

УДК 535.37:549.242

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА БРОМИДА СУРЬМЫ(III) С АНИЛИНОМ© 2009 **Б.В. Буквецкий, Т.В. Седакова, А.Г. Мирочник****Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 22 апреля 2008 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов бромида сурьмы(III) с анилином $(C_6H_5NH_3)_2SbBr_5$ ($a = 19,704(3)$, $b = 7,914(1)$, $c = 25,556(4)$ Å; пр. гр. $Pbca$, $Z = 8$, $\rho_{\text{выч}} = 2,365$ г/см³). Кристаллическая структура представлена бесконечными цепями, состоящими из связанных посредством обобщения шести вершин комплексных анионов $[SbBr_5]^{2-}$, и катионами анилина $(C_6H_5NH_3)^+$, объединяющими анионы в слои водородными связями N—H...Br. Обсуждены геометрические аспекты, определяющие спектрально-люминесцентные свойства комплекса.

Ключевые слова: кристаллическая структура, сурьма(III), анилин, люминесценция.

Природа интенсивной люминесценции ионов с внешней электронной оболочкой конфигурации s^2 (например, Sb^{3+} , Bi^{3+} и др.), так называемых ртутеподобных ионов, позволяет использовать их при изготовлении люминесцентных ламп, катодо- и рентгенолюминофоров [1, 2]. Известно, что люминесценция соединений s^2 -ионов может быть обусловлена как переходами органической части молекулы [3, 4], так и собственной люминесценцией иона-комплексобразователя [5, 6].

В работах [7—9] представлены результаты исследования взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов сурьмы(III) с азотсодержащими внешнесферными органическими катионами [7—9]. Настоящая работа посвящена синтезу, исследованию кристаллической структуры, а также взаимосвязи спектрально-люминесцентных характеристик и особенностей геометрического строения соединения бромида сурьмы(III) с анилином $(C_6H_5NH_3)_2SbBr_5$ ($(HAn)_2SbBr_5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $(HAn)_2SbBr_5$ получено при взаимодействии свежеприготовленных растворов 1 моль Sb_2O_3 и 4 моль анилина в концентрированной бромистоводородной кислоте. Реакционную смесь упаривали на водяной бане, охлаждали, полученный осадок отфильтровывали и сушили в эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса. Полученное вещество перекристаллизовывали из ацетона при комнатной температуре. Соединение представлено желто-зелеными кристаллами, нерастворимыми в воде и неполярных органических растворителях и растворимыми в полярных органических средах.

Элементный анализ полученных соединений на содержание C, H, N, Sb, Br проводили по известным методикам: C, H, N — полумикрометодом, Sb — методом атомно-абсорбционной спектроскопии, Br — титриметрически методом Фольгарда [10].

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

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры (HAn)₂SbBr₅

Параметр	Значение
Формула	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ Br ₅ Sb
Молекулярная масса	709,57
Температура, К	296(2)
Длина волны	MoK _α (0,71073 Å)
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	19,704(3), 7,914(1), 25,556(4)
<i>V</i> , Å ³	3985(1)
<i>Z</i>	8
ρ _{выч} , г/см ³	2,365
μ, мм ⁻¹	11,404
<i>F</i> (000)	2624
Размер кристалла, мм	0,31 × 0,28 × 0,17
Область сбора данных по θ, град.	2,07—24,87
Интервалы индексов отражений	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 23; -9 ≤ <i>k</i> ≤ 7; -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Измерено отражений	18190
Независимых отражений	3460 (<i>R</i> _{int} = 0,0750)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1967
Поглощение	По естественной огранке
Комплектность по θ до 30,97°	99,9 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Переменных уточнения	184
<i>S</i>	0,802
<i>R</i> -фактор по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0,0308, <i>wR</i> 2 = 0,0594
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0708, <i>wR</i> 2 = 0,0653
Коэффициент экстинкции	0,00031(2)
Ост. эл. плотность (max / min), е/Å ³	0,622 / -0,545

Спектры люминесценции (HAn)₂SbBr₅ при 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Для оценки интенсивности люминесценции было проведено интегрирование площадей полос люминесценции.

Для рентгеноструктурного исследования соединения (HAn)₂SbBr₅ был отобран монокристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интегральных интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. Полное рентгеноструктурное исследование проводили в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker с использованием MoK_α-излучения. Сбор экспериментальных данных проведен четырьмя группами по 906, 906, 906 и 906 кадров при значениях угла φ = 0, 90 и 180° соответственно, ω — сканировании с шагом 0,2° и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены по программам [11, 12]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов (за исключением водородных) в гармоническом ее приближении, аномального рассеяния и изотропной экстинкции. Положения атомов водорода анилина хорошо "проявились" на синтезах электронной плотности, однако принципиальной новизны не определили, и для дальнейшей работы использовали геометрически рассчитанные и уточненные по модели "наездника".

Т а б л и ц а 2

Длины связей и валентные углы в структуре (HAn)₂SbBr₅

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Sb—Br(5)	2,5957(8)	C(21)—C(26)	1,346(9)	Br(5)—Sb—Br(2)	87,65(3)
Sb—Br(2)	2,6938(8)	C(21)—N(2)	1,499(8)	Br(5)—Sb—Br(1)	91,14(3)
Sb—Br(1)	2,7665(9)	C(24)—C(25)	1,344(9)	Br(2)—Sb—Br(1)	87,22(3)
Sb—Br(3)	2,8231(9)	C(24)—C(23)	1,37(1)	Br(5)—Sb—Br(3)	87,32(3)
Sb—Br(4)	2,8972(9)	C(12)—C(13)	1,338(9)	Br(2)—Sb—Br(3)	90,92(3)
Sb—Br(3)'	3,2045(8)	C(25)—C(26)	1,379(9)	Br(1)—Sb—Br(3)	177,63(3)
C(11)—C(12)	1,358(8)	C(22)—C(23)	1,388(9)	Br(5)—Sb—Br(4)	87,44(3)
C(11)—C(16)	1,381(9)	C(16)—C(15)	1,36(1)	Br(2)—Sb—Br(4)	174,95(3)
C(11)—N(1)	1,497(8)	C(14)—C(15)	1,38(1)	Br(1)—Sb—Br(4)	91,70(3)
C(21)—C(22)	1,341(9)	C(14)—C(13)	1,39(1)	Br(3)—Sb—Br(4)	90,02(3)

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей в структуре (HAn)₂SbBr₅

D—H...A	<i>d</i> (H...A), Å	<i>d</i> (D...A), Å	∠DHA, град.
N(2)—H(2C)...Br(3) ¹	3,01	3,452(6)	112,5
N(2)—H(2C)...Br(4) ¹	2,75	3,592(7)	158,4
N(2)—H(2B)...Br(4) ²	2,54	3,309(6)	145,5
N(2)—H(2A)...Br(1) ³	2,61	3,456(6)	160,2
N(1)—H(1C)...Br(2) ⁴	3,04	3,493(6)	113,8
N(1)—H(1C)...Br(1) ⁵	2,97	3,833(6)	162,6
N(1)—H(1B)...Br(3) ⁴	2,74	3,566(5)	154,8
N(1)—H(1A)...Br(5) ⁵	3,08	3,545(5)	115,0
N(1)—H(1A)...Br(1) ⁶	2,91	3,509(5)	125,8

¹ $-x+1, -y+1, -z+1$, ² $x+1/2, -y+1/2, -z+1$, ³ $-x+1, -y, -z+1$, ⁴ $-x+1, y-1/2, -z+1/2$, ⁵ $x+1, y, z$, ⁶ $-x+1, y+1/2, -z+1/2$.

Основные кристаллографические параметры соединения (HAn)₂SbBr₅, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели атомной структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов комплекса и их тепловые параметры приведены в CIF файле, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и параметры водородных связей — в табл. 3. Геометрические характеристики водородных связей табл. 3 содержат расчетные позиции атомов водорода как хорошо известные $d(D—H) = 0,89$ Å, меньше искаженные за счет не очень высокой точности определения их координат по рентгенографическим данным и слабо коррелирующие на межатомной дистанции "свой—чужой".

CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 683845, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основу кристаллической структуры соединения (HAn)₂SbBr₅ составляют комплексные анионы [SbBr₅]²⁻ и катионы анилина (C₆H₅NH₃)⁺ (рис. 1). Достраивание координационной сферы атома сурьмы шестым атомом Br(3)' соседнего комплексного аниона с расстоянием

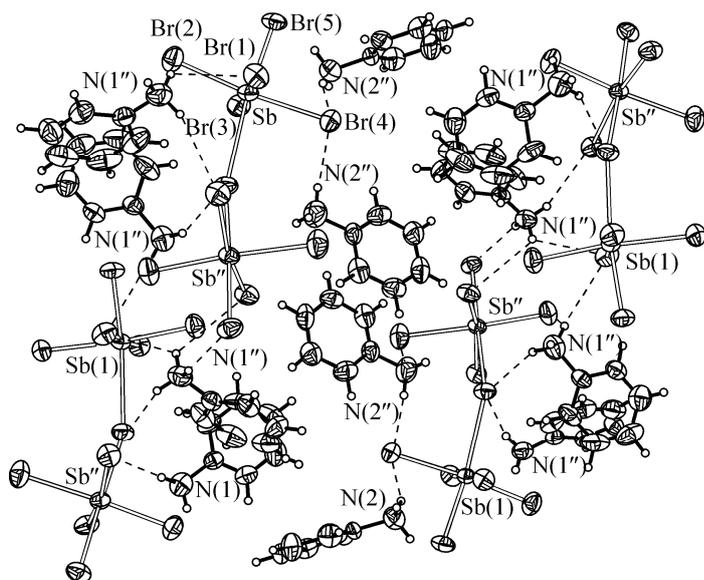


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$

Sb—Br , равным $3,2045(8) \text{ \AA}$, приводит к объединению комплексных анионов в зигзагообразную бесконечную цепочку в направлении кристаллографической оси b . Такое резко увеличенное расстояние связи Sb—Br на фоне среднего $2,795 \text{ \AA}$ (по атомам экваториальной зоны комплекса) нашло свое отражение в состоянии связности ($\text{Br}(3)$ — атом мостиковый) и *транс*-влиянии по линии связи $\text{Br}(3)—\text{Sb—Br}(5)$. Противоположный атому $\text{Br}(3)$ в Sb -октаэдре атом $\text{Br}(5)$ расположен на расстоянии, равном $2,5957(8) \text{ \AA}$, что

существенно короче приведенного выше среднего значения.

Расчитанная для мостикового атома $\text{Br}(3)$ ориентация его эллипсоида тепловых колебаний (ЭТК) относительно направлений химических связей на Sb и $\text{Sb}(1)$ показала, что при отличии валентного угла $\text{Sb—Br}(3)—\text{Sb}(1)$ от 180° на $34,3^\circ$ углы ориентации самой короткой оси размаха колебаний ЭТК, отражающей направление наибольшей жесткости связности мостикового атома, с направлениями связей $\text{Br}(3)—\text{Sb}$ и $\text{Br}(3)—\text{Sb}(1)$ равны $17,0$ и $17,3^\circ$ соответственно. Такая ориентация короткой оси ЭТК атома $\text{Br}(3)$, несмотря на большое отличие длин связей с атомами Sb и $\text{Sb}(1)$, соответственно равных $2,823$ и $3,205 \text{ \AA}$, отражает одинаковую прочность связности атома $\text{Br}(3)$ в этих направлениях.

Элементарное звено бесконечной зигзагообразной цепи SbBr_6 -октаэдр (рис. 2) представлен расстояниями Sb—Br , приведенными в табл. 2. Искажения координационного полиэдра сурьмы и катионов анилина представлены разбросом расстояний и валентных углов, приведенных также в табл. 2.

Учет действия элементов симметрии и водородных связей $\text{N—H}\dots\text{Br}$ приводит к объединению бесконечных цепей структуры в бесконечные и параллельные координатной плоскости ab гофрированные слои. Таким образом, густая сетка водородных связей от NH_3^+ -групп катионов $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$ объединяет элементы структуры в слой. При этом бензольные группы катионов анилина по обе стороны плоскости слоя ориентированы перпендикулярно к плоскости слоя и размещаются в промежутках между фенильными кольцами из и в направлении соседних слоев. Такое размещение бензольных колец катионов $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$ соседних слоев приводит к их объединению в трехмерный каркас посредством ван-дер-ваальсова и π -стэкинг-взаимодействия [13]. Отдельные бензольные кольца соседних слоев располагаются параллельно с расстоянием между плоскостями в области перекрытия $3,395 \text{ \AA}$, а атомы водорода некоторых соседних фенильных колец катионов анилина расположены на расстоянии $2,833 \text{ \AA}$ над плоскостью кольца.

Установлено, что исследуемое соединение $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$ при 77 K обладает интересными люминесцентными свойствами: варьирование длины волны возбу-

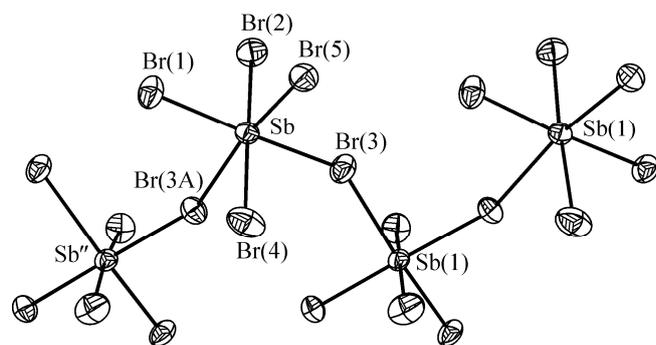
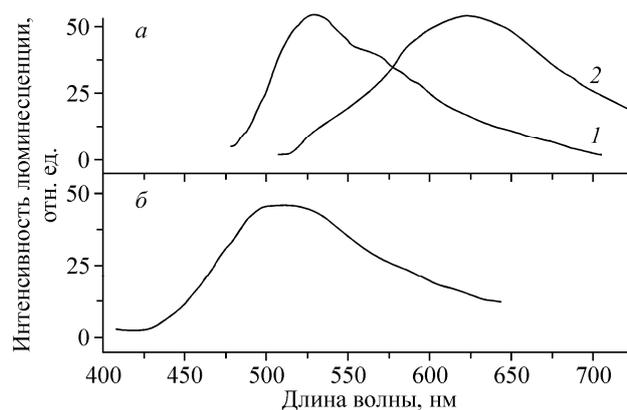


Рис. 2. Бесконечная цепочка комплексных анионов $[\text{SbBr}_5]^{2-}$ в соединении $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$

Рис. 3. Спектры люминесценции $(HAn)_2SbBr_5$ при 77 К (1, $\lambda_{возб} = 440$ нм), (2, $\lambda_{возб} = 370$ нм) — а; спектр люминесценции $(HAn)Br$ при 77 К ($\lambda_{возб} = 380$ нм) — б



ждающего света позволяет возбуждать люминесценцию как самого иона сурьмы(III), так и фосфоресценцию протонированного анилинового цикла (рис. 3).

Для выявления природы люминесценции в исследуемом соединении $(HAn)_2SbBr_5$ получен бромид анилина $(HAn)Br$ и проведен сравнительный анализ их люминесцентных свойств. На рис. 3, б приведен спектр фосфоресценции $(HAn)Br$ при 77 К [14, 15], представляющий собой широкую полосу с максимумом 515 нм ($\lambda_{возб} = 380$ нм). Интенсивной фосфоресценции соединения $(HAn)Br$ может способствовать его сэндвичевое строение и наличие π -стэкинг-взаимодействия [16].

При селективном возбуждении люминесценции $(HAn)_2SbBr_5$ наблюдается два типа люминесценции. Как показывают данные рис. 3, а, при $\lambda_{возб} = 440$ нм (1) наблюдается зеленая люминесценция с максимумом 530 нм; при $\lambda_{возб} = 370$ нм (2) спектр люминесценции представляет собой дублет с $\lambda_{макс} = 530$ и 625 нм (красная люминесценция). Сравнительный анализ спектров люминесценции $(HAn)Br$ и $(HAn)_2SbBr_5$ при 77 К показывает, что полоса с $\lambda_{макс} = 530$ нм в спектре $(HAn)_2SbBr_5$ соответствует фосфоресценции протонированного анилинового цикла (переход ${}^*T_{\pi\pi} \rightarrow S_{\pi\pi}$) [14, 15], в то время как полоса с $\lambda_{макс} = 620$ нм — отвечает люминесценции иона сурьмы(III) (переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [6, 17, 18].

Для объяснения обнаруженных необычных люминесцентных свойств соединения $(HAn)_2SbBr_5$ было проведено сравнительное исследование особенностей его геометрического строения и спектрально-люминесцентных характеристик.

Кристаллическая структура $(HAn)_2SbBr_5$ образована из бесконечных полимерных цепей анионов $[SbBr_5]^{2-}$ и катионов анилина $(C_6H_5NH_3)^+$, объединенных в трехмерный каркас системой водородных связей и π -стэкинг-взаимодействием (см. рис. 1). Анионная подрешетка соединения $(HAn)_2SbBr_5$ образована из искаженных октаэдров, объединенных в бесконечные зигзагообразные полимерные цепи мостиковыми атомами брома. В координационной сфере атома сурьмы(III) разница между самой длинной и самой короткой связями $Sb-Br$ равна 0,609 Å, отклонение значений валентных углов $Br-Sb-Br$ от соответствующих им идеальных значений (90 и 180°) составляет 3 и 5° соответственно [19].

В соединении $(HAn)_2SbBr_5$ отдельные бензольные кольца катионов $(C_6H_5NH_3)^+$ соседних слоев располагаются параллельно с расстоянием между плоскостями в области перекрытия 3,395 Å. При этом атомы водорода некоторых соседних фенильных колец катионов анилина расположены на расстоянии 2,833 Å над плоскостью кольца, что позволяет предполагать существование π -стэкинг-взаимодействия [13].

Таким образом, проведенное сравнительное исследование показало, что увеличение степени разориентации бензольных колец в соединении $(HAn)_2SbBr_5$ по сравнению с $(HAn)Br$ может объяснить существенное уменьшение интенсивности фосфоресценции органической части в соединении сурьмы(III) с анилином. С другой стороны, полимерное строение анионной подрешетки способствует эффективной диссипации энергии электронного возбуждения и отсутствию люминесценции соединения $(HAn)_2SbBr_5$ при 300 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-03-00761.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagpal J.S., Godbole S.V., Varadharajan G., Page A.G. // Radiation Protection Dosimetry. – 1998. – **80**, N 4. – P. 417.
2. Blasse G. // Chem. Phys. Lett. – 1984. – **104**, N 2-3. – P. 160.
3. Kunkely H., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol. A. – 2001. – **144**. – P. 69.
4. Сторожук Т.В., Удовенко А.А., Мирочник А.Г. и др. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 3. – С. 185.
5. Nikol H., Vogler A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**, N 23. – P. 8988.
6. Oldenburg K., Vogler A. // Z. Naturforsch. B. – 1993. – **48**, N 11. – P. 1519.
7. Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Оптика и спектроскоп. – 2003. – **94**, № 6. – С. 985.
8. Мирочник А.Г., Удовенко А.А., Сторожук Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 7. – С. 1067.
9. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. // Там же. – **48**, № 4. – С. 582.
10. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1956.
11. Bruker (1998) // SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
12. Sheldrick G.M. (1998) // SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
13. Glowka M.L., Martynowski D., Kozłowska K. // J. Mol. Struct. – 1999. – **474**. – P. 81.
14. Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскоп. – 1961. – **11**, № 4. – С. 492.
15. Gée C., Cuisset A., Divaj L., Crépin C. // J. Chem. Phys. – 2002. – **116**, N 12. – P. 4993.
16. Nitta I., Watanabé T., Taguchi I. // J. Jpn. Chem. Soc. – 1961. – **34**, N 10. – P. 1405.
17. Blasse G. // Prog. Solid St. Chem. – 1988. – **18**, N 2. – P. 79.
18. Oomen E.W.J.L., Dirksen G.J., Smit W.M.A., Blasse G. // J. Phys. C. Solid State Phys. – 1987. – **20**. – P. 1161.
19. Волкова Л.М., Удовенко А.А. Проблемы кристаллохимии. – М.: Наука, 1988. – С. 46 – 80.