

02

Кристаллическая структура и люминесценция комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$

© Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник[✉], П.А. ЖихареваИнститут химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия[✉]e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.09.2018 г.

В окончательной редакции 05.11.18 г.

Принята к публикации 08.11.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ (HMPA — гексаметилфосфотриамид). Кристаллы построены из двух кристаллографически независимых комплексных катионов $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4]^+$ и внешнесферных $[\text{NO}_3]^-$ -групп. Структура представлена изолированными комплексами $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{DyN}_{15}\text{O}_{13}\text{P}_4$, связанными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с четко выраженным слоистым строением. Координационный полиэдр Dy(III) с координационным числом 8 представлен искаженной тригональной призмой с двумя центрированными квадратными гранями. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств в видимом и ближнем ИК диапазонах.

DOI: 10.21883/OS.2019.03.47366.268-18

Координационные соединения лантаноидов интересны своими уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами. Они могут быть использованы в качестве новых оптических материалов (светопреобразующие полимерные материалы, эффективные люминофоры в современных люминесцентных лампах, лазерные системы, индикаторные панели, органические светодиоды, рентгеновские экраны и др.) [1,2]. Фотофизические свойства комплексов на основе лантаноидов (узкие полосы излучения, большие стоксовы сдвиги и их длительный срок службы) делают их весьма перспективными для разработки высокочувствительных хемо- и триболоминесцентных сенсорных детекторов [3–5].

Координационные соединения Dy(III) (электронная конфигурация $4f^9$) обладают интенсивной люминесценцией в видимом и ИК диапазонах, перспективны для развития люминофоров белого свечения [6–11] и оптических усилителей [12–14]. Следует отметить, что число публикаций, касающихся исследований ИК люминесценции комплексов Dy(III), весьма ограничено [14,15].

В продолжение наших работ по изучению взаимосвязи молекулярного строения и люминесцентных свойств комплексов состава $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ (HMPA — гексаметилфосфотриамид) [16–18] в настоящей работе нами исследован комплекс $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$.

Экспериментальная часть

Комплексное соединение $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ синтезировано по следующей методике: 4 г кристаллогидрата нитрата диспрозия ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяли при 140–150°С в очищенном ГМФА (20–30 ml).

Соотношение исходных $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ГМФА} \approx 1:15$. После охлаждения раствора добавляли при энергичном перемешивании абсолютированный эфир (7 раз порциями по 40 ml) и сушили над P_2O_5 . Выход продукта составил 92%. Полученное соединение $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, оно гигроскопично, хорошо растворимо в воде и спирте, нерастворимо в эфире и бензоле. Содержание С, Н, N, О, Р и Dy определяли методами элементного анализа. Процентное содержание углерода и водорода определяли сжиганием навески комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ в кварцевой трубке в токе кислорода в присутствии катализаторов. Содержание азота определяли методом Дюма сжиганием навески вещества в кварцевой трубке за счет кислорода твердых окислителей в атмосфере двуокиси углерода. Содержание Dy устанавливали весовым методом: прокаливали навеску вещества до постоянного веса окиси РЗЭ.

Результаты элементного анализа комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ или $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{DyN}_{15}\text{O}_{13}\text{P}_4$:

вычислено (%): С, 27.06; Н, 6.81; N, 19.72; О, 19.52; Р, 11.63; Dy, 15.25;

найдено (%): С, 27.0; Н, 6.79; N, 19.68; О, 19.38; Р, 11.59; Dy, 15.10.

Рентгеноструктурное исследование проводили с помощью системы Карра APEXII CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) с использованием программ [19]. Структура определялась прямым методом с использованием программ [20]. Положения атомов водорода рассчитывались и корректировались с помощью модели „наездника“.

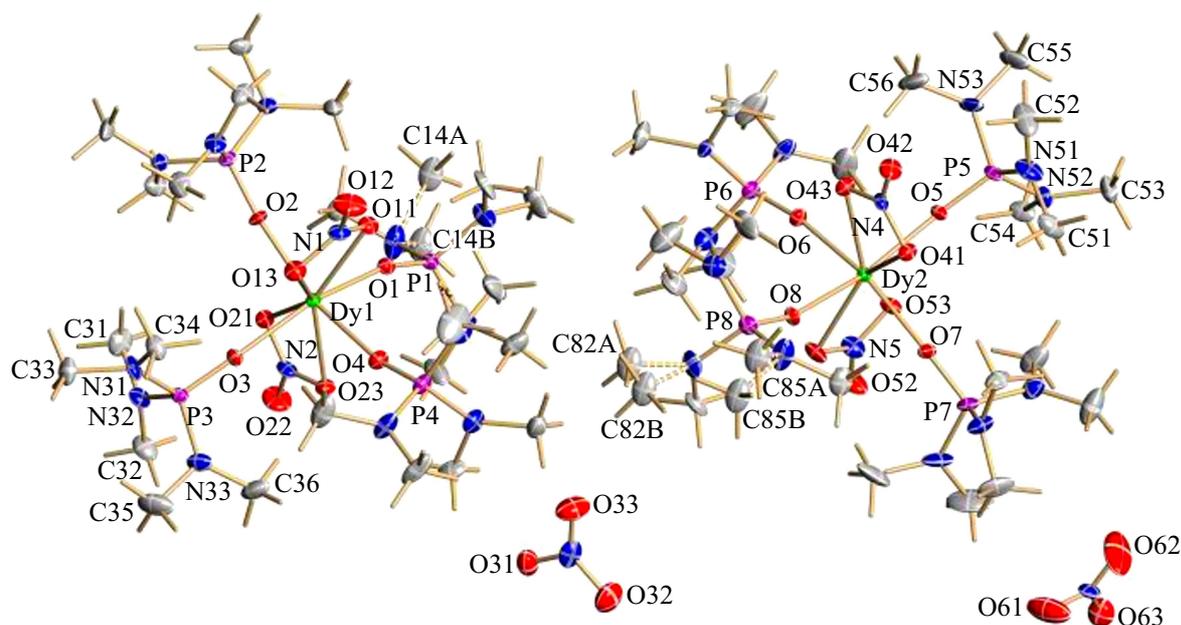


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$.

CIF-файл, содержащий полную информацию об изучаемой структуре, депонирован в CCDC (Кембриджский центр кристаллографических данных) под номером 1560405 и может быть получен по запросу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Основные кристаллографические параметры исследуемого образца, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели структуры приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Спектры люминесценции и кинетика люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3 (Япония). В качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 450 W. В качестве приемника излучения видимого диапазона использовался фотоэлектронный умножитель (диапазон 250–850 nm), а в качестве приемника излучения ИК диапазона — InGaAs-детектор (диапазон 800–1500 nm), охлаждаемый жидким азотом. Регистрация спектров люминесценции видимого диапазона проводилась с шагом 1 nm при ширине спектральной щели 1 nm и времени усреднения 0.1 s, а для ИК диапазона — с шагом 5 nm при ширине спектральной щели 14.7 nm и времени усреднения 2 s. Квантовый выход люминесценции кристаллического образца измерен методом интегрирующей сферы.

Результаты и обсуждение

Молекулярная структура соединения $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ представлена на рис. 1.

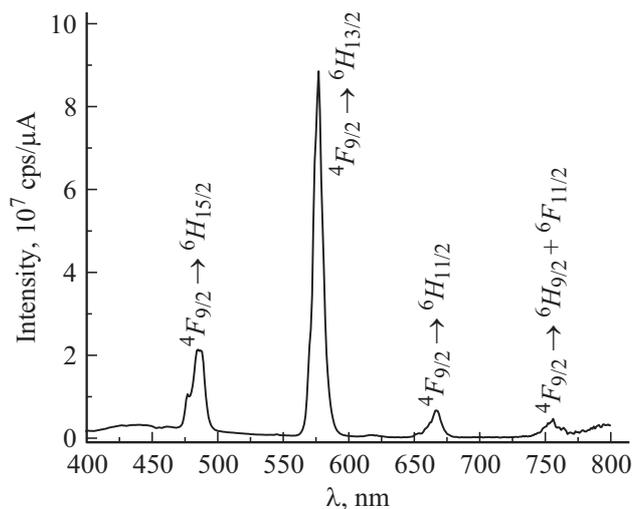


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ ($\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$).

Кристаллы $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ построены из двух кристаллографически независимых обособленных комплексных $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4]$ -катионов и внешнесферных $[\text{NO}_3]^{-1}$ -групп. При координационном числе 8 четыре атома кислорода от четырех молекул гексаметилфосфотриаида и четыре атома кислорода от двух противоположных NO_3 -групп образуют вокруг атома Dy искаженную двухшапочную тригональную призму с центрированными квадратными гранями (рис. 1). Ближайшие расстояния от люминесцентного центра Dy(III) до атомов водорода лигандов HMPA находятся в пре-

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$

Параметр	Значение
Формула	$C_{24}H_{72}DyN_{15}O_{13}P_4$
Молекулярная масса	1065.35
Температура	143(2) К
Длина волны	MoK $_{\alpha}$ (0.71073 Å)
Пространственная группа	$Pna2_1$
a , Å	16.9014(4)
b , Å	24.2447(5)
c , Å	23.4357(5)
Z	8
$\rho_{\text{выч}}$, g/cm 3	1.474
μ , mm $^{-1}$	1.756
$F(000)$	4408
Размер кристалла, mm 3	$0.30 \times 0.25 \times 0.04$
Область сбора данных по θ	$1.47 - 27.51^\circ$
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$, $-31 \leq k \leq 31$, $-30 \leq l \leq 30$
Измерено отражений	140651
Независимых отражений	21969 ($R_{\text{int}} = 0.0288$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	17511
Комплексность по θ до 30.04°	100.0%
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	1076
S	1.043
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0431$, $wR2 = 0.0976$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0.0644$, $wR2 = 0.1084$
Абсолютный структурный параметр	0.507(7)
Остаточная эл. пл. (min/max), e/Å 3	-0.756/0.859

делах 3.46–3.68 Å для Dy1 и 3.46–3.61 Å для Dy2 соответственно (рис. 1).

На рис. 2 и 3 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции комплекса $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$ соответственно.

Исследуемый комплекс $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$ обладает интенсивной люминесценцией: полосы на длинах волн 485, 577, 667 и 756 nm (рис. 2), что соответствует электронным переходам $Dy^{3+} \ ^4F_{9/2} \rightarrow \ ^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$) и $\ ^4F_{9/2} \rightarrow \ ^6H_{9/2} + \ ^6F_{11/2}$ соответственно.

По данным анализа спектра возбуждения люминесценции комплекса (рис. 3), свечение обусловлено $f-f$ -переходами Dy^{3+} (переходы $\ ^6P_J \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ с $J = 3/2, 7/2$ (324 и 350 nm), $\ ^4M_{15/2} \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ (364 nm), $\ ^4H_{13/2} \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ (388 nm), $\ ^4G_{11/2} \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ (425 nm), $\ ^4I_{15/2} \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ (452 nm) и $\ ^4F_{9/2} \leftarrow \ ^4H_{15/2}$ (473 nm)).

Особенностью исследуемого комплекса является отсутствие внутримолекулярного переноса энергии элек-

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в молекулах 1 и 2 в структуре $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$

Связь	d , Å	Угол	ϕ , deg
1	2	3	4
Dy(1)-O(2)	2.235(3)	O(4)-Dy(1)-O(23)	75.63(12)
Dy(1)-O(4)	2.250(3)	O(3)-Dy(1)-O(23)	78.91(12)
Dy(1)-O(3)	2.254(3)	O(1)-Dy(1)-O(23)	79.30(12)
Dy(1)-O(1)	2.279(4)	O(2)-Dy(1)-O(11)	78.50(12)
Dy(1)-O(23)	2.460(3)	O(4)-Dy(1)-O(11)	79.74(12)
Dy(1)-O(11)	2.463(3)	O(1)-Dy(1)-O(11)	76.24(12)
Dy(1)-O(13)	2.478(3)	O(2)-Dy(1)-O(13)	81.14(12)
Dy(1)-O(21)	2.479(3)	O(4)-Dy(1)-O(13)	78.39(12)
Dy(2)-O(6)	2.241(3)	O(3)-Dy(1)-O(13)	75.70(12)
Dy(2)-O(5)	2.244(3)	O(11)-Dy(1)-O(13)	51.86(12)
Dy(2)-O(7)	2.246(3)	O(2)-Dy(1)-O(21)	76.10(12)
Dy(2)-O(8)	2.264(3)	O(3)-Dy(1)-O(21)	79.97(12)
Dy(2)-O(43)	2.465(3)	O(1)-Dy(1)-O(21)	79.05(12)
Dy(2)-O(41)	2.469(3)	O(23)-Dy(1)-O(21)	51.80(10)
Dy(2)-O(53)	2.474(3)	O(6)-Dy(2)-O(43)	74.19(12)
Dy(2)-O(51)	2.492(3)	O(5)-Dy(2)-O(43)	79.31(12)
		O(8)-Dy(2)-O(43)	82.20(12)
		O(5)-Dy(2)-O(41)	81.62(12)
		O(7)-Dy(2)-O(41)	75.00(12)
		O(8)-Dy(2)-O(41)	80.39(12)
		O(43)-Dy(2)-O(41)	51.65(11)
		O(6)-Dy(2)-O(53)	81.68(12)
		O(5)-Dy(2)-O(53)	74.30(12)
		O(7)-Dy(2)-O(53)	79.70(12)
		O(6)-Dy(2)-O(51)	80.35(12)
		O(7)-Dy(2)-O(51)	80.79(13)
		O(8)-Dy(2)-O(51)	74.54(12)
		O(53)-Dy(2)-O(51)	51.51(11)

тронного возбуждения от уровней лигандов (NO_3 , HMPA) на резонансные уровни люминесцентного центра, что обусловлено поглощением лигандов в коротковолновой УФ области. Значение квантового выхода люминесценции кристаллического образца, измеренное методом интегрирующей сферы, составляет 0.5%.

Спектр ИК люминесценции (рис. 4) состоит из нескольких полос при $\lambda = 966, 1000, 1146, 1323$ и 1500 nm, которые относятся к $f-f$ -переходам $\ ^4F_{9/2} \rightarrow \ ^6H_{5/2}, \ ^6F_{7/2}, \ ^6F_{5/2}, \ ^6F_{3/2}$ и $\ ^6F_{1/2}$ соответственно.

Кинетику люминесценции Dy^{3+} ($\ ^4F_{9/2}$ -уровень) комплекса $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$ измеряли при комнатной температуре с использованием длины волны возбуждения 320 nm (рис. 5).

Кинетика люминесценции описывается моноэкспоненциальной функцией, что согласуется с наличием в комплексе одного люминесцентного центра. Соответствующее время жизни возбужденного состояния Dy ($\ ^4F_{9/2}$) для комплекса $[Dy(NO_3)_2(HMPA)_4](NO_3)$ составляет $83 \pm 2 \mu s$.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплекса

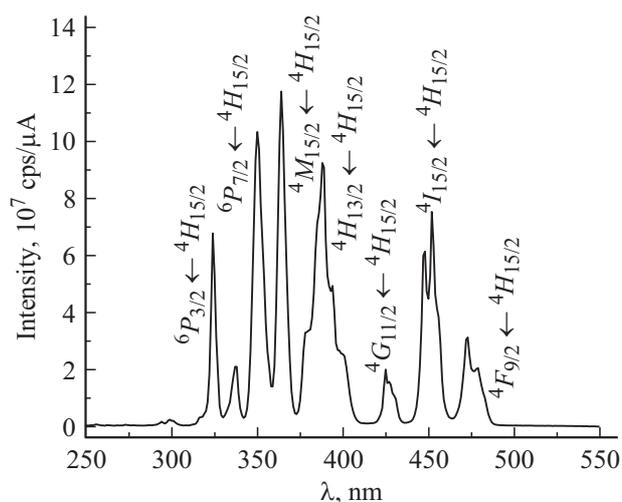


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ ($\lambda_{\text{reg}} = 576 \text{ nm}$).

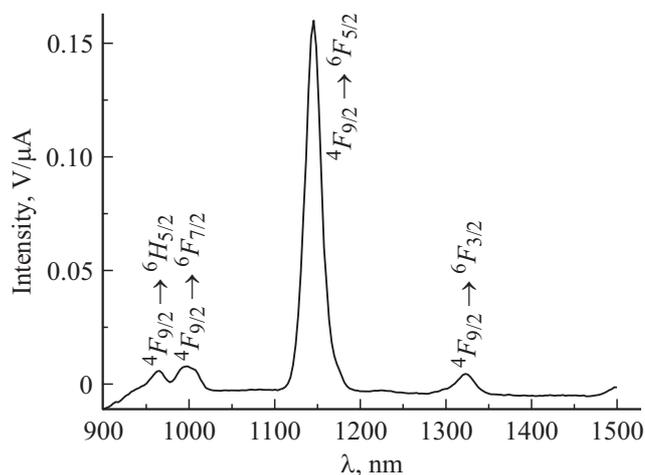


Рис. 4. Спектр ИК люминесценции $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ при 298 К ($\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$).

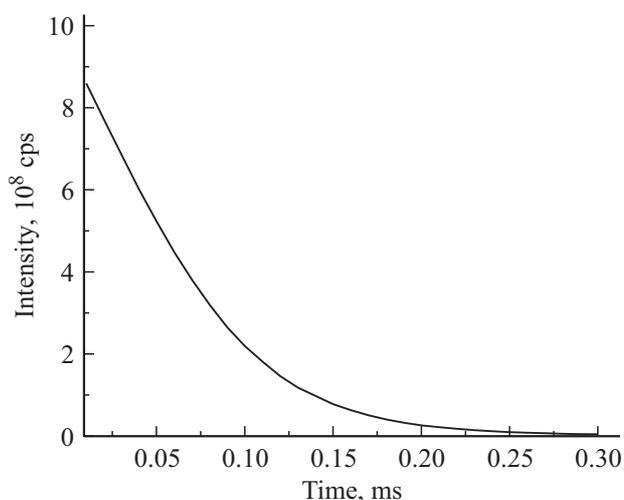


Рис. 5. Кинетика люминесценции $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$ при 298 К ($\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{reg}} = 576 \text{ nm}$).

$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{HMPA})_4](\text{NO}_3)$. Структура представлена изолированными комплексами $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{DyN}_{15}\text{O}_{13}\text{P}_4$, связанными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с четко выраженным слоистым строением. Координационный полиэдр Dy(III) с координационным числом 8 представлен искаженной тригональной призмой с двумя центрированными квадратными гранями. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств в видимом и ближнем ИК диапазонах. Анализ спектров возбуждения люминесценции свидетельствует об отсутствии внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения с уровней лигандов (NO_3 , HMPA) на резонансные уровни люминесцентного центра.

Список литературы

- [1] Bünzli J.-C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2729. doi 10.1021/cr900362c
- [2] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1939. doi 10.1039/C3SC22126A
- [3] Olawale D.O., Okoli O.O.I., Fontenot R.S., Hollerman W.A. (Eds.) Triboluminescence. Theory, Synthesis, and Application. Springer, Switzerland. 2016. P. 39–63. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.springer.com/la/book/9783319388410>
- [4] Hao Z.M., Yang G.C., Song X.Z., Zhu M., Meng X., Zhao S.N., Song S.Y., Zhang H.J. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 237. doi 10.1039/C3TA13179C
- [5] Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvet-skii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2016. V. 155. P. 111. doi 10.1016/j.saa.2015.11.004
- [6] Huang X.D., Xu Y., Fan K., Bao S.S., Kurmoo M., Zheng L.M. // Angew. Chem. 2018. V. 57. P. 8577. doi 10.1002/anie.201804102
- [7] Venkataravanappa M., Basavaraj R.B., Darshan G.P., Prasad B.D.E., Sharma S.C., Prabha P.H., Nagabhusshana H. // J. Rare Earths. 2018. V. 36. P. 690. doi 10.1016/j.jre.2017.11.013
- [8] Dar W.A., Ahmed Z., Ifikhar K. // J. Photochem. Photobiolog. A. 2018. V. 356. P. 502. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.12.017
- [9] Wang J.H., Chorazy S., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 473. doi 10.1039/C7TC03963H
- [10] Su Q., Pei Z., Chi L., Zhang H., Zhang Z., Zou F.J. // J. Alloys Compd. 1993. V. 192. P. 25. doi 10.1016/0925-8388(93)90174-L
- [11] Liu X., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Xu C., Liu Y., Wang X. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 16839. doi 10.1039/C2JM32741D
- [12] Hömmerich U., Nyein E., Freeman J.A., Amedzake P., Trivedi S.B., Zavada J.M.J. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 230. doi 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.019
- [13] Feng J., Zhou L., Song S.Y., Li Z.F., Fan W.Q., Sun L.N., Yu Y.N., Zhang H.J. // Dalton Trans. 2009. P. 6593. doi 10.1039/b906419b
- [14] Wie K., Machewirth D.P., Wenzel J., Snitzer E., Sigel G.H. // Opt. Lett. 1994. V. 19. P. 904. doi 10.1364/OL.19.000904

- [15] *Biju S., Gopakumar N., Bunzli J-C.G., Scopelli R., Kim H.K., Reddy M.L.P.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 8750. doi 10.1021/ic400913f
- [16] *Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A.* // *J. Lumin.* 2017. V. 32. P. 341–347. doi 10.1002/bio.3184
- [17] *Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Карасев В.Е.* // *Журн. структур. химии.* 2010. № 6. С. 1200; *Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // *J. Struct. Chem.* 2010. V. 51. N 6. P. 1164. doi 10.1007/s10947-010-0176-y
- [18] *Kharchenko V.I., Kurbatov I.A., Cherednichenko A.I., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A.* // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. V. 174. P. 297. doi 10.1016/j.saa.2016.12.004
- [19] Bruker, SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
- [20] *Sheldrick G.M.* SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.