 1D-перовскитов [22, 28] (в том числе с комплексами с переносом заряда [28]), неорганическая часть комплекса II представляет собой 1D-бесконечные цепочки вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 3), образованные катионами свинца(II) с тремя симметрически-неэквивалентными бромид-анионами (Pb–Br 2.7212(8)–3.1333(8) Å), два из которых выполняют роль мостиковых лигандов (табл. 3). В результате координационное окружение иона свинца можно охарактеризовать как квадратно-пирамидальное [9], предложенное для описания упомянутого выше IV, или же октаэдрическое с одной вакантной вершиной. Более надежно это можно определить с помощью так называемых “мер симметрии” [38], количественно характеризующих отклонение формы координационного полиэдра (КП) иона металла от идеальной квадратной пирамиды (SPY-5) или октаэдра с одной вакантной вершиной (vOC-5). Чем эти значения меньше, тем ближе форма КП к соответствующему многограннику. Для иона свинца в кристалле II величины “мер симметрии” S(SPY-5) и S(vOC-5), оцененные на основе низкотемпературных рентгенодифракционных данных с использованием программы *Sharc* 2.1 [38], составляют 1.090 и 0.451 соответственно (табл. 3). Поэтому его координационное окружение правильнее всего рассматривать как октаэдр с одной вакантной вершиной (vOC-5). Для сравнения

“мера симметрии”, отвечающая отклонению от еще одного идеального КП с пятью вершинами – тригональной бипирамиды (ТВРPY-5) – принимает заметно более высокое значение в 6.344.

Таблица 3. Основные геометрические параметры для II по данным PCA при 120 К*

Параметр	II
Pb(1)–Br(1), Å	2.7212(8)
Pb(1)–Br(2)/Pb(1)–Br(2A), Å	3.0129(7)/3.1333(8)
Pb(1)–Br(3)/Pb(1)–Br(3A), Å	2.9727(8)/3.0602(7)
Ca(1)–O(1S), Å	2.286(4)
Ca(1)–O(2S), Å	2.273(4)
Ca(1)–O(3S), Å	2.277(4)
S(SPY-5)	1.090
S(vOC-5)	0.451
S(TBVPY-5)	6.344
S(OC-6)	0.125

* Атомы Br(2A) и Br(3A) являются симметрическими эквивалентами атомов Br(2) и Br(3), полученными при помощи симметрического преобразования $-x, -y, -z$. S(SPY-5), S(vOC-5) и S(TBVPY-5) – отклонение формы КП PbBr₅ от идеальной квадратной пирамиды (SPY-5), идеального октаэдра с одной вакантной вершиной (vOC-5) и идеальной тригональной бипирамиды S(TBVPY-5) соответственно. S(OC-6) – отклонение формы КП CaO₆ от идеального октаэдра (OC-6).

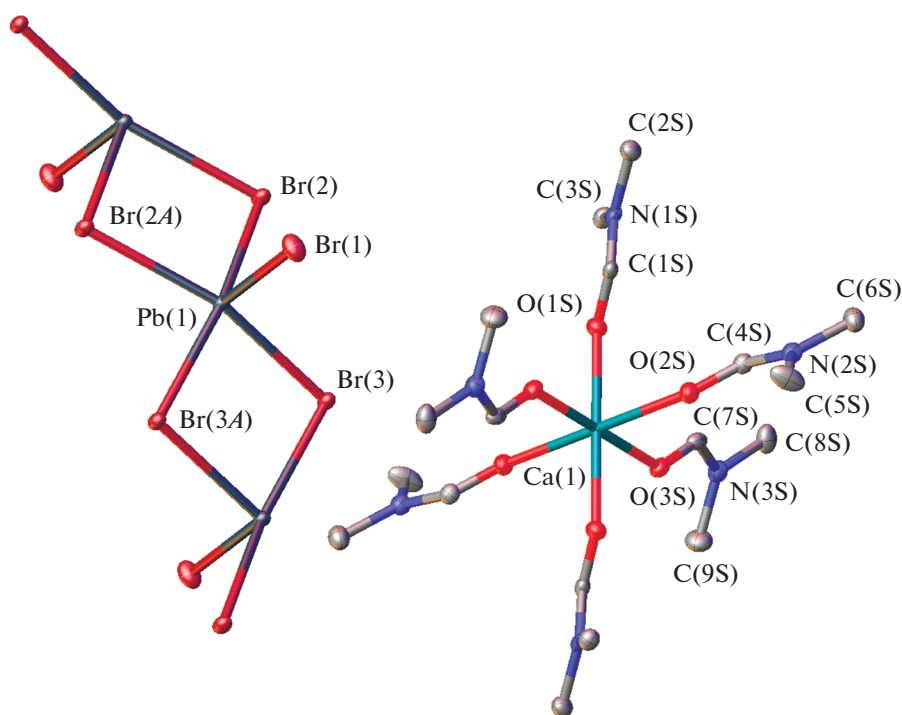


Рис. 2. Общий вид 1D-перовскита II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода не показаны, а нумерация атомов приведена только для симметрически-независимой части элементарной ячейки.

Между 1D-цепочками $\{\text{PbBr}_3\}_n$ из соответствующих октаэдров PbBr_5 с одной вакантной вершиной в кристалле II (рис. 3) располагаются катионы кальция, координированные шестью молекулами DMF ($\text{Ca}-\text{O}$ 2.273(4)–2.286(4) Å) в вершинах практически идеального октаэдра (рис. 2), что подтверждает величина октаэдрической “меры симметрии” $S(\text{OC}-6)$ в 0.125 (табл. 3). Указанные катионы $\text{Ca}(\text{DMF})_6^{2+}$ упаковываются в бесконечные слои, перпендикулярные кристаллографической оси c (рис. 4), с двумя координированными молекулами DMF, которые разделяют соседние цепочки $\{\text{PbBr}_3\}_n$, препятствуя таким образом образованию перовскитной структуры более высокой размерности (рис. 3).

Двумя наиболее вероятными причинами появления ионов кальция, приведших к получению гибридного 1D-перовскита II, является материал стеклянного сосуда для кристаллизации (он мог содержать, например, карбонат кальция, который входит в состав известняка, применяемого на производстве стекла) или вода, использованная для промывания указанного сосуда после предыдущей попытки синтеза гибридного перовскита с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном и антрацен-9-илметанамин гидробромидом. Для ответа на этот

вопрос мы попробовали воспроизвести синтез полученных нами продуктов I и II в тех же условиях при выдерживании реакционной смеси в DMF в течение того же времени (24 сут) в другой стеклянной виае для кристаллизации, ранее не бывшей в употреблении. В результате образовался только один тип (прозрачных) кристаллов иглообразной формы, соответствующих известному [36] низкоразмерному перовскиту I согласно данным их элементного анализа и PCA. Бледно-желтых кристаллов гибридного 1D-перовскита II в продуктах реакции обнаружено не было.

Попытки целенаправленного получения II из различных солей кальция (нитрата, ацетата, сульфата и хлорида) в качестве источника ионов данного металла также не увенчались успехом. При смешивании эквимольных количеств бромид свинца и ацетата или нитрата кальция, демонстрирующих удовлетворительную растворимость в DMF, наблюдалось образование только описанного выше низкоразмерного перовскита I, чего не удавалось добиться в случае сульфата кальция из-за его очень низкой растворимости в указанном растворителе. Добавление другого растворителя, такого как глицерин, для лучшей растворимости всех реагентов позволяло растворить исходный сульфат кальция, однако дальнейшие попытки

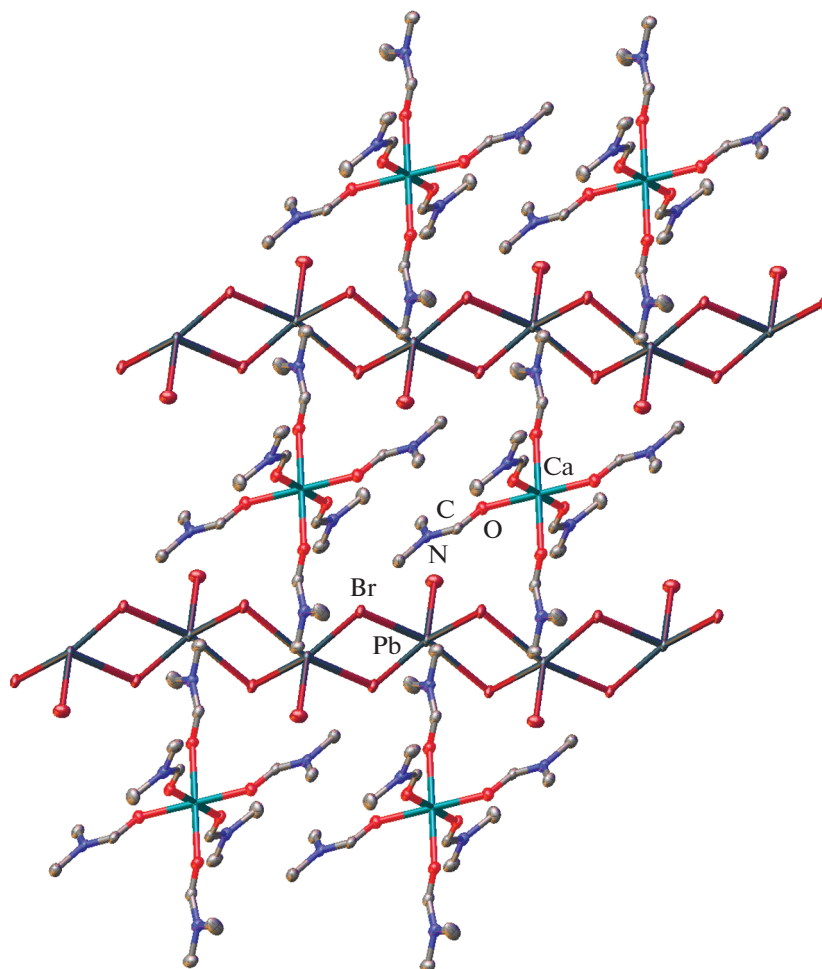


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита II, иллюстрирующий образование бесконечных цепей бромида свинца. Атомы водорода не показаны для ясности.

кристаллизации в данном растворе давали маслообразные продукты. Использование для этих целей смеси растворителей DMF–уксусная кислота приводило к аналогичному результату.

Напротив, выбор хлорида кальция как источника ионов кальция позволил получить еще один новый гибридный перовскит – $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III) (рис. 5), который был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и РСА. Согласно результатам последнего, он отличается от целевого продукта II наличием в составе неорганической части хлорид-аниона, находящегося в одной позиции с бромид-анионом Br(3) в соотношении 70 : 30. Это приводит к формированию вдоль кристаллографической оси *a* 1D-бесконечных цепочек $\{PbBr_{2.3}Cl_{0.7}\}_n$ (рис. 6), в которых указанный хлорид- или бромид-анион достраивает координационную сферу иона свинца, имеющую в II форму октаэдра с од-

ной вакантной вершиной, до практически идеального октаэдра (Pb–Br 2.87(3)–3.0343(11), Pb–Cl 2.91(3)–2.97(3) Å), как следует из величин октаэдрической “меры симметрии” в диапазоне 0.827–0.944 (табл. 4). Для сравнения соответствующее значение в описанном выше низкоразмерном перовските I составляет 1.442 (табл. 2). Интересно, что подобное изменение в структуре неорганической части гибридного перовскита III по сравнению с таковой в II не приводит к заметному изменению кристаллической упаковки (рис. 4 и 6). Исключение составляет некоторое искажение координационного окружения иона кальция, образованного шестью молекулами DMF, четыре из которых разупорядочены по двум положениям, в результате чего октаэдрическая “мера симметрии” достигает 0.944.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый гибридный низкоразмерный пе-

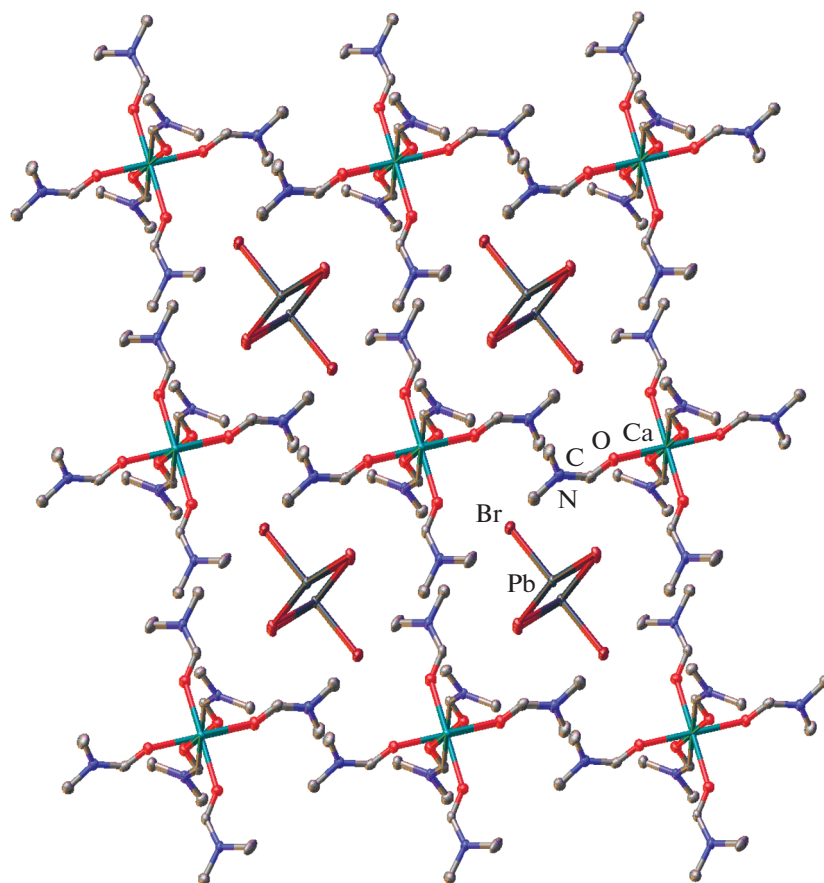


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита II, иллюстрирующий образование катионами $[\text{Ca}(\text{DMF})_6]^{2+}$ бесконечных слоев. Атомы водорода не показаны для ясности.

ровскит $\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_3]_2$ (II), полученный при выдерживании на воздухе раствора бромида свинца в DMF, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана

Таблица 4. Основные геометрические параметры для III по данным РСА при 120 К*

Параметр	III
Pb(1)–Br(1), Å	3.0343(11)
Pb(1)–Br(2), Å	3.0193(9)
Pb(1)–Br(3)/Pb(1)–Br(3A), Å	2.87(3)/2.94(3)
Pb(1)–Cl(1)/Pb(1)–Cl(1A), Å	2.97(3)/2.91(3)
Ca(1)–O(1S), Å	2.288(5)
Ca(1)–O(2S)/Ca(1)–O(2S'), Å	2.308(7)/2.35(2)
Ca(1)–O(3S)/Ca(1)–O(3S'), Å	2.348(13)/2.33(3)
S(OC-6)	0.240–0.944

* Атомы O(2S') и O(3S') принадлежат минорной компоненте разупорядоченных молекул DMF. Атомы Br(3A) и Cl(1A) являются симметрическими эквивалентами атомов Br(3) и Cl(1), полученными при помощи симметрического преобразования $-x, -y, -z$. S(OC-6) – отклонение формы КП PbX_6 и CaO_6 от идеального октаэдра (OC-6).

и антрацен-9-илметанамин гидробромида в стеклянном сосуде для кристаллизации. В кристаллах указанного побочного продукта бромид свинца присутствует в виде 1D-бесконечных цепочек $\{\text{PbBr}_3\}_n$ из октаэдров PbBr_5 с одной вакантной вершиной, разделенных координированными с молекулами DMF катионами кальция, которые предположительно попали в реакционную смесь из воды, использовавшейся для промывания указанного сосуда после предыдущей попытки синтеза. Хотя более тщательная подготовка таких многоразовых сосудов позволяет в большинстве случаев решить данную проблему, полностью ее устранить оказывается возможно только при переходе к одноразовой лабораторной посуде, например, изготовленной по аддитивной технологии 3D-печати [39]. Попытка целенаправленного получения гибридного 1D-перовскита II из различных солей металлов в случае хлорида кальция ожидаемо привела к еще одному новому гибриднему перовскиту – $\{\text{Ca}(\text{DMF})_6[\text{PbBr}_{2.3}\text{Cl}_{0.7}]_2\}_n$ (III). Он отличается от II наличием хлорид-аниона в составе неорганической части, имеющей вид 1D-бесконечной цепочки $\{\text{PbBr}_{2.3}\text{Cl}_{0.7}\}_n$, в которой

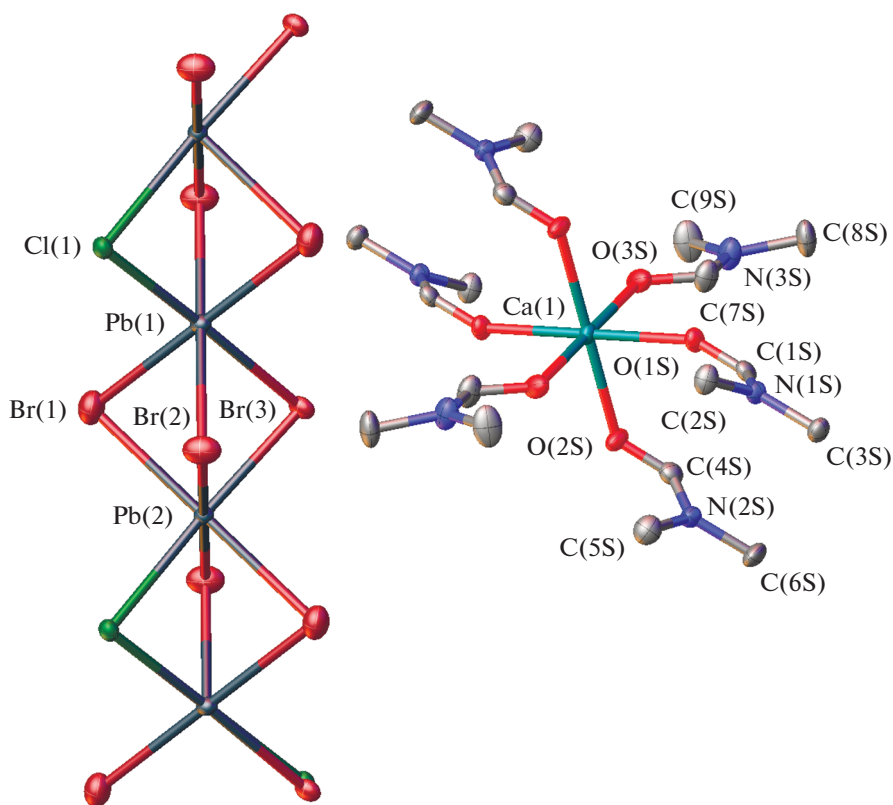


Рис. 5. Общий вид 1D-перовскита III в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода и минорная компонента разупорядоченных молекул DMF не показаны, а нумерация атомов приведена только для симметрически-независимой части элементарной ячейки.

координационная сфера иона свинца достраивается до октаэдрической без заметного изменения кристаллической упаковки.

К сожалению, получить в таких условиях целевой низкоразмерный перовскит на основе бромида свинца, содержащий комплекс с переносом заряда с антрацен-9-илметанамин гидробромидом и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном в качестве органического донора и акцептора соответственно, нам не удалось. К наиболее вероятным причинам можно отнести стерический эффект объемного антраценильного фрагмента, удаленного лишь на одну метиленовую группу от аммонийной группы и поэтому способного препятствовать ее связыванию с неорганической частью, или стерический эффект алкиламмонийного заместителя, который затрудняет приближение 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана к π -системе антраценильного фрагмента. Кроме того, это может быть еще и электронный эффект аммонийной группы, из-за которого антраценильный фрагмент может оказаться недостаточно хорошим акцептором для выбранного органического донора. На перечисленные причины, в частности, указывает продемонстрированная ранее возможность “самосборки”

низкоразмерных 1D- и 2D-перовскитов [31, 32] в аналогичных условиях, но при использовании полиароматического амина с большей длиной алкильной цепи – 4-пиренбутанамина. Однако в нашем случае нельзя также исключить проблему низкой растворимости антрацен-9-илметанамин гидробромида в DMF, которую можно решить выбором альтернативного растворителя или со-растворителя (например, метанола) и/или введением донора и акцептора в реакцию с бромидом свинца в виде заранее подготовленного концентрированного раствора, в котором они уже образовали комплекс с переносом заряда (например, по данным оптической спектроскопии).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

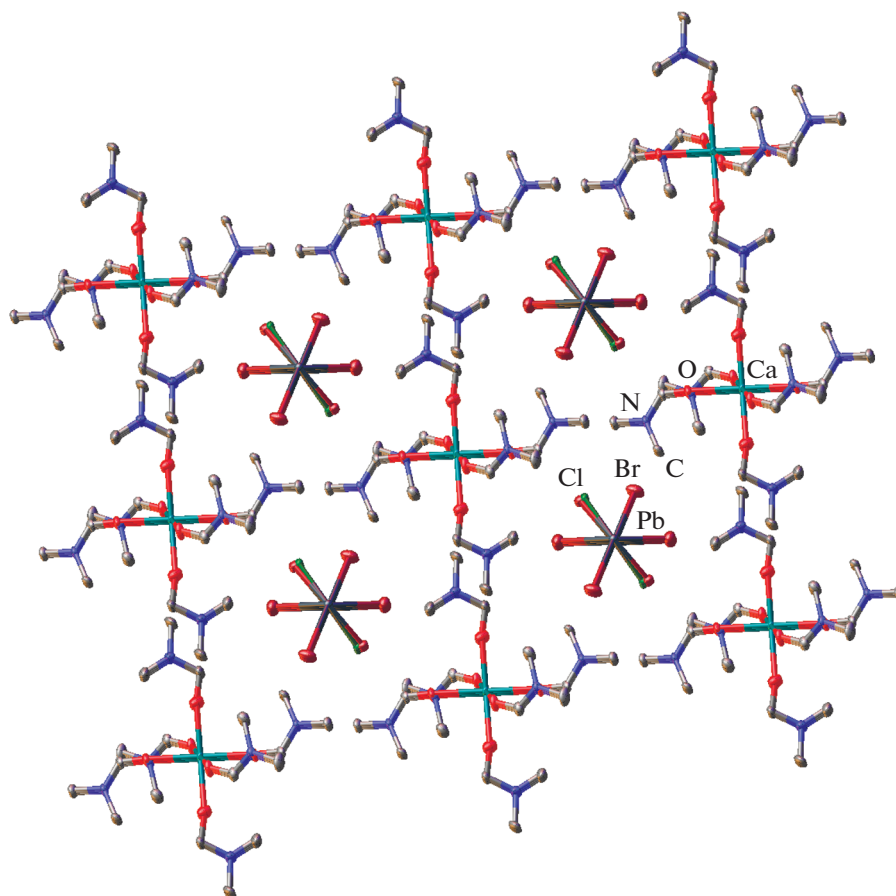


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита III, иллюстрирующий образование катионами $[\text{Ca}(\text{DMF})_6]^{2+}$ бесконечных слоев. Атомы водорода не показаны для ясности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-70052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 17. P. 6050.
2. Jena A.K., Kulkarni A., Miyasaka T. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 5. P. 3036.
3. Liu C., Hu M., Zhou X. et al. // *NPG Asia Mater.* 2018. V. 10. № 6. P. 552.
4. Hong K., Le Q.V., Kim S.Y., Jang H.W. // *J. Mat. Chem. C.* 2018. V. 6. № 9. P. 2189.
5. Niu T., Ren H., Wu B. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 10. P. 2349.
6. Misra R.K., Cohen B.-E., Iagher L., Etgar L. // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. № 19. P. 3712.
7. Zhang J., Yang X., Deng H. et al. // *Nano-Micro Lett.* 2017. V. 9. № 3. P. 36.
8. Zhou C., Lin H., He Q. et al. // *Mater. Sci. Eng. Reports.* 2019. V. 137. P. 38.
9. Zhou C., Worku M., Neu J. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 7. P. 2374.
10. Xu L.-J., Sun C.-Z., Xiao H. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 10. P. 1605739.
11. Huo C., Cai B., Yuan Z. et al. // *Small Methods.* 2017. V. 1. № 3. P. 1600018.
12. Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 42. P. 11232.
13. Saparov B., Mitzi D.B. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 7. P. 4558.
14. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. № 6. P. 3430.
15. Travis W., Glover E.N.K., Bronstein H. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 7. P. 4548.
16. Grancini G., Nazeeruddin M.K. // *Nature Rev. Mater.* 2019. V. 4. № 1. P. 4.
17. He T., Li S., Jiang Y. et al. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 1672.
18. Lan C., Zhou Z., Wei R., Ho J.C. // *Materials Today Energy.* 2019. V. 11. P. 61.
19. Zhang F., Lu H., Tong J. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. № 4. P. 1154.
20. Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 3. P. 1171.

21. Mousdis G.A., Gionis V., C. Papavassiliou G. et al. // J. Mat. Chem. 1998. V. 8. № 10. P. 2259.
22. Ma C., Shen D., Huang B. et al. // J. Mat. Chem. A. 2019. V. 7. № 15. P. 8811.
23. Zhou C., Tian Y., Wang M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 31. P. 9018.
24. Yin J., Maity P., De Bastiani M. et al. // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 12. P. e1701793.
25. Zhou C., Lin H., Lee S., Chaaban M., Ma B. // Mat. Res. Lett. 2018. V. 6. № 10. P. 552.
26. Passarelli J.V., Fairfield D.J., Sather N.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 23. P. 7313.
27. Van Gompel W.T.M., Herckens R., Van Hecke K. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 17. P. 2481.
28. Marchal N., Van Gompel W., Gélvez-Rueda M.C. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 17. P. 6880.
29. Evans H.A., Lehner A.J., Labram J.G. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 11. P. 3607.
30. Maughan A.E., Kurzman J.A., Neilson J.R. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 1. P. 370.
31. Goetz K.P., Vermeulen D., Payne M.E. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 17. P. 3065.
32. Jiang H., Hu P., Ye J. et al. // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 8. P. 1884.
33. Ayedi M.A., Le Bigot Y., Ammar H. et al. // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 16. P. 2127.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
36. Liu M., Zhao J., Luo Z. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 17. P. 5846.
37. Krautscheid H., Vielsack F. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 562.
38. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
39. Zalesskiy S.S., Kitson P.J., Frei P. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5496.