ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2009. Том 50, № 1 *Январь – февраль* *С. 156 – 159*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37:549.242

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА СУРЬМЫ(III) С АНИЛИНОМ

© 2009 **Б.В. Буквецкий, Т.В. Седакова, А.Г. Мирочник***

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Статья поступила 25 марта 2008 г. *С доработки — 17 июля 2008 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура $(C_6H_5NH_3)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$ (a = 9,4155(13), b = 11,4344(16), c = 13,1584(18) Å, α = 113,483(2), β = 90,383(2), γ = 97,323(2)°, пр. гр. $P\bar{1}$, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 1,642 г/см^3). Основу кристаллической структуры соединения составляют обособленные комплексные анионы $[SbCl_5]^{2-}$, катионы анилиния $(C_6H_5NH_3)^+$, отдельные хлорид-ионы Cl^- и молекулы воды. 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-комплексообразователя [5, 6].

В работах [7—9] представлены результаты исследования взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов сурьмы(III) с азотсодержащими внешнесферными органическими катионами. Настоящая работа посвящена исследованию атомной структуры кристаллов комплекса хлорида сурьмы(III) с анилином $(C_6H_5NH_3)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$ ($(HAn)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$) (**I**), а также выявлению взаимосвязи спектрально-люминесцентных характеристик и структурных особенностей этого соединения.

Экспериментальная часть. Соединение $(C_6H_5NH_3)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$ получено при взаимодействии свежеприготовленных растворов 1 моля $SbCl_3$ и 3 молей анилина в концентрированной соляной кислоте. Реакционную смесь слегка упаривали на водяной бане, охлаждали и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянного веса. Следует отметить, что варьирование при синтезе мольного соотношения $SbCl_3$: An = 1:1 и 1:2 приводило к образованию **I** с примесью следовых количеств исходных веществ [10]. Использование в качестве растворителя ацетона, подкисленного HCl, также приводило к образованию **I**.

Полученная фаза представляет собой бесцветные кристаллы, не растворимые в воде и неполярных органических растворителях и растворимые в полярных органических средах. Спектры люминесценции **I** при 300 и 77 K регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Положение полос в спектре люминесценции определяли с точностью ±2—3 см$^{-1}$.

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

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $(HAn)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$

Формула	$C_{18}H_{26}N_3SbOCl_6$
Молекулярная масса	634,87
Температура, K	296(2)
Длина волны, Å	MoK_α (0,71073)
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a, b, c, Å	9,416(1), 11,434(2), 13,158(2)
α, β, γ, град.	113,483(2), 90,383(2), 97,323(2),
V, Å^3	1286,1(3)
Z	2
$\rho_{выч}$, г/см^3	1,639
μ, мм$^{-1}$	1,711
F(000)	632
Размер кристалла, мм	0,35 × 0,30 × 0,17
Область сбора данных по θ, град.	2,84—30,97
Интервалы индексов отражений	$-13 \leqslant h \leqslant 13$, $-16 \leqslant k \leqslant 16$, $-18 \leqslant l \leqslant 18$
Измерено отражений	13285
Независимых отражений	7019 (R_{int} = 0,0303)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6298
Поглощение	По естественной огранке
Комплектность по θ до 30,97°	98,9 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	274
S	1,034
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1$ = 0,0249, $wR2$ = 0,0638
R-факторы по всем отражениям	$R1$ = 0,0292, $wR2$ = 0,0666
Коэффициент экстинкции	0,0241(5)
Ост. эл. плотность (max / min), e/Å^3	0,436 / –0,493

Для рентгеноструктурного исследования **I** был отобран монокристалл, у которого профили дифракционных пиков и сходимость интегральных интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Полное рентгеноструктурное исследование проводили в системе SMART-1000 CCD Bruker с использованием MoK_α-излучения. Редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и расшифровка структуры 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, принадлежащих анилину, хорошо ″проявились″ на синтезах электронной плотности, однако для дальнейшей работы использовали геометрически рассчитанные (d(D—H) = 0,89 Å) и уточненные по модели ″наездника″.

Основные кристаллографические параметры **I**, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре (координаты базисных атомов, их тепловые параметры и др.), депонирован в CCDC под номером 681844, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 2

Длины связей (d, Å) *и валентные углы* (ω, град.) *в структуре* $(HAn)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Sb—Cl(1)	2,6364(5)	Cl(5)—Sb—Cl(3)	85,67(1)	Cl(5)—Sb—Cl(2)	86,53(2)
Sb—Cl(2)	2,6030(4)	Cl(3)—Sb—Cl(2)	88,78(2)	Cl(5)—Sb—Cl(4)	85,73(2)
Sb—Cl(3)	2,5975(5)	Cl(3)—Sb—Cl(4)	90,14(2)	Cl(2)—Sb—Cl(4)	172,24(2)
Sb—Cl(4)	2,6238(5)	Cl(5)—Sb—Cl(1)	84,97(1)	Cl(3)—Sb—Cl(1)	170,54(1)
Sb—Cl(5)	2,4044(4)	Cl(2)—Sb—Cl(1)	92,03(2)	Cl(4)—Sb—Cl(1)	87,79(2)

Результаты и их обсуждение. Основу кристаллической структуры **I** составляют обособленные комплексные анионы $[SbCl_5]^{2-}$, катионы анилиния $(C_6H_5NH_3)^+$, ионы Cl^- и молекулы воды. Анион $[SbCl_5]^{2-}$ представлен искаженным полуоктаэдром (тетрагональной пирамидой), в вершинах которого вокруг атома сурьмы размещены атомы Cl, расстояния Sb—Cl и углы Cl—Sb—Cl приведены в табл. 2. Атом Sb выходит из плоскости основания пирамиды Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4) в направлении незанятой вершины октаэдра на расстояние 0,195 Å.

Полуоктаэдры сурьмы в элементарной ячейке размещены попарно (рис. 1) и ориентированы тетрагональными основаниями их пирамид друг к другу, расстояния Sb…Sb 3,799 Å, а между плоскостями тетрагональных оснований — 3,547 Å. При подобном взаимном расположении можно было предположить взаимодействие неподеленных электронных пар (НЭП) атомов сурьмы(III) [13]. Однако свободная вершина полиэдра (октаэдра), будь она занятой, располагалась бы над серединой ребра Cl(1)″—Cl(2)″ соседнего полиэдра, при этом расстояние от атома сурьмы(III) до такой середины составляет 3,334 Å (⟨Sb—Cl⟩ = 2,573 Å), что исключает взаимодействие НЭП. По-видимому, попарное расположение полиэдров можно понимать как опосредованное, продиктованное в нашем случае минимумом свободного пространства.

Действие элементов симметрии и водородных связей N—H…Cl, O—H…Cl и N—H…O в интервале расстояний 2,906(2)—3,497(2) Å приводит к объединению фрагментов структуры в бесконечные и параллельные плоскости (011) слои. Плоскость слоя проходит через середину полиэдров сурьмы и отдельные атомы Cl, а атомы азота катионов анилиния и молекулы воды несколько выходят из нее. Соседние слои объединены в трехмерный каркас посредством ван-

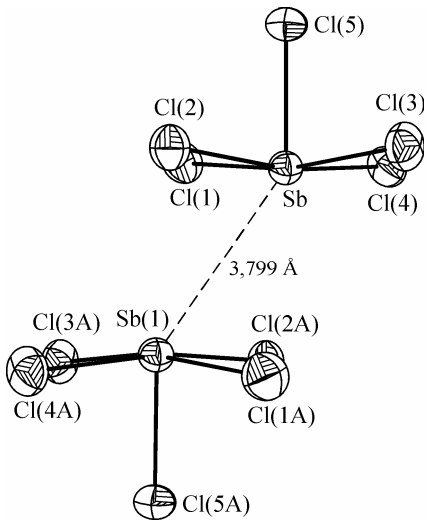

Рис. 1. Взаимное расположение координационных полиэдров сурьмы

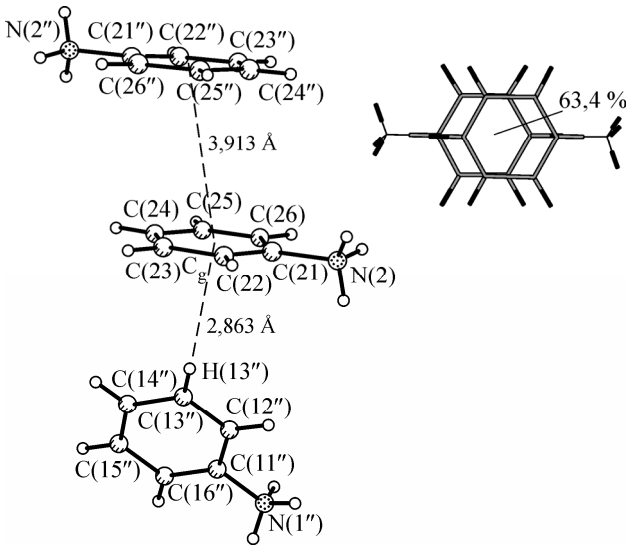

Рис. 2. π-Стэкинг-взаимодействие катионов $(C_6H_5NH_3)^+$. 63,4 % — площадь области перекрывания фенильных колец при расстоянии между ними 3,830 Å

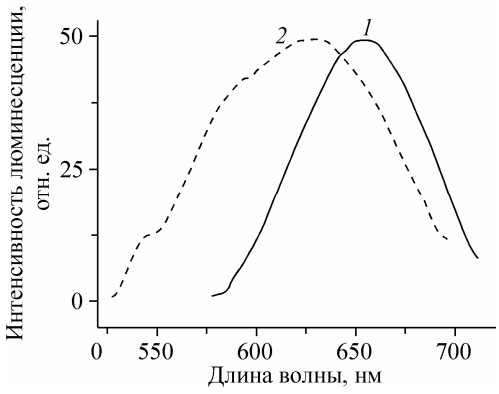

Рис. 3. Спектры люминесценции $(HAn)_3SbCl_5 \cdot Cl \cdot H_2O$ при 77 (*1*) и 300 K (*2*) ($\lambda_{возб}$ = 365 нм)

дер-ваальсовых взаимодействий и π-стэкинг-взаимодействий [14] между фенильными кольцами катионов анилиния (рис. 2).

В [15] была описана кристаллическая структура $(HAn)_2SbCl_5$, где анионы $[SbCl_5]^{2-}$ объединены в бесконечные полимерные цепи мостиковыми атомами хлора. Таким образом, увеличение числа катионов анилиния в химической формуле вещества на единицу привело к разрыву бесконечной цепочки и обособлению Sb-полиэдров. При этом появился избыток валентных усилий, который взяли на себя отдельные ионы Cl^- и молекулы воды.

Установлено, что исследуемое соединение **I** обладает люминесцентными свойствами как при 77, так и при 300 K (рис. 3). Спектр люминесценции при 300 K представляет собой широкую диффузную полосу, состоящую из коротковолнового плеча с максимумом 540 нм, соответствующего фосфоресценции протонированного анилинового цикла [16, 17], и интенсивной полосы люминесценции иона сурьмы(III) переход $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ с максимумом 640 нм (см. рис. 3) [4—6]. Фосфоресценция, возможно, связана с π-стэкинг-взаимодействием катионов. Мономерное строение анионной подрешетки и относительно низкая степень искажения координационного полиэдра сурьмы(III) (см. табл. 2) могут являться причиной наличия люминесценции сурьмы(III) при 300 K. Ранее [18] на примере комплекса хлорида сурьмы(III) с 6-метилхинолином было показано, что копланарное расположение катионов $(C_6H_5NH_3)^+$ может приводить к тушению люминесценции иона сурьмы(III) и появлению люминесценции органической части молекулы.

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.* // Rad. Protect. 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. Teil B. – 1993. – **48**, N 11. – S. 1519.
7. *Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // Оптика 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. – № 4. – С. 582.
10. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956.
11. *Bruker* (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collektion and Processing Software for the SMART Sistem. – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
12. *Sheldrick G.M.* (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Soling, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
13. *Волкова Л.М., Удовенко А.А.* Проблемы кристаллохимии. – М.: Наука, 1988. – С. 46 – 80.
14. *Glowka M.L., Martynowski D., Koztowska K.* // J. Mol. Struct. – 1999. – **474**. – P. 81.
15. *Lipka A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1980. – **469**, N 10. – S. 218.
16. *Ермолаев В.Л.* // Оптика и спектроскоп. – 1961. – **11**, № 4. – С. 492.
17. *Gée C., Cuisset A., Divaj L., Crépin C.* // J. Chem. Phys. – 2002. – **116**, N 12. – P. 4993.
18. *Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Мирочник А.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 1. – С. 47.