

УДК 535.37:549.242

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА  
ГЕКСАБРОМОТЕЛЛУРАТА(IV) БИС-1,10-ФЕНАНТРОЛИНИЯ ДИГИДРАТА**

© 2012 **Б.В. Буквецкий, Т.В. Седакова, А.Г. Мирочник\***

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

*Статья поступила 28 февраля 2011 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов гексахлоротеллурата(IV) бис-фенантролиния дигидрата  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$  ( $a = 7,4846(5)$ ,  $b = 13,792(1)$ ,  $c = 14,532(1)$  Å,  $\beta = 99,857(2)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 2,259$  г/см<sup>3</sup>). Кристаллическая структура построена из обособленных анионов  $[TeBr_6]^{2-}$ , катионов фенантролиния  $(C_{12}H_9N_2)^+$  и молекул воды. Обсуждены электронные и геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные и термохромные свойства комплекса.

**Ключевые слова:** теллур(IV), комплексные соединения, кристаллическая структура, люминесценция, термохромизм.

Интенсивная люминесценция ртутеподобных ионов с конфигурацией внешней электронной оболочки  $s^2$  (например,  $Sb^{3+}$ ,  $Te^{4+}$  и др.) позволяет использовать их в качестве эффективных люминофоров для люминесцентных ламп, катодо- и рентгенолюминофоров [1—3]. В то время как люминесценция растворов простых галогенидных солей  $s^2$ -ионов и кристаллофосфоров, допированных ими, изучена достаточно подробно, информация о люминесцентных свойствах комплексных соединений данного класса ограничена [4—6].

Работа является продолжением исследования взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов теллура(IV) с азотсодержащими внешнесферными органическими катионами [7, 8]. Работа посвящена синтезу комплекса  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$  (I), исследованию его кристаллической структуры, а также взаимосвязи оптических и люминесцентных свойств с особенностями его электронного и геометрического строения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I синтезировано при взаимодействии свежеприготовленных растворов  $TeO_2$  и 1,10-фенантролина ( $C_{12}H_8N_2$ ) в среде концентрированной  $HBr$  при нагревании. Полученные растворы смешивали, реакционную смесь упаривали на водяной бане, затем охлаждали при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над  $NaOH$  до постоянного веса. Полученные кристаллы соединения I красно-коричневого цвета, нерастворимы в  $H_2O$  и неполярных органических растворителях и растворимы в полярных органических средах. Анализ полученных соединений на содержание C, H, N и Br проводили по известным методикам: C, H, N-полумикрометодом; содержание бромидов определяли титриметрически — методом Фольгарда [9].

Спектры люминесценции при 77 К регистрировались на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Спектры отражения при 100 и 300 К регистрировались на приборе Hitachi U 3010.

\* E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$

Параметр	Значение
Формула	$C_{24}H_{22}N_4Br_6TeO_2$
Молекулярная масса	1005,52
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	$MoK_{\alpha}$ (0,71073)
Пространственная группа	$P2(1)/c$
$a, b, c$ , Å	7,4846(5), 13,792(1), 14,532(1)
$\beta$ , град.	99,857(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1478,0(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,259
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	9,147
$F(000)$	944
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,27 × 0,26
Область сбора данных по $\theta$ , град.	2,05—25,50
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 11$
Измер. / независ. отражений	8034 / 2738 ( $R_{\text{int}} = 0,0517$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2144
Поглощение	По естественной огранке
Комплектность по $\theta = 31,49^\circ$	99,8 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Переменных уточнения	178
$S$	1,015
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0309, wR2 = 0,0681$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0475, wR2 = 0,0746$
Коэффициент экстинкции	0,0008(2)
Ост. эл. плотн. (max / min), е/Å <sup>3</sup>	0,525 / -0,444

Для рентгеноструктурного исследования использован изометричный монокристалл красно-коричневого цвета естественной огранки. Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART CCD-1000 фирмы Bruker с использованием  $MoK_{\alpha}$ -излучения. Сбор экспериментальных данных проведен тремя группами по 906 кадров в каждой при значениях угла  $\varphi = 0, 90$  и  $180^\circ$ , соответственно при  $\omega$ -сканировании с шагом  $0,2^\circ$  и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Обработку, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки проводили по программам [10]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов в гармоническом ее приближении, аномального рассеяния и изотропной экстинкции по программам комплекса [11]. Положения атомов водорода катионов фенантролина хорошо "проявились" на синтезах электронной плотности, однако принципиальной новизны не определили и для дальнейшей работы использовались геометрически рассчитанные и уточненные по модели "наездника".

Основные кристаллографические параметры соединения **I**, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели атомной структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов комплекса и их тепло-

Основные длины связей и валентные углы в структуре  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$ 

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Te—Br(3)	2,6937(5)	C(7)—C(6)	1,396(6)	C(4)—C(3)	1,415(7)
Te—Br(2)	2,7049(5)	C(7)—C(8)	1,402(6)	C(4)—C(12)	1,420(7)
Te—Br(1)	2,7171(5)	C(7)—C(11)	1,424(6)	C(9)—C(8)	1,359(7)
N(2)—C(10)	1,316(6)	C(5)—C(4)	1,396(6)	C(12)—C(11)	1,350(7)
N(2)—C(6)	1,372(6)	C(5)—C(6)	1,430(7)	C(1)—C(2)	1,386(7)
N(1)—C(1)	1,328(6)	C(10)—C(9)	1,396(7)	C(3)—C(2)	1,352(8)
N(1)—C(5)	1,359(6)				
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Br(3) <sup>1</sup> —Te—Br(2)	89,86(2)	C(6)—C(7)—C(11)	119,8(4)	C(5)—C(4)—C(3)	117,3(5)
Br(3)—Te—Br(2)	90,14(2)	C(8)—C(7)—C(11)	123,1(5)	C(5)—C(4)—C(12)	119,4(5)
Br(3)—Te—Br(1)	89,21(2)	N(1)—C(5)—C(4)	119,5(4)	C(3)—C(4)—C(12)	123,3(4)
Br(2)—Te—Br(1)	90,62(2)	N(1)—C(5)—C(6)	119,8(4)	C(8)—C(9)—C(10)	118,9(5)
Br(3)—Te—Br(1) <sup>1</sup>	90,79(2)	C(4)—C(5)—C(6)	120,7(4)	C(11)—C(12)—C(4)	120,2(5)
Br(2)—Te—Br(1) <sup>1</sup>	89,38(2)	N(2)—C(10)—C(9)	124,0(5)	C(9)—C(8)—C(7)	119,8(5)
C(10)—N(2)—C(6)	116,7(4)	N(2)—C(6)—C(7)	123,4(4)	C(12)—C(11)—C(7)	121,4(5)
C(1)—N(1)—C(5)	122,2(4)	N(2)—C(6)—C(5)	118,1(4)	N(1)—C(1)—C(2)	120,9(5)
C(6)—C(7)—C(8)	117,1(4)	C(7)—C(6)—C(5)	118,4(4)	C(2)—C(3)—C(4)	121,5(5)

Симметричные преобразования <sup>1</sup>  $-x+2, -y+1, -z$ .

вые параметры можно найти в CIF файле, а основные длины связей и валентные углы — в табл. 2 настоящей работы.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 813607, откуда может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основу кристаллической структуры комплекса **I** составляют обособленные комплексные анионы  $[TeBr_6]^{2-}$ , катионы фенантролиния  $(C_{12}H_9N_2H)^+$  и молекулы воды (рис. 1, а, б), которые посредством водородных связей O—H...Br,  $\pi$ -стекинг- и ван-дер-ваальсового взаимодействий выстраиваются в трехмерный каркас. Учет водородных связей O—H...Br, N—H...O, O—H...N и  $\pi$ -стекинг-взаимодействий между структурными элементами естественно выделяют расположенные параллельно плоскости (010) элементарные слои повторяемости. При этом водород азота фенантролиния "завязывается" на кислород молекулы воды, а молекула воды одним атомом водорода замыкается на второй атом азота фенантролиния и, таким образом, такая удвоенная водородная связь между этими структурными единицами существенно упрочняет конструкцию между ними (см. рис. 1, б). Анионы в таком слое представлены рядами изолированных октаэдров  $[TeBr_6]^{2-}$ , которые переложены бесконечными в направлении [100] стопками катионов  $(C_{12}H_9N_2)^+$  (рис. 2), ориентированными в элементарной ячейке параллельно плоскости (211). Размноженные центром симметрии и трансляциями в направлении периода  $a$  имеют расстояния между плоскостями фенильных колец соседних катионов  $(C_{12}H_9N_2)^+$  в зоне их перекрывания 3,461 и 3,361 Å и расстояния между центроидами, равные 3,574 и 3,546 Å соответственно.

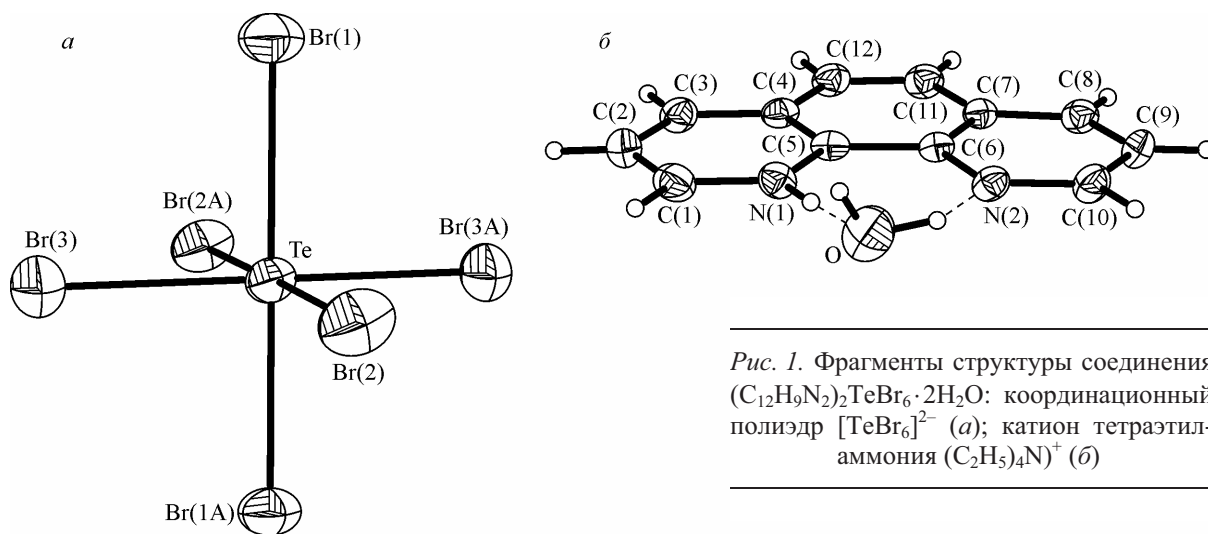


Рис. 1. Фрагменты структуры соединения  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$ : координационный полиэдр  $[TeBr_6]^{2-}$  (а); катион тетраэтил-аммония  $(C_2H_5)_4N^+$  (б)

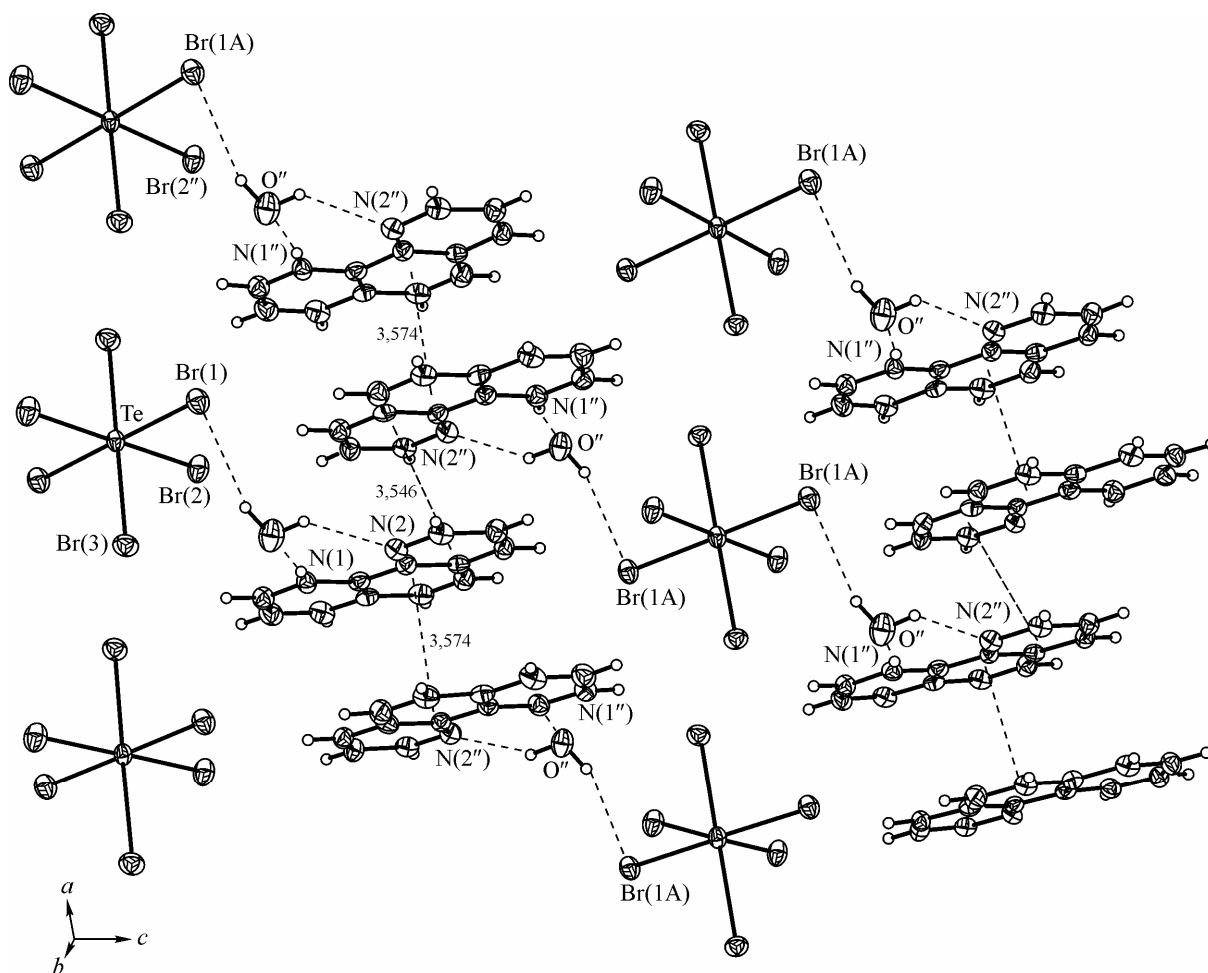


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$

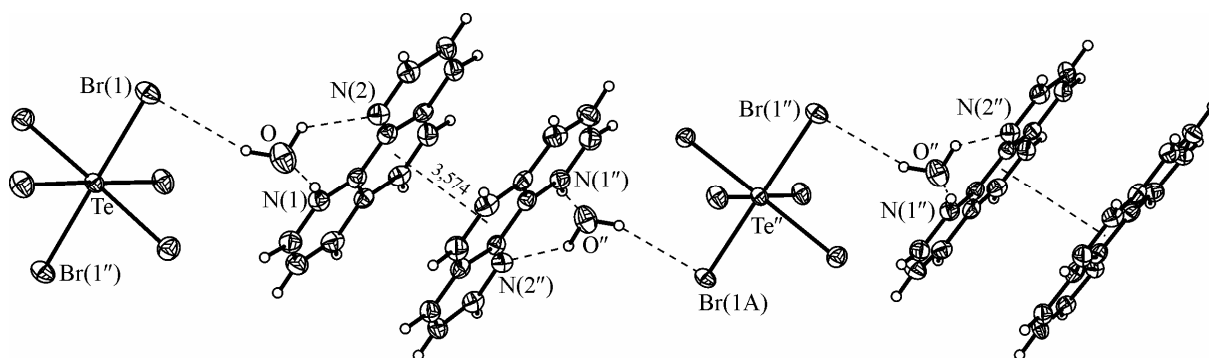


Рис. 3. Фрагмент цепочки элементов структурного построения в соединении  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$

Построение трехмерного каркаса достигается путем объединения элементарных слоев повторяемости за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия между ними (рис. 3). Таким образом, формируется достаточно ровное поле силового воздействия на анион  $[TeBr_6]^{2-}$ , что приводит к минимальному его искажению (см. табл. 2). При этом только действие водородной связи  $O \cdots H(6) \cdots Br(1)$  с параметрами ( $O \cdots H(6) = 0,89(3)$ ,  $O \cdots Br(1) = 3,571(0,002)$ ,  $H(6) \cdots Br(1) = 2,72(3)$  Å,  $\angle OHBr(1) = 160,4(3)^\circ$ ) увеличивает расстояние до апикальных  $Br(1)$ -вершин центросимметричного октаэдра на  $0,02(1)$  Å относительно среднего расстояния  $Te-Br = 2,700(0,002)$  Å его экваториальной зоны. Разница величин валентных углов  $Br-Te-Br$  при этом не превышает  $1,4^\circ$ . Анализ геометрии  $[TeBr_6]^{2-}$ -октаэдра показывает, что эффект неподеленной электронной пары на атоме теллура(IV) выражен минимально (см. табл. 2).

Исследование оптических свойств кристаллов комплекса **I** показало, что при переходе от 300 к 100 К происходит обратимое изменение окраски (обратимый термохромизм): от красно-коричневой до лимонно-желтой. Спектры диффузного отражения исследуемого соединения при 100 и 300 К представлены на рис. 4. Наиболее заметные температурные изменения оптических характеристик **I** наблюдаются в спектральной области 510—580 нм.

В работе [12] показана корреляция между термохромным поведением комплекса теллура(IV) и изменением термозависимого воздействия катионов на лиганды комплексного аниона и, как следствие, перераспределением прочности связей между центральным атомом (термохромом) и лигандами. В нашем случае особенности строения кристаллов соединения **I** таковы, что в водородные связи  $O \cdots H \cdots Br$  (катионное воздействие) вовлечены только два (один кристаллографически независимый) апикальных атома центросимметричного  $[TeBr_6]^{2-}$ -октаэдра —  $Br(1)$  и  $Br(1')$  через посредство молекул воды от атомов азота катионов фенантролина, которые в направлении  $[100]$  собраны  $\pi-\pi$ -стекинг взаимодействием в бесконечные стопки.

Следующий этап кристаллохимического анализа особенностей строения соединения показывает, что в элементарном слое можно выделить две пересекающиеся цепочки химических связей и элементов структурного построения, кооперативное действие которых способно пере-

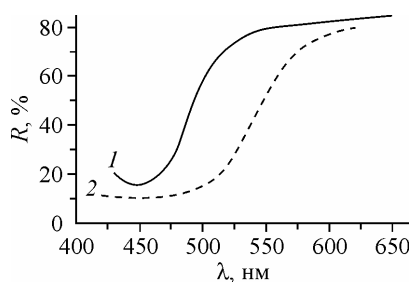


Рис. 4. Спектры отражения комплексного соединения  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$  при 100 (1) и 300 К (2)

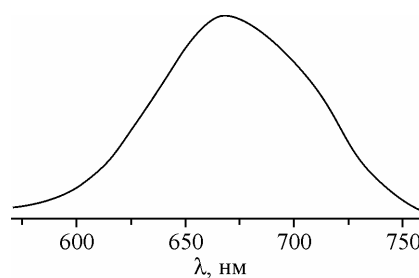


Рис. 5. Спектр люминесценции  $(C_{12}H_9N_2)_2TeBr_6 \cdot 2H_2O$  при 77 (2) ( $\lambda_{возб} = 365$  нм)

давать термозависимое воздействие на атом теллура (IV). Одна из таких цепочек — пакет  $\pi$ — $\pi$ -стекинг-взаимодействующих между собой катионов фенантролина (см. рис. 2), который при изменении температуры может существенно менять параметры такого взаимодействия [14—16]. Вторую цепочку в направлении  $[1\ 0\ \bar{1}]$  условно можно обозначить как  $A \leftarrow B \leftarrow C \leftarrow D \leftarrow E \leftarrow F \rightarrow E' \rightarrow D' \rightarrow C' \rightarrow B' \rightarrow A'$ , где (A — комплексный анион  $[TeBr_6]^{2-}$ , B — водородная связь O—H...Br, C — молекула воды, D — пара водородных связей N—H...O и O—H...N, E — катион фенантролина ( $C_{12}H_9N_2$ ), F —  $\pi$ — $\pi$ -стекинг между катионами фенантролина) (рис. 3). Процесс естественного упрочнения водородной связи соединения I при понижении температуры может приводить к изменениям и в комплексе как "акцепторе", и в катионе  $(C_{12}H_9N_2)^+$  как "доноре" в целом [12, 13] и, как следствие, оказывать влияние на параметры  $\pi$ — $\pi$ -стекинг-взаимодействия [14—16]. Понижение температуры кристалла приводит к уменьшению размаха тепловых колебаний атомов углерода в катионах фенантролина, уменьшению расстояний между ними в пакете и, как правило, увеличению  $\pi$ — $\pi$ -стекинг-взаимодействия [14, 15]. Таким образом, на этом этапе исследования соединения I можно полагать, что состояние цветности соединения зависит от степени термозависимости поведения химических связей означенных выше цепей.

Согласно [17], причиной наблюдаемого термохромного эффекта может являться температурная зависимость расщепления A полосы  $\Delta E$  в спектре поглощения комплекса от:  $\Delta E \sim \sqrt{T}$ . Уменьшение асимметрии полосы A при понижении температуры и происходящее при этом уменьшение интенсивности длинноволновой компоненты полосы A в электронных спектрах поглощения приводит к изменению окраски соединений Te(IV) [17]. Исследуемое соединение I люминесцирует красным светом при 77 К. Спектр люминесценции представляет собой широкую диффузную полосу, соответствующую  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ -переходу иона теллура(IV), с максимумом 670 нм (рис. 5) [18].

Ранее при исследовании спектрально-люминесцентных свойств соединений сурьмы(III) [19] было показано, что интенсивность люминесценции  $s^2$ -иона определяется двумя факторами:

1. Геометрическим строением соединения: островное строение анионной подрешетки и минимальные искажения октаэдрического окружения иона сурьмы(III) способствуют интенсивной люминесценции  $s^2$ -иона при 77 и 300 К [20]. Анионная подрешетка люминесцирующего при комнатной температуре комплекса I построена из изолированных октаэдров с минимальными их искажениями (см. табл. 2). Разброс расстояний Te—Br не превышает 0,046 Å, а максимальное отклонение значений валентных углов Br—Te—Br от значения соответствующих идеальных углов ( $90^\circ$ ) не превышает  $0,89^\circ$ . Эффект неподеленной электронной пары на атоме теллуре(IV) в координационном полиэдре  $[TeBr_6]^{2-}$  выражен минимально (см. табл. 2). Следовательно, подобное строение анионной подрешетки может способствовать интенсивной люминесценции иона теллура(IV) при 77 К.

2. Положением A полосы в спектрах возбуждения или поглощения (отражения)  $s^2$ -иона и величиной энергии люминесцентного перехода (положением максимума спектра люминесценции). Переход от 77 до 300 К у исследуемого комплекса теллура(IV) вызывает температурное тушение люминесценции и ее полное отсутствие при 300 К.

Таким образом, проведенное исследование выявило факторы, способствующие интенсивной люминесценции иона теллура(IV) в исследуемом комплексе при 77 К: островное строение анионной подрешетки с минимальными искажениями координационного полиэдра иона теллура(IV) и батохромный сдвиг края поглощения  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$  переход иона теллура(IV) при повышении температуры от 77 до 300 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagpal J.S., Godbole S.V., Varadharajan G., Page A.G. // Radiat. Protect. Dosimetry. — 1998. — **80**, N 4. — P. 417.
2. Blasse G. // Chem. Phys. Lett. — 1984. — **104**, N 2-3. — P. 160.
3. Blasse G. // Rev. Inorg. Chem. — 1983. — **5**, N 4. — P. 319.
4. Vogler A., Paukner A., Kunkely H. // Coord. Chem. Rev. — 1990. — **97**. — P. 285.

5. *Vogler A., Nikol H.* // Pure Appl. Chem. – 1992. – **64**, N 9. – P. 1311.
6. *Oomen E.W.J.L., Smit W.M.A., Blasse G.* // J. Phys. C. Solid State Phys. – 1986. – **19**. – P. 3263.
7. *Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е.* // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 4. – С. 582.
8. *Сторожук Т.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 968.
9. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. – М.: Государственное научно-техническое изд-во хим. лит-ры, 1956.
10. *Bruker* (1998) // SMART and SAINT—Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA.
11. *Sheldrick G.M.* // SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. *Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 694 – 704.
13. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – М.: Наука, 1987.
14. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E.* // J. Fluoresc. – 2003. – **13**, N 2. – P. 157 – 162.
15. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1214 – 1217.
16. *Naumov P., Lee S.C., Ishizawa N. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**. – P. 11354 – 11366.
17. *Stufkens D.J.* // Rec. Trav. Chim. – 1970. – **89**, N 11. – P. 1185.
18. *Vogler A., Paukner A.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. – 1989. – **46**. – P. 227.
19. *Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Оптика и спектроскоп. – 2008. – **105**, № 4. – С. 584.
20. *Blasse G.* // Prog. Solid State Chem. – 1988. – **18**, N 2. – P. 79.