

02

Люминесцентные свойства комплексов галогенидов теллура (IV) с пиридином $(C_5H_5NH)_2TeHal_6$ (где $Hal=Cl, Br$)

© Т.В. Седакова, А.Г. Мирочник[✉]Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия[✉] e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.09.2020 г.

В окончательной редакции 24.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов теллура (IV) с пиридином состава $(C_5H_5NH)_2TeHal_6$ (где $Hal=Cl, Br$). При искаженной островной октаэдрической координации иона $Te(IV)$ люминесценцией обладает только хлоридный комплекс $(C_5H_5NH)_2TeCl_6$ при 77 К. Проведен сравнительный анализ влияния геометрического строения координационного полиэдра теллура (IV) и положение А-полосы (переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) в спектрах люминесценции на люминесцентные свойства комплексов теллура (IV) с пиридином и щелочными металлами (Cs, Rb): наличие искажений координационного полиэдра теллура (IV) и bathochromный сдвиг А-полосы способствует эффективной диссипации энергии электронного возбуждения в комплексах.

Ключевые слова: комплексы галогенидов теллура, спектры люминесценции, А-полоса, bathochromный сдвиг.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50778.247-20

Введение

Соединения s^2 -ионов (Te^{4+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и др.) являются эффективными люминофорами для люминесцентных ламп, катодо- и рентгенолюминофоров [1–5], а также перспективны для получения функциональных оптических материалов [1,2,6–10]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке полупроводниковых фотоэлектрических модулей на основе комплексов $Te(IV)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Ti(IV)$, $Pb(II)$, $Sn(IV)$ и др. с перовскитовой структурой [11–15]. К подобному классу соединений относятся комплексные соединения теллура (IV) состава A_2TeHal_6 (где А — органический или неорганический катион, $Hal=Cl, Br, I$).

Следует отметить, что число работ, посвященных люминесцентным свойствам соединений $Te(IV)$, ограничено [7,16–21]. Показано, что люминесценция комплексов теллура (IV) определяется не чисто электронными $p \rightarrow s$ -переходами иона $Te(IV)$, заметный вклад в люминесцентные процессы вносят атомные p -орбитали галогенид-ионов [6,22]. На интенсивность люминесценции комплексных соединений s^2 -ионов влияют геометрическое строение соединений (тип анионной подрешетки, строение координационного полиэдра s^2 -иона), а также положение А-полосы в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции s^2 -иона [7,23,24].

Настоящая работа является продолжением наших исследований взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств галогенидных комплексов теллура (IV) [7,22,23,25–30]. На примере гексагалотеллуридов (IV) пиридиния состава $(C_5H_5NH)_2TeHal_6$ (где

$Hal=Cl, Br$) изучена взаимосвязь геометрического строения и спектрально-люминесцентных свойств.

Экспериментальная часть

Исследуемые комплексы теллура (IV) с пиридином состава $(C_5H_5NH)_2TeHal_6$ (где $Hal=Cl, Br$) синтезированы при взаимодействии свежеприготовленных растворов TeO_2 и пиридина C_5H_5N в среде соответствующей концентрированной кислоты $HHal$ (где $Hal=Cl, Br$) при нагревании. Полученные реакционные смеси упаривали на водяной бане, оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Полученные вещества $(C_5H_5NH)_2TeHal_6$ (где $Hal=Cl, Br$) отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянного веса.

Элементный анализ полученных соединений на содержание С, Н, N, Cl, Br проводили по известным методикам: С, Н, N — полумикрометодом, Cl, Br титриметрически — методом Фольгарда [31,32]. Рентгенофазовый анализ комплексов проводили на дифрактометре Advance D-8. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 77 К регистрировали на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu.

Результаты и обсуждение

Для бромидного комплекса $(C_5H_5NH)_2TeBr_6$ характерно отсутствие люминесценции при 77 и 300 К, в то время как хлоридный комплекс $(C_5H_5NH)_2TeCl_6$ люминесцирует при 77 К (рис. 1). Спектр люминесценции хлоридного комплекса $(C_5H_5NH)_2TeCl_6$ пред-

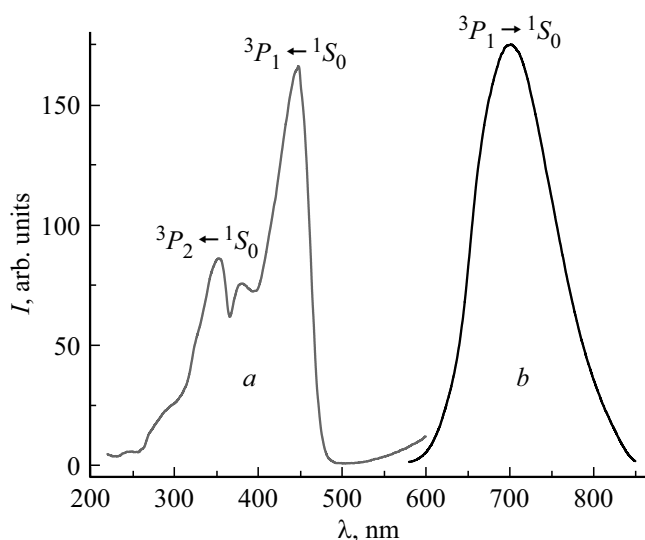


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (*a* — $\lambda_{\text{lum}} = 450 \text{ nm}$) и люминесценции (*b* — $\lambda_{\text{ex}} = 700 \text{ nm}$) комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ при 77 К. Переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ — А-полоса, переход ${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$ — В-полоса.

ставляет собой широкую полосу с максимумом 700 nm, соответствующую ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ -переходу иона теллура (IV) (А-полоса) (рис. 1) [17–22]. При этом положение максимума в спектре люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света в спектральном диапазоне ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ -перехода иона теллура (IV) (А-полоса).

Согласно [33,34], длинноволновая полоса в спектрах возбуждения люминесценции комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ соответствует ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ -переходу иона теллура (IV) в спектре поглощения (А-полоса) и представляет собой дублет с максимумами 380 и 445 nm, обусловленный динамическим эффектом Яна–Теллера. Соответственно коротковолновая полоса в спектре возбуждения хлоридного комплекса с максимумом 350 nm соответствует ${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$ -переходу иона теллура (IV) (В-полоса) [33,34].

На спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений s^2 -ионов влияет строение координационного полиэдра s^2 -иона и тип анионной подрешетки [7,23,24]. Известно, что на искажение координационного полиэдра s^2 -иона влияет расположение неподеленной электронной пары (НЭП) [35–37]. При фотовозбуждении s^2 -ион переходит из основного в возбужденное состояние, характеризующееся более высокой симметрией [17–20,33]. 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).

Сравнительный анализ дифрактограмм комплексов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeHal}_6$ (где Hal=Cl, Br) показал, что исследу-

емые комплексы изоструктурны. Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) показывают, что анионная подрешетка в исследуемых соединениях $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeHal}_6$ (где Hal=Cl, Br) построена из изолированных искаженных октаэдров [38]. Как было отмечено ранее, островное строение координационного полиэдра s^2 -иона уменьшает диссипацию энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке [7,23,24].

С другой стороны, искажение координационного полиэдра s^2 -иона приводит к увеличению потерь энергии электронного возбуждения на реорганизацию структуры при переходе в возбужденное состояние. Координационный полиэдр теллура (IV) в исследуемом комплексе $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ представляет собой искаженный октаэдр: с тремя кристаллографически независимыми типами связей Te–Cl, равными 2.526, 2.551 и 2.528 Å ($\Delta R = 0.025 \text{ Å}$) [38]. Максимальное отклонение величины валентных углов Cl–Te–Cl от соответствующего идеального значения 90° составляет 2.02° [38]. Таким образом, изоструктурные комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_6$ характеризуются искаженным строением координационного полиэдра, что может способствовать эффективной диссипации энергии электронного возбуждения при реорганизации структуры в возбужденном состоянии.

Дополнительным подтверждением влияния строения координационного полиэдра теллура (IV) на люминесценцию комплексных соединений A_2TeHal_6 (где А — органический или неорганический катион, Hal=Cl, Br, I) является сравнительный анализ спектральных характеристик исследуемых комплексов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_6$ и комплексов теллура (IV) с внешне-сферными катионами щелочных металлов Cs и Rb. Ранее нами исследованы люминесцентные свойства комплексных соединений состава A_2TeHal_6 (где А — Cs, Rb, Hal=Cl, Br, I). В отличие от исследуемых комплексов теллура (IV) с пиридином с искаженными координационными полиэдрами для хлоридных комплексов теллура (IV) с рубидием и цезием при идеальном строении координационного полиэдра иона теллура (IV) наблюдается люминесценция уже при комнатной температуре, а для бромидных — при 77 К.

Величина стоксова сдвига, рассчитанная как разность энергий между максимумами длинноволновой компоненты А-полосы возбуждения и люминесценции, в случае $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ при 77 К составляет 8186 cm^{-1} . Большой стоксов сдвиг при 77 К в комплексном соединении теллура (IV) обусловлен стереохимической активностью НЭП теллура (IV) [22,39–41] и значительным смещением s^2 -иона из положения равновесия при возбуждении [24,39–41].

Согласно ранее проведенным исследованиям взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств соединений теллура (IV), при уменьшении электроотрицательности галогенид-иона растет длина связей Te–Hal и увеличивается размер координационного полиэдра

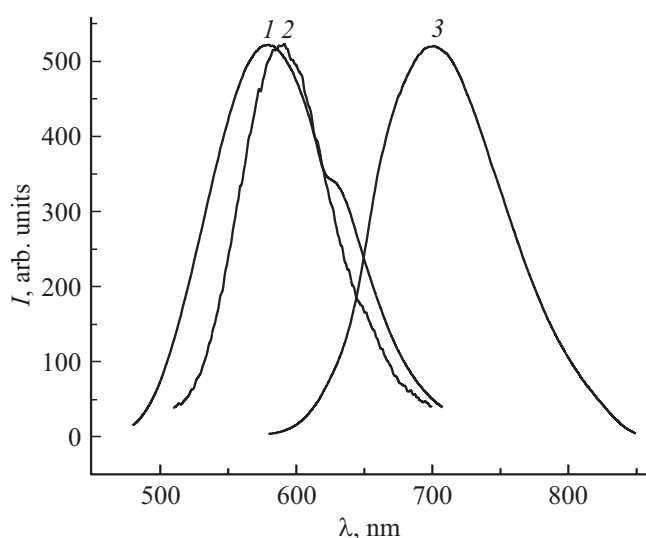


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов галогенидов теллура (IV) при 77 К: 1 — Cs_2TeCl_6 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$), 2 — Rb_2TeCl_6 ($\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$), 3 — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$ ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$).

$[\text{TeHal}_6]^{2-}$ [7,23,24]. Увеличение пространства, доступного иону Te (IV), способствует, как следует из анализа конфигурационно-координатной диаграммы, большему по величине смещению s^2 -иона в возбужденном состоянии, уширению полос люминесценции и сильной релаксации энергии электронного возбуждения [10,42,43]. Рассмотренными выше причинами можно объяснить отсутствие люминесценции бромидного комплекса при 77 и 300 К, а также тушение люминесценции хлоридного комплекса при комнатной температуре. В свою очередь, уменьшение электроотрицательности окружающих s^2 -ион лигандов приводит к смещению полос в спектрах поглощения (отражения) и возбуждения в область низких энергий в результате эффекта ковалентности [43]. Увеличение ковалентности связей Te—Hal при переходе от хлоридного к бромидному комплексу приводит к увеличению взаимодействия s^2 -иона с лигандами и увеличению доли безызлучательных переходов [44,45].

Еще одним фактором, определяющим интенсивность люминесценции, является положение А-полосы в спектрах отражения (поглощения), возбуждения люминесценции и люминесценции иона теллура (IV) [23,24]. Для хлоридного комплекса характерна желтая окраска, для бромидного — красная. Проведенные ранее исследования спектрально-люминесцентных свойств комплексов теллура (IV) показали, что при переходе от хлоридных к бромидным комплексам теллура (IV) при 77 и 300 К наблюдается bathochromный сдвиг А-полосы в спектрах отражения (поглощения), возбуждения и люминесценции [7,23,24]. Наблюдаемый bathochromный сдвиг полос отражения (поглощения) при переходе от хлоридного к бромидному комплексу способствует эффективному пересечению возбужденного 3P_1 и основного 1S_0 энергетических уровней теллура (IV) и усиливает электронно-

колебательные взаимодействия люминесцентного 3P_1 -уровня с фонами решетки, что объясняет отсутствие люминесценции в бромидном комплексе при 77 и 300 К.

О важной роли положения А-полосы в люминесценции комплексных соединений A_2TeHal_6 (где А — органический или неорганический катион, Hal=Cl, Br, I) свидетельствует сравнительный анализ спектральных характеристик исследуемых комплексов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeBr}_6$ и комплексов теллура (IV) с внешнесферными катионами щелочных металлов Cs и Rb (рис. 2). Действительно, для хлоридных комплексов Cs_2TeCl_6 , Rb_2TeCl_6 , люминесцирующих уже при комнатной температуре, характерен значительный (более 100 nm) гипсохромный сдвиг А-полосы люминесценции относительно исследуемого хлоридного комплекса с пиридином $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeCl}_6$.

Выводы

Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств галогенидных комплексов теллура (IV) с пиридином состава $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{TeHal}_6$ (где Hal=Cl, Br) при 77 и 300 К. Для бромидного комплекса обнаружено полное отсутствие люминесценции даже при 77 К, в то время как хлоридный комплекс люминесцирует при 77 К. Проведен сравнительный анализ влияния геометрического строения координационного полиэдра теллура (IV) и положение А-полосы в спектрах люминесценции на люминесцентные свойства комплексов теллура (IV) с пиридином и щелочными металлами Cs и Rb: наличие искажений координационного полиэдра теллура (IV) и bathochromный сдвиг А-полосы способствуют эффективной диссипации энергии электронного возбуждения в комплексах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wang Z.-P., Wang J.-Y., Li J.-R., Feng M.-L., Zou G.-D., Huang X.-Y. // Chem. Commun. 2015. N 15. P. 3094. doi 10.1039/C4CC08825E
- [2] He J., Zeller M., Hunter A.D., Xu Zt. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. N 3. P. 1553. doi 10.1021/ja2073559
- [3] Nagpal J.S., Godbole S.V., Varadharajan G., Page A.G. // Radiat. Prot. Dosim. 1998. V. 80. N 4. P. 417. doi 10.1093/oxfordjournals.rpd.a032562
- [4] Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. N 2–3. P. 160. doi 10.1016/0009-2614(84)80188-8
- [5] Blasse G. // Rev. Inorg. Chem. 1983. V. 5. N 4. P. 319.
- [6] Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V., Shcheka O.L., Os'mushko I.S., Mirochnik A.G., Sedakova T.V., Sergienko V.I. // J. Molec. Struct. 2015. V. 1091. P. 138. doi 10.1016/j.molstruc.2015.02.068

- [7] Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектр. 2015. V. 119. N 1. С. 57; Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 1. P. 54. doi 10.1134/S0030400X15070267
- [8] Strasser A., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2004. V. 165. N 1–3. P. 115. doi 10.1016/j.jphotochem.2004.03.007
- [9] Strasser A., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. N 4. P. 528. doi 10.1016/j.inoche.2003.12.039
- [10] Degen J., Diehl M., Schmidtke H.H. // Mol. Phys. 1993. V. 78. N 1 P. 103. doi 10.1080/00268979300100101
- [11] Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8453. doi 10.1021/jacs.6b03207
- [12] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. // Nature. 2013. V. 501. P. 395. doi 10.1038/nature12509
- [13] Benin B.M., Dirin D.N., Morad V., Wörle M., Yakunin S., Raino G., Nazarenko O., Fischer M., Infante I., Kovalenko M.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 11329. doi 10.1002/anie.201806452
- [14] Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. P. 795. doi 10.1007/s00706-017-1933-9
- [15] Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 7740. doi 10.1021/acs.chemmater.7b02013
- [16] Nikol H., Vogler A. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. N 7. P. 1072. doi 10.1021/ic00059a006
- [17] Wernicke R., Kupka H., Ensslin W., Schmidtke H.H. // Chem. Phys. 1980. V. 47. N 2. P. 235. doi 10.1016/0301-0104(80)85009-9
- [18] Schmidtke H.H., Diehl M., Degen J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 9. P. 3605. doi 10.1021/j100188a011
- [19] Kinkely H., Vogler A. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. N 1. P. 36. doi 10.1016/j.inoche.2007.10.010
- [20] Drummen P.J.H., Donker H., Smit W.M.A., Blasse G. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. N 5, 6. P. 460. doi 10.1016/0009-2614(88)87296-8
- [21] Blasse G., Dirksen G.J., Abriel W. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. N 5. P. 460. doi 10.1016/0009-2614(87)80287-7
- [22] Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Shcheka O.L., Sedakova T.V., Sergienko V.I. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. N 10. P. 6796. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b00250
- [23] Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектр. 2011. V. 110. № 3. С. 454; Sedakova T.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 110. N 5. P. 755. doi 10.1134/S0030400X11030192
- [24] Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Опт. спектр. 2008. T. 105. № 4. С. 584; Sedakova T.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 105. N 4. P. 517. doi 10.1134/S0030400X08100056
- [25] Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Координац. химия. 2010. T. 36. № 9. С. 658; Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Rus. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 9. P. 651. doi 10.1134/S1070328410090034
- [26] Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Rus. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. N 2. P. 213. doi 10.1134/S0036023611020045
- [27] Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Журн. структур. химии. 2012. T. 53. № 1. С. 320; Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. N 2. P. 306. doi 10.1134/S002247661202014X
- [28] Буквецкий Б.В., Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Координац. химия. 2012. T. 38. № 2. С. 112; Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G. // Rus. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. N 2. P. 106. doi 10.1134/S1070328412020017
- [29] Dotsenko A.A., Shcheka O.L., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Sedakova T.V. // J. Molec. Struct. 2016. V. 1109. P. 13. doi 10.1016/j.molstruc.2015.12.067
- [30] Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Os'mushko I.S., Mirochnik A.G., Shcheka O.L., Sedakova T.V. // Rus. Chem. Bullet. 2015. V. 65. N 10. P. 2393. doi 10.1007/s11172-015-1168-z
- [31] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- [32] Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956. 618 с.
- [33] Stufkens D.J. // Rec. Trav. Chim. 1970. V. 89. N 11. P. 1185.
- [34] Stufkens D.J., Schenk A. // Rec. Trav. Chim. 1971. V. 89. P. 190.
- [35] Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J. // Polish. J. Chem. 1997. V. 71. N 3. P. 265.
- [36] Волкова Л.М., Удовенко А.А. Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1988. С. 46–80.
- [37] Abriel W. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 449. doi 10.1107/S0108768186097896
- [38] Khodadad P., Viossat B., Toffoli P., Rodier N. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 2896.
- [39] Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. // Журн. неорганич. химии. 2003. T. 48. № 4. С. 582; Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Storozhuk T.V., Karasev V.E. // Rus. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. N 4. P. 501.
- [40] Waskowska A., Janczak J., Czaplak Z. // J. Alloys Comp. 1993. V. 196. N 1–2. P. 255. doi 10.1016/0925-8388(93)90605-M
- [41] Сторожук Т.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. 2003. T. 44. № 5. С. 968; Storozhuk T.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Karasev V.E. // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. N 3. P. 880. doi 10.1023/B:JORY.0000029830.73340.3b
- [42] Timmermans C.W.M., Blasse G. // J. Sol. State Chem. 1984. V. 5. N 3. P. 222. doi 10.1016/0022-4596(84)90005-7
- [43] Blasse G., Bril A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 1. P. 217.
- [44] Reisfeld R. // Struct. Bonding. 1976. V. 30. P. 65.
- [45] Reisfeld R., Boehm L. // J. Non-Crystalline Solids. 1974. V. 16. P. 832.
- [46] Седакова Т.В., Мирочник А.Г. // Опт. спектр. 2020. T. 128. N 10. С. 1456. doi 10.21883/OS.2020.10.50014.8-20