

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 535.37:553.663

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА
БРОМИДА ТЕЛЛУРА(IV) С *n*-ТОЛУИДИНИЕМ (HPT)₂TeBr₆ · H₂O© 2023 г. Б. В. Буквецкий^а, Т. В. Седакова^{а, *}, А. Г. Мирочник^а^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Синтезирован комплекс бромида теллура(IV) с *n*-толуидинием состава (HPT)₂TeBr₆ · H₂O, методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура, изучены спектрально-люминесцентные свойства. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств при 77 К ряда бромидных комплексов теллура(IV) с внешнесферными катионами: цезием, рубидием, тетраэтиламмонием и *n*-толуидинием. Рассмотрены электронные и геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные свойства исследуемых бромидных комплексов теллура(IV). Для соединения (HPT)₂TeBr₆ · H₂O при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне, наблюдается существенный bathochromный сдвиг (>50 нм) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами. На интенсивность люминесценции комплексных соединений влияет геометрическое строение (тип анионной подрешетки, строение и степень искажения координационного полиэдра *s*²-иона). Искажение координационного полиэдра и наличие развитой системы водородных связей обуславливают минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса (HPT)₂TeBr₆ · H₂O в ряду исследуемых бромидных соединений теллура(IV).

Ключевые слова: теллур(IV), комплексы, перовскиты, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X2360130X, **EDN:** HUCMFV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке эффективных полупроводниковых фотоэлектрических модулей на основе перовскитоподобных галогенидных гибридных комплексов Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), Pd(IV), Pb(II), Sn(IV), Te(IV), Sb(III) и Bi(III) [1–5]. К подобному классу соединений относятся комплексные соединения теллура(IV) состава A₂TeHal₆, где A – органический или неорганический катион, Hal = Cl, Br, I [6–9]. Интенсивно люминесцирующие соединения *s*²-ионов перспективны для получения функциональных оптических материалов [10–16]. Соединения *s*²-ионов (Te⁴⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и др.) являются эффективными катодо- и рентгенолюминофорами, а также используются как допанты при производстве люминесцентных ламп [10, 13, 17–19].

Следует отметить, что число работ, посвященных люминесцентным свойствам соединений Te(IV), ограничено [12, 20–25]. В работах [11, 26] показано, что люминесценция комплексных соединений теллура(IV) определяется не чисто электронными переходами *p* → *s* иона Te(IV), важный

вклад в люминесцентные процессы вносят *p*-атомные орбитали галогенид-ионов.

Анализ литературных данных показал, что в отличие от галогенидных комплексных соединений сурьмы(III) и висмута(III), для которых обнаружено большое многообразие типов анионных подрешеток, таких как изолированные октаэдры, димеры, тетрамерные полианионы, одномерные и двумерные бесконечные цепи [27], для большинства галогенидных соединений теллура(IV) характерно островное октаэдрическое строение анионной подрешетки с минимальными искажениями координационного полиэдра иона теллура(IV) [12, 28–37]. Интенсивность люминесценции комплексов *s*²-ионов зависит от их геометрического и электронного строения, поэтому актуальным является установление взаимосвязи люминесцентных и структурных характеристик соединений.

Работа является продолжением исследований взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств перовскитоподобных галогенидных комплексов теллура(IV) [11, 26, 28–30, 32, 33, 38, 39]. Синтезирован комплекс бромида теллура(IV) с *n*-толуидинием состава (HPT)₂TeBr₆ · H₂O, определена его кристаллическая структура и изуче-

ны спектрально-люминесцентные свойства. Для выявления взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств проведен сравнительный анализ структурных и спектрально-люминесцентных характеристик комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ряда ранее исследованных соединений бромидов теллура(IV) состава $(\text{A})_2\text{TeBr}_6$, где А — внешне-сферный катион: Cs^+ , Rb^+ , тетраэтиламмоний $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ [25, 40, 41].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс бромидов теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{H}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)^+)$, $(\text{HPT})^+$ состава $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием свежеприготовленных растворов TeO_2 (Merck, 99.9+) и *n*-толуидина (Acros Organics, 99%, crystalline molten mass). Навеску TeO_2 растворяли при нагревании в концентрированной кислоте HBr (НеваРеактив, 40%, ч.), а навеску *n*-толуидина — в этиловом спирте (Константа-Фарм М, 95%). Реакционную смесь упаривали на водяной бане и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Комплексы Cs_2TeBr_6 , Rb_2TeBr_6 , $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ синтезировали по методикам [25, 40, 41].

Элементный анализ полученных соединений на содержание С, Н, N и Br проводили по известным методикам: С, Н, N определяли полумикрометодом, содержание бромидов — титриметрически методом Фольгарда [42, 43].

	С	Н	N	Br
Найдено, %:	19.67;	2.45;	3.48;	57.35.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\text{TeBr}_6$				
вычислено, %:	19.95;	2.61;	3.33;	57.01.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 77 К регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu.

Для рентгеноструктурного исследования соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали изометричный монокристалл естественной огранки красно-коричневого цвета. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проводили по известным программам [44]. Структуры были определены прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по стандартным программам [45, 46]. Положения атомов водорода катионов *n*-толуидиния, выявленные в синтезах электронной плотности, принципиальной новизны не определили, поэтому в

дальнейшем использовали геометрически рассчитанные и уточненные по модели “наездника”.

Основные кристаллографические параметры соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели атомной структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2. Координаты базисных атомов комплекса, их тепловые параметры и геометрические параметры водородных связей можно найти в CIF-файле настоящей работы.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 2265053, откуда может быть свободно получен на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой красно-коричневые кристаллы, нерастворимые в H_2O и неполярных органических растворителях и растворимые в полярных органических средах.

Комплекс $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет кристаллическую структуру островного типа, основа которой состоит из слоев обособленных октаэдрических анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и расположенных между ними катионов *n*-толуидиния $(\text{HPT})^+$ (рис. 1). Центральные атомы двух кристаллографически независимых октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$ занимают позиции двух центров симметрии: $(0.5\ 0\ 0)$ и $(0\ 0.5\ 0)$ соответственно. При этом оба базисных октаэдра, размноженные трансляциями в направлении $[010]$, выстраиваются в цепочки только из одного октаэдра ($\text{Te}(1)$ или $\text{Te}(2)$) строго в плоскостях, параллельных (001) . Таким образом, одноименные цепочки из октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$, размноженные чередованием в направлении кристаллографической оси *a*, обуславливают шахматный порядок размещения таких октаэдров в слоях на уровнях *c* и *c*/2.

Вместе с тем слоистость структуры кристаллов $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо подчеркивается расположением в межслойном пространстве из октаэдров Te обоих кристаллографически независимых катионов $(\text{HPT})^+$ (рис. 1). Размноженные трансляциями в плоскости, параллельной (001) , катионы попарно и с поворотом на 180° вокруг направления кристаллографической оси *a* выделяют плотно заселенное пространство между слоями из октаэдров Te . Группы NH_3 катионов $(\text{HPT})^+$ посредством образования водородных связей типа $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ с тройками Te -октаэдров с обеих сторон бромотеллуратного слоя прочно удерживают анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ в слое. При этом, если группа $\text{N}(1)\text{H}_3$ связывает тройку Te -октаэдров непосредственно всеми тремя контактами с лигандами Br (рис. 2а), то

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_6\text{N}_2\text{OTe}$
Молекулярная масса	841.39
T , К	717.22(2)
Излучение (длина волны, Å)	MoK_α (0.71073)
Пр. гр.	$P2_1/c$
a , Å	13.5762(6)
b , Å	7.4811(3)
c , Å	24.618(1)
β , град	98.793(2)
V , Å ³	2470.9(2)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.262
m , мм ⁻¹	10.912
$F(000)$	1560
Размер кристалла, мм ³	$0.350 \times 0.220 \times 0.210$
Область сбора данных по q	$2.426^\circ - 30.811^\circ$
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 19, -10 \leq k \leq 9, -31 \leq l \leq 35$
Измерено отражений	28 263
Независимых отражений	7678 [$R(\text{int}) = 0.0282$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4896
Поглощение	По естественной границе
Комплектность по q до 25.242	99.9%
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	225
S	1.026
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0275, wR_2 = 0.0537$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0621, wR_2 = 0.0608$
Коэффициент экстинкции	0.00028(5)
Ост. эл. плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.655 и -0.541

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Te(1)–Br(1)	2.6887(4)	Br(1)Te(1)Br(3)	89.58(1)
Te(1)–Br(2)	2.6892(3)	Br(2)#1Te(1)Br(3)	88.21(1)
Te(1)–Br(3)	2.7025(3)	Br(2)Te(1)Br(3)	91.79(1)
Te(2)–Br(21)	2.6886(4)	Br(1)Te(1)Br(3)#1	90.42(1)
Te(2)–Br(22)	2.6972(3)	Br(23)#2Te(2)Br(21)	90.58(1)
Te(2)–Br(23)	2.6869(3)	Br(23)Te(2)Br(21)	89.42(1)
C(3)–N(1)	1.481(4)	Br(23)#2Te(2)Br(22)	89.93(1)
C(6)–C(7)	1.534(6)	Br(23)Te(2)Br(22)	90.07(1)
C(23)–N(21)	1.472(4)	Br(21)#2Te(2)Br(22)	90.19(1)
C(26)–C(27)	1.508(6)	Br(21)Te(2)Br(22)	89.81(1)

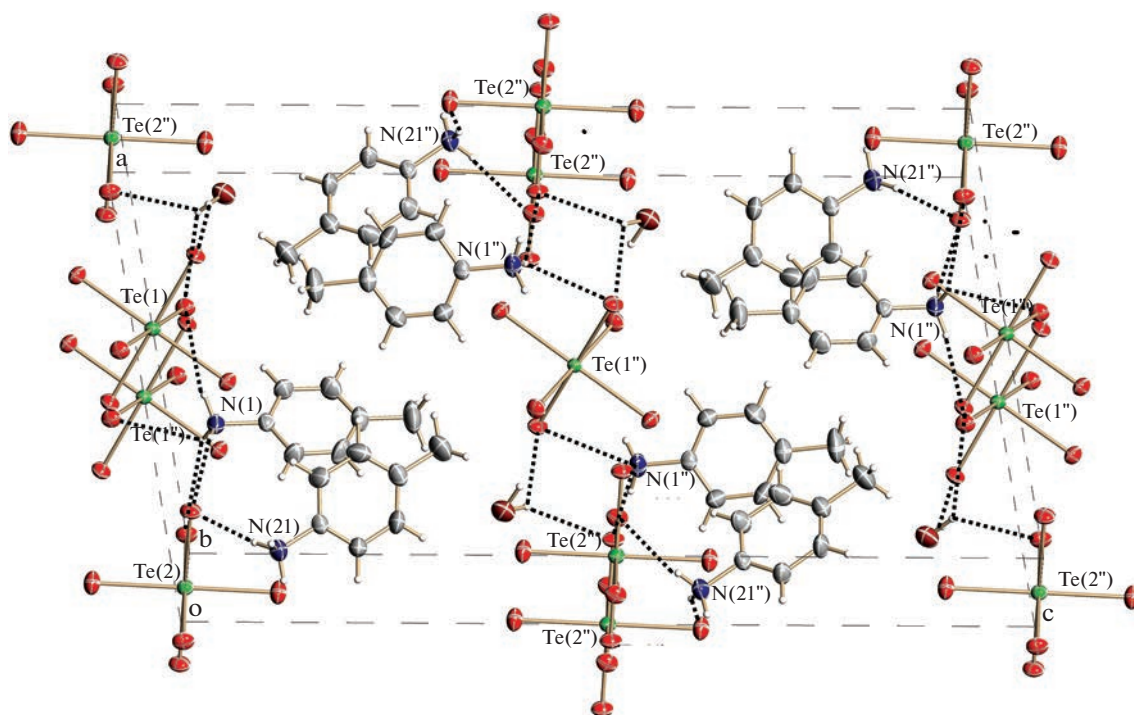


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

группа $\text{N}(2)\text{H}_3$ своим третьим контактом делает это посредством молекулы воды с расстояниями $\text{N}(2)–\text{O}$ 2.721(3) Å и $\text{H}(21\text{C})–\text{O}$ 1.835 Å и углом $\text{OH}(21\text{C})\text{N}(21)$ 174° (рис. 26). На рис. 26 хорошо видно, что сама молекула воды обеими водородными связями замыкается на атомы брома соседних анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ от “своей” тройки Те-октаэдров. Параметры водородной связи $\text{O}–\text{H}(31) \dots \text{Br}(2)$ удержания комплекса (третьего контакта от $\text{N}(2)\text{H}_3$ -группы) молекулой воды составляют: расстояния $\text{O}–\text{Br}(2)$ 3.453(3) Å, $\text{O}–\text{H}(31)$ 0.87(2) Å, угол $\text{OH}(31)\text{Br}(2)$ 166(2)°.

Вторая водородная связь базисной молекулы воды направлена в сторону бифуркатного состояния водородной связи между направлениями на атомы $\text{Br}(3)$ и $\text{Br}(23)$ как акцепторы такой связи. Параметры бифуркации водородной связи составляют для $\text{O}–\text{H}(32) \dots \text{Br}(3)$: расстояния $\text{O}–\text{Br}(3)$ 3.532(3) Å, $\text{O}–\text{H}(32)$ 0.94(2) Å, угол $\text{OH}(32)\text{Br}(3)$ 133(2)°; для $\text{O}–\text{H}(32) \dots \text{Br}(23)$: расстояния $\text{O}–\text{Br}(23)$ 3.553(3) Å, $\text{O}–\text{H}(32)$ 0.94(2) Å, угол $\text{OH}(32)\text{Br}(23)$ 123(2)°. Следует отметить, что катионы толуидиния со стороны CH_3 -групп взаимодействуют с близлежащим слоем анионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ уже только посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Таким образом, NH_3 -группы обоих кристаллографически независимых катионов $(\text{HPT})^+$ вследствие образования хорошо развитой густой сетки водородных связей типа $\text{N}–\text{H} \dots \text{Br}$ с тройками Те-ок-

таэдров от обеих сторон бромотеллуридного слоя прочно удерживают их в слое.

Общий анализ состояния геометрии октаэдров $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)$ показывает, что на каждый атом Br замыкаются две водородные связи, а в целом на каждый кристаллографически независимый анион $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ воздействуют двенадцать водородных связей. Такое окружение в сочетании с совпадающими позициями центральных атомов теллура(IV) с центрами симметрий обуславливает достаточно ровное октаэдрическое окружение теллура(IV) с расстояниями $\text{Te}–\text{Br}$ 2.69–2.70 Å и валентными углами BrTeBr 88.2°–91.8°.

Для исследуемого комплекса теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерно отсутствие люминесценции при 300 К. Спектр возбуждения люминесценции комплекса при 77 К представляет собой дублет с максимумами при 380 и 490 нм, соответствующими электронным переходам $^3\text{P}_1 \leftarrow ^1\text{S}_0$ и $^3\text{P}_2 \leftarrow ^1\text{S}_0$ иона теллура(IV) (рис. 3, кривая 1), а спектр люминесценции – широкую диффузную полосу с максимумом при 740 нм (рис. 3, кривая 2), соответствующую переходу $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ иона теллура(IV) (полоса А). Так, для комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне.

Для выявления взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств проведен сравнительный анализ структурных и спектрально-люминесцентных характеристик исследуемого ком-

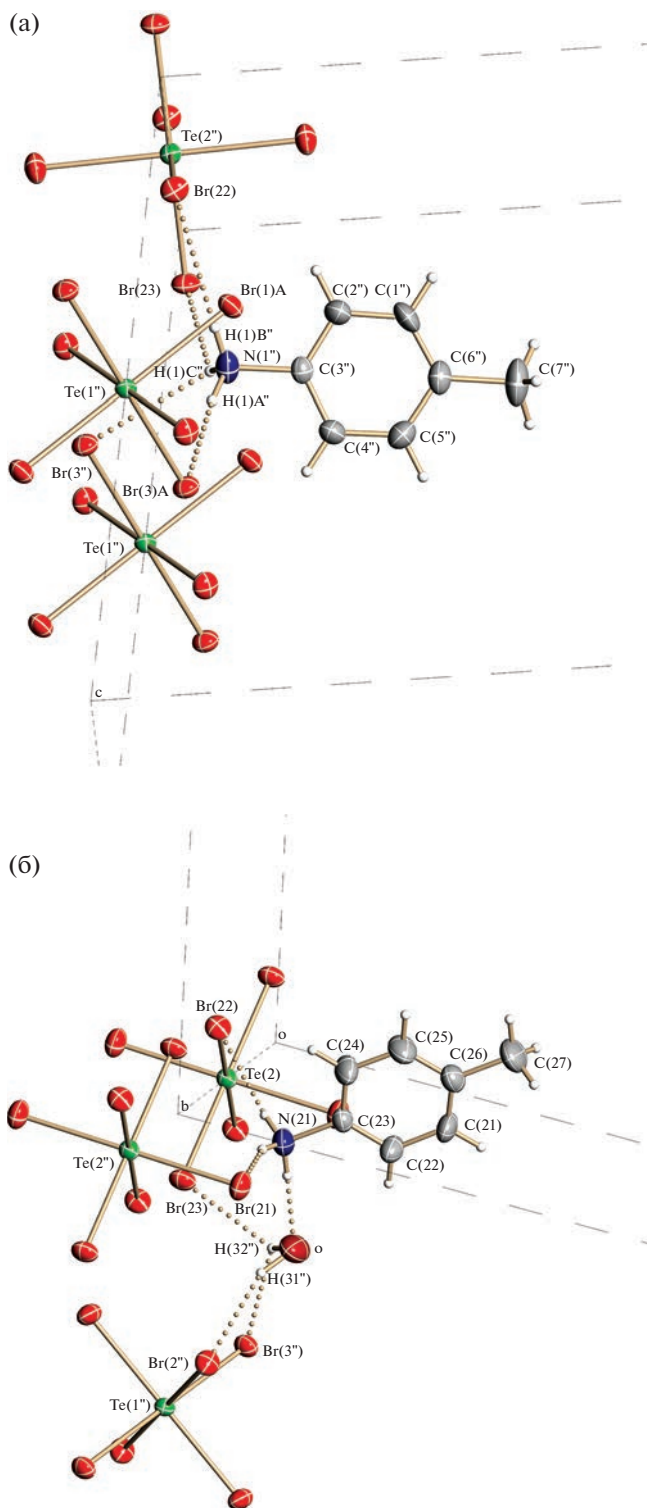


Рис. 2. Система водородных связей, образованная анионом $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ с первым (а) и вторым (б) кристаллографически независимыми катионами *p*-толуидиния $(\text{HPT})^+$ в комплексе $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

плекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ряда изученных нами ранее комплексных соединений бромидов теллура(IV) с внешнесферными катионами состава

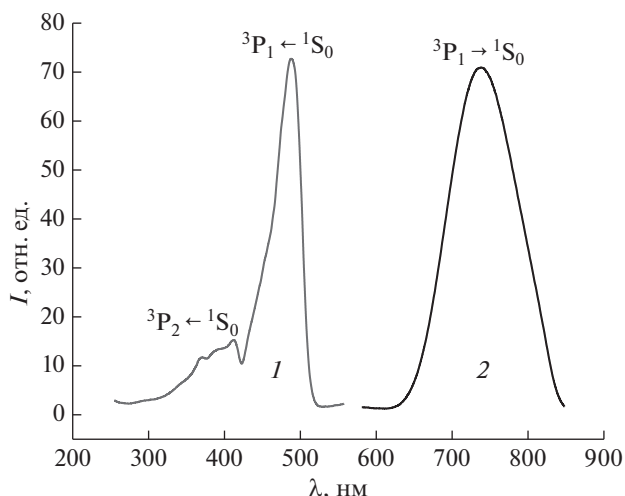


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1, $\lambda_{\text{люм}} = 740 \text{ nm}$) и люминесценции (2, $\lambda_{\text{возб}} = 490 \text{ nm}$) $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К.

Cs_2TeBr_6 , Rb_2TeBr_6 , $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ [25, 40, 41] (табл. 3). Среди комплексов, представленных в табл. 3, максимальной интенсивностью люминесценции при 77 К обладает Cs_2TeBr_6 , минимальной – $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при переходе от Cs_2TeBr_6 к $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ интенсивность люминесценции при 77 К уменьшается в 6 раз. Для исследуемого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерен существенный bathochromный сдвиг ($>50 \text{ nm}$) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами (табл. 3).

Сопоставление спектрально-люминесцентных и структурных данных показало, что соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра теллура(IV) обладают высокой интенсивностью люминесценции при 77 К (табл. 3) в ряду исследуемых комплексов. Действительно, в координационном полиэдре теллура(IV) имеется только один кристаллографически независимый тип связей $\text{Te}-\text{Br}$ ($\Delta R = 0 \text{ \AA}$) (табл. 3), длина которых для Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 составляет 2.695 и 2.689 $\text{\AA}$ соответственно, а величины всех валентных углов BrTeBr соответствуют идеальному значению 90° [47, 48] (табл. 3).

С другой стороны, увеличение степени искажения координационных полиэдров теллура(IV) в комплексах $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ и $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ коррелирует с уменьшением интенсивности люминесценции и bathochromным сдвигом ее полосы при 77 К (табл. 3). Действительно, в координационном полиэдре теллура(IV) комплекса $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ имеются три кристаллографически независимые связи $\text{Te}-\text{Br}$ ($\Delta R = 0.003 \text{ \AA}$), равные 2.704, 2.705 и 2.707 $\text{\AA}$, максимальное отклонение валентных углов BrTeBr от соответствующего идеального значения

Таблица 3. Структурные и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов бромидов теллура(IV) при 77 К

Соединение	R^* , Å	ΔR^{**} , Å	$\Delta \angle^{***}$, град	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	I , отн. ед.
Cs_2TeBr_6	2.695 [37]	0 [37]	0 [37]	500	690	5.7
Rb_2TeBr_6	2.689 [47]	0 [47]	0 [47]	505	675	3.4
$((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$	2.704–2.707 [29]	0.003 [29]	0.88 [29]	480	690	2.9
$(\text{НРТ})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.690–2.700	0.010	3.60	490	740	1.0

Примечание. R^* — длина связи $\text{Te}-\text{Hal}$; ΔR^{**} — разница между самой длинной и самой короткой связью $\text{Te}-\text{Hal}$; $\Delta \angle^{***}$ — максимальное отклонение углов от соответствующих идеальных значений.

90° составляет 0.88° [29] (табл. 3). Основу кристаллической структуры соединения $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ составляют обособленные комплексные анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и катионы тетраэтиламмония $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})^+$, которые за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий выстраиваются в трехмерный каркас [29]. В отличие от комплекса $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$, в котором анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ и катионы $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})^+$ связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, для структуры исследуемого комплекса с *n*-толуидинием, обладающего минимальной интенсивностью люминесценции в ряду бромидных комплексов теллура(IV), характерно наличие хорошо развитой системы водородных связей (рис. 1).

Как было отмечено ранее, на интенсивность люминесценции комплексных соединений s^2 -ионов влияет геометрическое строение (тип анионной подрешетки, строение и степень искажения координационного полиэдра s^2 -иона) [12, 30, 31].

Известно, что на искажение координационного полиэдра s^2 -иона влияет положение неподеленной электронной пары s^2 -иона [27, 48, 49]. При фотовозбуждении s^2 -ион переходит из основного в возбужденное состояние, характеризующееся более высокой симметрией [21–24, 50]. Логично предположить, что чем меньше искажено окружение s^2 -иона в основном состоянии, тем меньше энергии электронного возбуждения будет тратиться на реорганизацию структуры при переходе в возбужденное состояние (минимальные безызлучательные потери энергии электронного возбуждения обуславливают высокую интенсивность люминесценции).

Действительно, среди рассматриваемых в данной работе комплексов бромидов Te(IV) соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра характеризуются высокой интенсивностью люминесценции и отсутствием диссипации энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке (табл. 3). С другой стороны, искажение координационного полиэдра и наличие развитой системы водородных связей обуславливает минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса $(\text{НРТ})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ряду исследуемых бромидных соединений теллура(IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован комплекс бромид теллура(IV) с *n*-толуидинием $(\text{НРТ})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура, изучены спектрально-люминесцентные свойства. Для соединения $(\text{НРТ})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К характерна люминесценция в ближнем ИК-спектральном диапазоне. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств при 77 К ряда бромидных комплексов теллура(IV) с внешнесферными катионами: цезием, рубидием, тетраэтиламмонием и *n*-толуидинием. Рассмотрены электронные и геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные свойства исследуемых бромидных комплексов теллура(IV). Для исследуе-

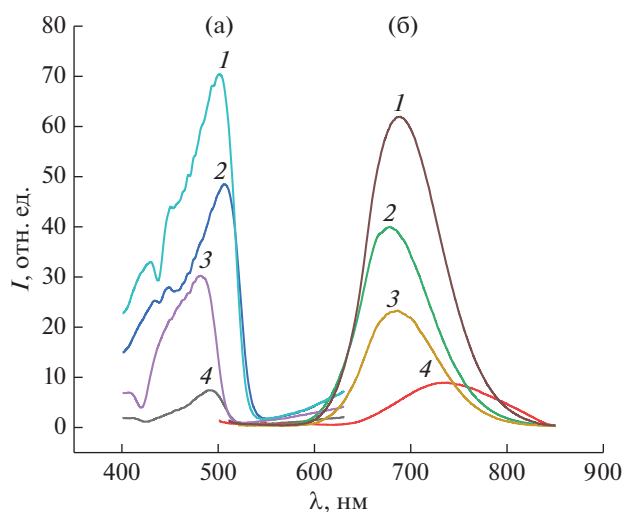


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) комплексов бромидов теллура(IV) при 77 К: Cs_2TeBr_6 (1а, $\lambda_{\text{люм}} = 690$ нм; 1б, $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм); Rb_2TeBr_6 (2а, $\lambda_{\text{люм}} = 675$ нм; 2б, $\lambda_{\text{возб}} = 505$ нм); $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$ (3а, $\lambda_{\text{люм}} = 690$ нм; 3б, $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм); $(\text{НРТ})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4а, $\lambda_{\text{люм}} = 740$ нм; 4б, $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм).

мого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерен существенный батохромный сдвиг (>50 нм) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами. Среди рассматриваемых в настоящей работе комплексов бромидов $\text{Te}(\text{IV})$ соединения Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 с идеальным строением координационного полиэдра характеризуются высокой интенсивностью люминесценции вследствие уменьшения диссипации энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке. С другой стороны, искажение координационного полиэдра и наличие системы водородных связей обуславливают минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ряду бромидных соединений теллура(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания FWFN(0205)-2023-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8453. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>
2. Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. // Nature. 2013. V. 501. P. 395. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
3. Benin B.M., Dirin D.N., Morad V. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 11329. <https://doi.org/10.1002/anie.201806452>
4. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. P. 795. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
5. Cai Y., Xie W., Ding H. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 7740. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02013>
6. Si S., Guo X., Gan W. et al. // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119212. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119212>
7. Li X., Wang Z., Sun H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 633. P. 808. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.132>
8. Mahmood Q., Alhossainy M.H., Rashide M.S. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2021. V. 266. P. 115064. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115064>
9. Fizer M., Slivka M., Sidey V. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1235. P. 130227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130227>
10. Wang Z.-P., Wang J.-Y., Li J.-R. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 15. P. 3094. <https://doi.org/10.1039/C4CC08825E>
11. Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V. et al. // J. Mol. Struct. 2015. V. 1091. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.068>
12. Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2015. Т. 119. № 1. С. 57.
13. He J., Zeller M., Hunter A.D., Xu Zt. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 3. P. 1553. <https://doi.org/10.1021/ja2073559>
14. Strasser A., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol., A. 2004. V. 165. № 1–3. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.007>
15. Strasser A., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. № 4. P. 528. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.12.039>
16. Degen J., Diehl M., Schmidtke H.H. // Mol. Phys. 1993. V. 78. № 1. P. 103. <https://doi.org/10.1080/00268979300100101>
17. Nagpal J.S., Godbole S.V., Varadharajan G. et al. // Radiat. Prot. Dosim. 1998. V. 80. № 4. P. 417. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032562>
18. Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. № 2–3. P. 160. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80188-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80188-8)
19. Blasse G. // Rev. Inorg. Chem. 1983. V. 5. № 4. P. 319.
20. Nikol H., Vogler A. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 7. P. 1072. <https://doi.org/10.1021/ic00059a006>
21. Wernicke R., Kupka H., Ensslin W. et al. // Chem. Phys. 1980. V. 47. № 2. P. 235. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85009-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85009-9)
22. Schmidtke H.H., Diehl M., Degen J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 9. P. 3605. <https://doi.org/10.1021/j100188a011>
23. Kinkely H., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.10.010>
24. Drummen P.J.H., Donker H., Smit W.M.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 5. P. 460. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87296-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87296-8)
25. Blasse G., Dirksen G.J., Abriel W. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. № 5. P. 460. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80287-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80287-7)
26. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 10. P. 6796. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00250>
27. Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J. // Polish. J. Chem. 1997. V. 71. № 3. P. 265.
28. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Ко-орд. химия. 2010. Т. 36. № 9. С. 658.
29. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 251.
30. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 454.
31. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектроскопия. 2008. Т. 105. № 4. С. 584.
32. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № 1. С. 320.
33. Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Ко-орд. химия. 2012. Т. 38. № 2. С. 112.

34. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 582.
35. Waskowska A., Janczak J., Czaplak Z. // J. Alloys Compd. 1993. V. 196. № 1–2. P. 255.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90605-M](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90605-M)
36. Das A.K., Brown I.D. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. P. 939.
37. Engel G. // Z. Kristallogr. 1977. V. 144. P. 341.
38. Dotsenko A.A., Shcheka O.L., Vovna V.I. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1109. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.067>
39. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 65. № 10. P. 2393.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1168-z>
40. Седякова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 280.
41. Седякова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектроскопия. 2020. Т. 128. № 10. С. 1456.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50014.8-20>
42. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
43. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литер, 1956. 618 с.
44. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 1998.
45. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, 1998.
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
47. Abriel W., Ihringer J. // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 274.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90010-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90010-0)
48. Волкова Л.М., Удовенко А.А. Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988. С. 46.
49. Abriel W. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1986. V. 42. P. 449.
<https://doi.org/10.1107/S0108768186097896>
50. Stufkens D.J. // Rec. Trav. Chim. 1970. V. 89. № 11. P. 1185.