

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 535.37:553.663

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА  
БРОМИДА ТЕЛЛУРА(IV) С *n*-ТОЛУИДИНИЕМ (НРТ)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O

© 2023 г. Б. В. Буквецкий<sup>а</sup>, Т. В. Седакова<sup>а, \*</sup>, А. Г. Мирочник<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, *np-m* 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 (НРТ)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, 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 (НРТ)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O 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*<sup>2</sup>-иона). Искажение координационного полиэдра и наличие развитой системы водородных связей обуславливают минимальную интенсивность люминесценции исследуемого комплекса (НРТ)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O 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 A<sub>2</sub>TeHal<sub>6</sub>, где A – органический или неорганический катион, Hal = Cl, Br, I [6–9]. Интенсивно люминесцирующие соединения *s*<sup>2</sup>-ионов перспективны для получения функциональных оптических материалов [10–16]. Соединения *s*<sup>2</sup>-ионов (Te<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> 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*<sup>2</sup>-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 (НРТ)<sub>2</sub>TeBr<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, 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:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , 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  $\text{TeO}_2$  (Merck, 99.9+) и *n*-толуидина (Acros Organics, 99%, crystalline molten mass). Навеску  $\text{TeO}_2$  растворяли при нагревании в концентрированной кислоте  $\text{HBr}$  (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  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{TeBr}_6$  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](http://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  $\text{H}_2\text{O}$  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 Te(1) и 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 (Te(1) или Te(2)) строго в плоскостях, параллельных (001). Таким образом, одноименные цепочки из октаэдров Te(1) и 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  $\text{NH}_3$  катионов  $(\text{HPT})^+$  посредством образования водородных связей типа  $\text{N}-\text{H}\dots\text{Br}$  с тройками Te-октаэдров с обеих сторон бромотеллуридного слоя прочно удерживают анионы  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  в слое. При этом, если группа 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)	$\text{MoK}_\alpha$ (0.71073)
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a$ , Å	13.5762(6)
$b$ , Å	7.4811(3)
$c$ , Å	24.618(1)
$\beta$ , град	98.793(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2470.9(2)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.262
$m$ , мм <sup>-1</sup>	10.912
$F(000)$	1560
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	$0.350 \times 0.220 \times 0.210$
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	28263
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	$\omega$ , 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)

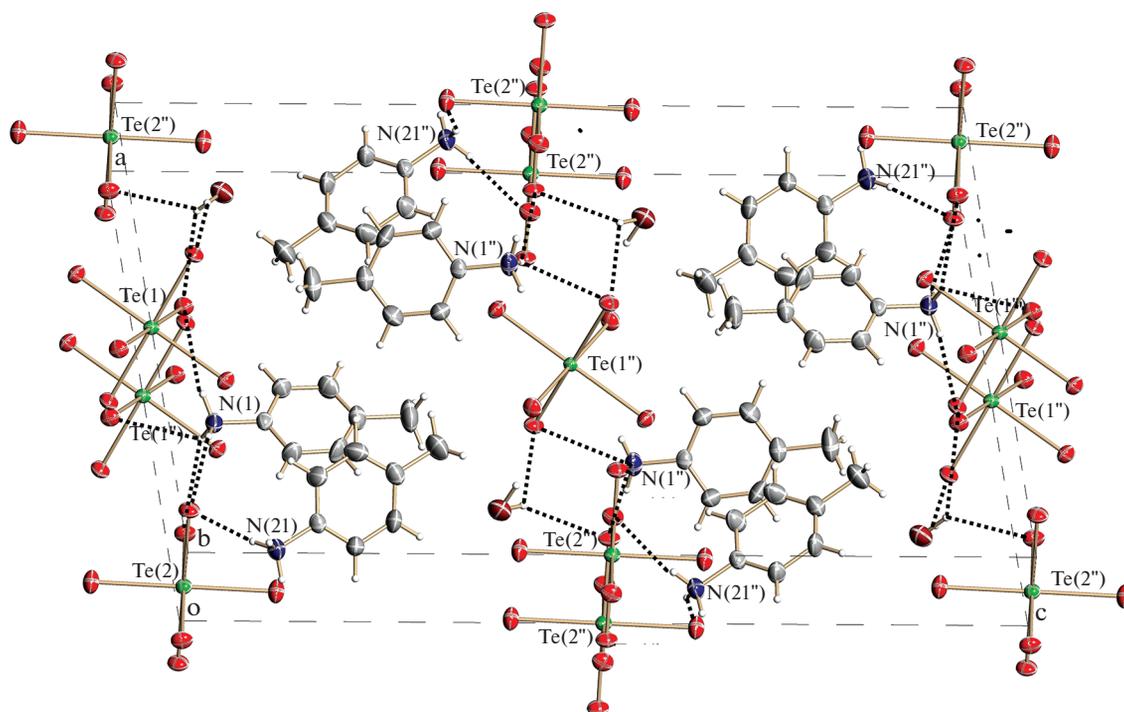


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения  $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{O—H}(31)\dots\text{Br}(2)$  удержания комплекса (третьего контакта от  $\text{N}(2)\text{H}_3$ -группы) молекулой воды составляют: расстояния  $\text{O—Br}(2)$  3.453(3) Å,  $\text{O—H}(31)$  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  $\text{O—H}(32)\dots\text{Br}(3)$ : расстояния  $\text{O—Br}(3)$  3.532(3) Å,  $\text{O—H}(32)$  0.94(2) Å, угол  $\text{OH}(32)\text{Br}(3)$  133(2)°; для  $\text{O—H}(32)\dots\text{Br}(23)$ : расстояния  $\text{O—Br}(23)$  3.553(3) Å,  $\text{O—H}(32)$  0.94(2) Å, угол  $\text{OH}(32)\text{Br}(23)$  123(2)°. Следует отметить, что катионы толуидиния со стороны  $\text{CH}_3$ -групп взаимодействуют с близлежащим слоем анионов  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  уже только посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Таким образом,  $\text{NH}_3$ -группы обоих кристаллографически независимых катионов  $(\text{HPT})^+$  вследствие образования хорошо развитой густой сетки водородных связей типа  $\text{N—H}\dots\text{Br}$  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  $\text{Br}$  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  $\text{Te—Br}$  2.69–2.70 Å и валентными углами  $\text{BrTeBr}$  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-

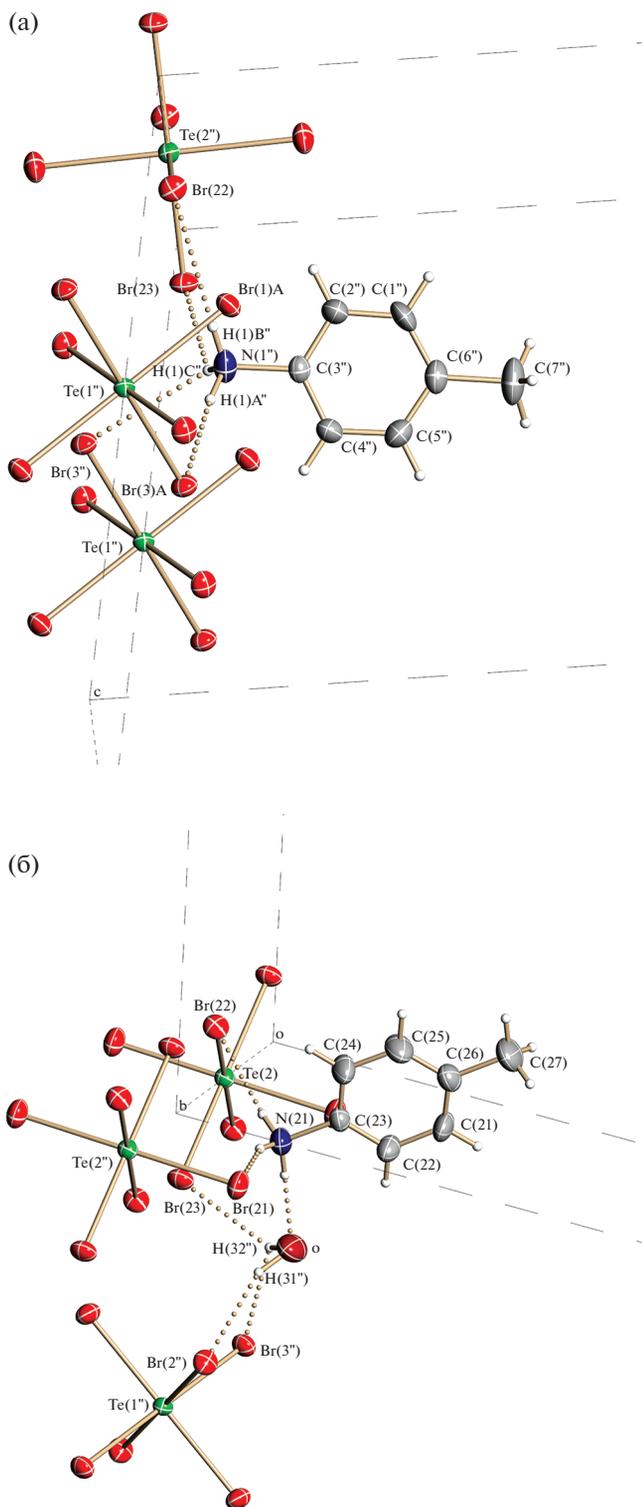


Рис. 2. Система водородных связей, образованная анионом  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  с первым (а) и вторым (б) кристаллографически независимыми катионами *n*-толуидиния  $(\text{HPT})^+$  в комплексе  $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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

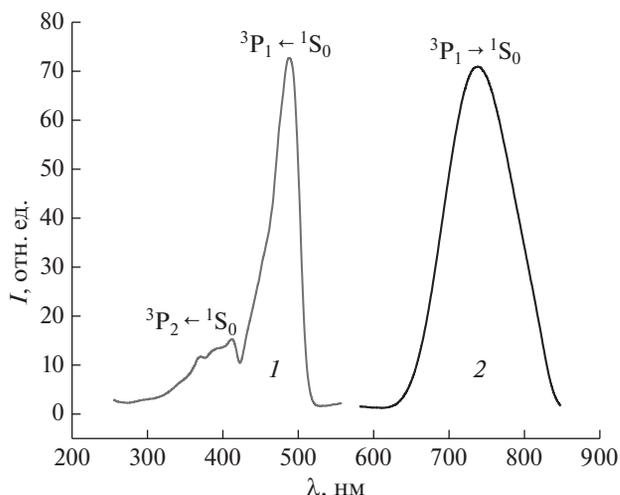


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1,  $\lambda_{\text{люм}} = 740 \text{ nm}$ ) и люминесценции (2,  $\lambda_{\text{возб}} = 490 \text{ nm}$ )  $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 77 К.

$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ ,  $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$  [25, 40, 41] (табл. 3). Среди комплексов, представленных в табл. 3, максимальной интенсивностью люминесценции при 77 К обладает  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ , минимальной –  $(\text{HPT})_2\text{TeBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при переходе от  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  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  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  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  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  составляет 2.695 и 2.689  $\text{ \AA}$  соответственно, а величины всех валентных углов  $\text{BrTeBr}$  соответствуют идеальному значению  $90^\circ$  [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  $\text{BrTeBr}$  от соответствующего идеального значения

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

Соединение	$R^*$ , Å	$\Delta R^{**}$ , Å	$\Delta\angle^{***}$ , град	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм	$I$ , отн. ед.
$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	2.695 [37]	0 [37]	0 [37]	500	690	5.7
$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$	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  $\text{Te}-\text{Hal}$ ;  $\Delta R^{**}$  – 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).

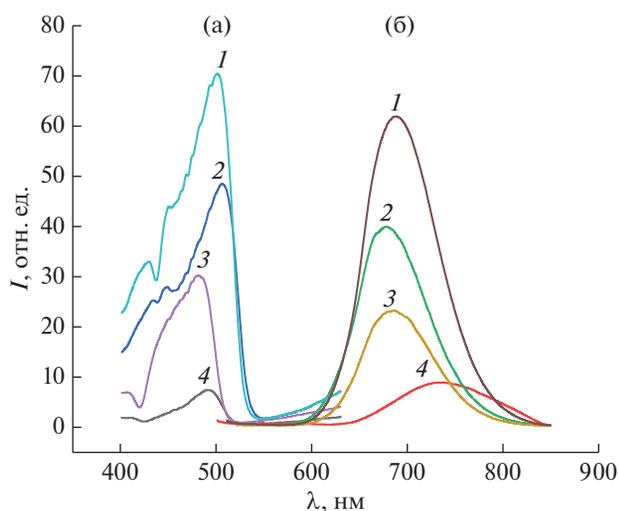
Как было отмечено ранее, на интенсивность люминесценции комплексных соединений  $s^2$ -ионов влияет геометрическое строение (тип анионной подрешетки, строение и степень искажения координационного полиэдра  $s^2$ -иона) [12, 30, 31].

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  $\text{Te(IV)}$  соединения  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  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 обуславливают 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:  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  (1а,  $\lambda_{\text{люм}} = 690$  нм; 1б,  $\lambda_{\text{возб}} = 500$  нм);  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  (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 bathochромный сдвиг ( $>50$  нм) максимума полосы люминесценции по сравнению с аналогами. Среди рассматриваемых в настоящей работе комплексов бромидов  $\text{Te}(\text{IV})$  соединения  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  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. неорганической 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.