

02

Кристаллическая структура и люминесценция комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$

© 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 01.11.2019 г.

В окончательной редакции 03.12.2019 г.

Принята к публикации 06.12.2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. Кристаллы построены из комплексных катионов $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и внешнесферных Cl^- -ионов. Структура представлена обособленными комплексами $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, связанными густой сеткой водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Координационный полиэдр Dy (III) с координационным числом 8 представлен слабо искаженной квадратной антипризмой. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств комплекса.

Ключевые слова: диспрозий(III), кристаллическая структура, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49060.295-19

Уникальные люминесцентные свойства соединений лантанидов (узкие, практически монохроматические полосы эмиссии, большие стоксовы сдвиги и фотостабильность) делают их привлекательными для разработки высокочувствительных хемо- и триболюминесцентных сенсорных устройств [1–3]. Комплексные соединения лантанидов интересны своими уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами, они могут быть использованы в качестве новых оптических материалов (светотрансформирующие полимерные материалы, эффективные люминофоры в современных люминесцентных лампах, лазерные системы, флуоресцентные метки для биоанализа, органические светодиоды (OLEDs) и др.) [4,5]. Комплексные соединения диспрозия(III) (электронная конфигурация $4f^9$), обладающие интенсивной люминесценцией в видимом и ИК диапазонах, перспективны для разработки оптических усилителей [6–8], люминофоров белого свечения [9–14]. В продолжение наших работ по изучению взаимосвязи молекулярного строения и люминесцентных свойств комплексов Dy(III) [15] в настоящей работе нами исследован комплекс $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

Экспериментальная часть

Комплекс получен перекристаллизацией $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Новосибирский завод редких металлов) в водно-этанольном растворе. Соединение представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, гигроскопичен, хорошо растворим в воде и спирте, нерастворим в эфире и бензоле.

Рентгеноструктурное исследование проводили с помощью системы Карра APEXII CCD (MoK_α -излучение,

графитовый монохроматор) с использованием программ [16]. Структура определялась прямым методом с использованием программ [17]. Положения атомов водорода определены из синтезов электронной плотности и уточнены с использованием модели „наездника“. CIF-файл, содержащий полную информацию об изучаемой структуре, депонирован в CCDC (Кембриджский центр кристаллографических данных) под номером 1962351 и может быть получен по запросу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные кристаллографические параметры исследуемого образца, харак-

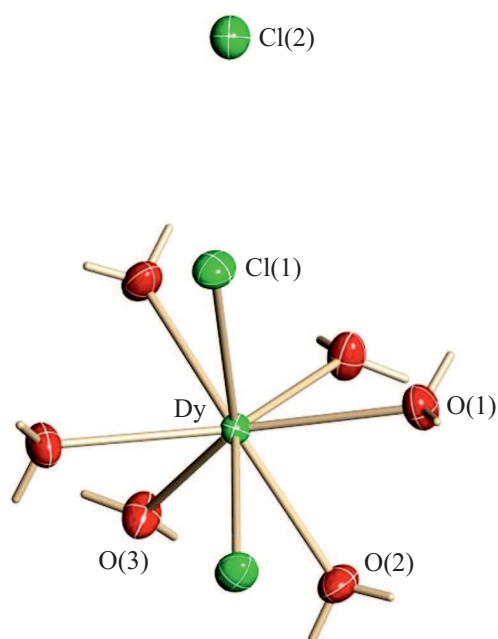


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

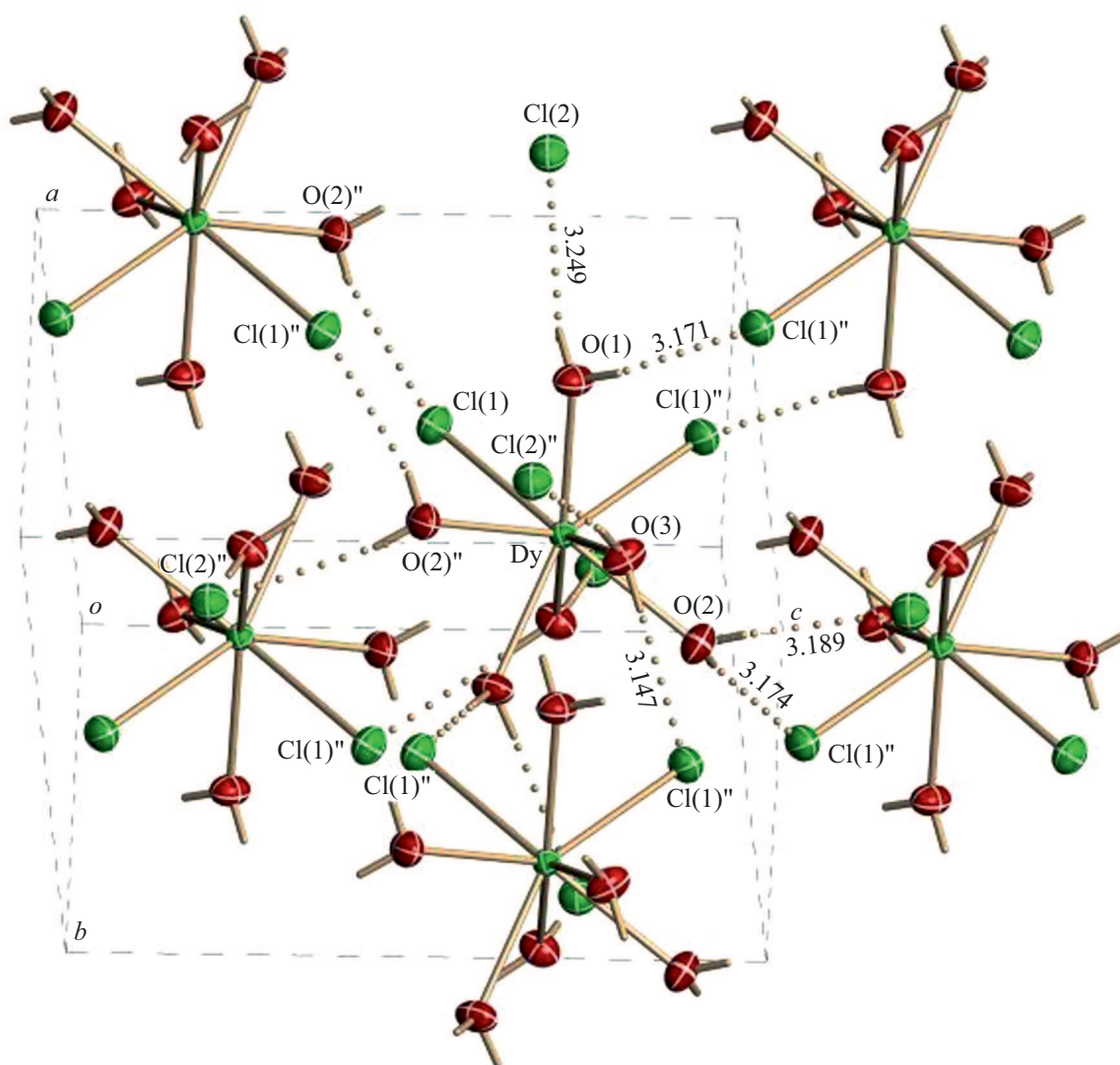


Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

теристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели структуры приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Спектры люминесценции комплекса измерены на спектрофлуориметре RF5301 (Шимадзу) при 300 К. Кинетика люминесценции регистрировалась на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3 (Япония) при 300 и 77 К.

Результаты и обсуждение

Молекулярная структура соединения $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ представлена на рис. 1. Кристаллы $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ построены из обособленных комплексных $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -катионов и внешнесферных Cl^- -ионов. Ближайшие расстояния от люминесцентного центра Dy(III) до атомов водорода молекул воды находятся в пределах

2.800–2.89 Å (рис. 1). Два атома хлора и шесть атомов кислорода молекул воды образуют вокруг атома Dy слабо искаженную квадратную антипризму.

Диспрозиевые комплексы жестко увязаны в трехмерный каркас густой сеткой водородных связей как непосредственно между комплексами типа O–H...Cl с длинами от 3.147 до 3.299 Å, так и через посредство Cl^- -ионов с длинами от 3.180 до 3.299 Å (рис. 2). Следует отметить, что в отличие от исследуемого нами в [15] комплекса $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2[\text{HMPA}]_4](\text{NO}_3)$ для $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ не удалось зарегистрировать ИК люминесценцию. По-видимому, наличие густой сетки водородных связей в структуре приводит к эффективной диссипации энергии электронного возбуждения в ИК диапазоне.

На рис. 3 и 4 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ соответственно. Исследуемый комплекс $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ обладает люминесценцией (по-

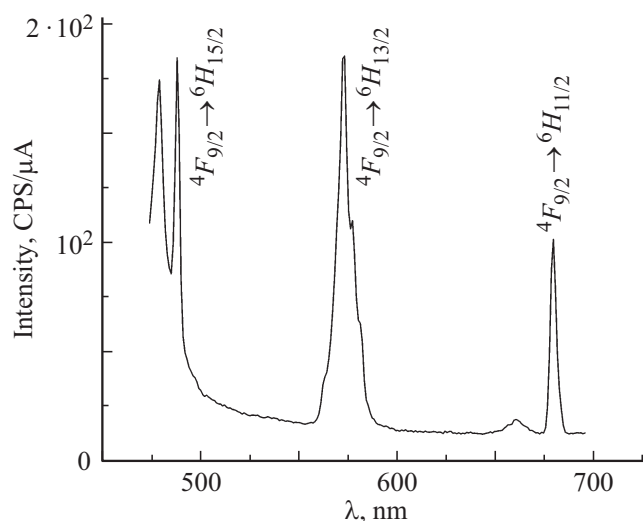
Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{H}_{24}\text{Dy}_2\text{Cl}_6\text{O}_{12}$
Молекулярная масса	1602.34
Температура	296(2) К
Длина волны	MoK_α (0.71073 Å)
Пространственная группа	$P2_1/n$
a , Å	7.8757(1)
b , Å	6.4951(1)
c , Å	9.6031(1)
β , deg	93.704(1)
Z	2
$\rho_{\text{выч.}}$, g/cm^3	5.428
μ , mm^{-1}	5.171
$F(000)$	814
Размер кристалла, mm	$0.14 \times 0.13 \times 0.04$
Область сбора данных по θ	$3.46^\circ - 39.54^\circ$
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11,$ $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	10220
Независимых отражений	2923 ($R_{\text{int}} = 0.0236$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2704
Комплексность по θ до 39.54°	98.7%
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Переменных уточнения	72
S	1.049
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0166, wR_2 = 0.0296$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0197, wR_2 = 0.0302$
Абсолютный структурный параметр	0.507(7)
Остаточная эл. пл. min/max), $e/\text{Å}^3$	-0.838/0.517

лосы на длинах волн 490, 572 и 680 nm (рис. 3)), что соответствует электронным переходам $\text{Dy}^{3+} {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2$) соответственно. По данным анализа спектра возбуждения люминесценции комплек-

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$

Связь	d , Å	Угол	ϕ , deg
Dy-O(3)	2.3508(11)	O(3)-Dy-O(3)#1	83.46(6)
Dy-O(2)	2.3810(10)	O(3)-Dy-O(2)#1	75.68(4)
Dy-O(1)	2.3845(10)	O(3)-Dy-O(2)	69.52(4)
Dy-Cl(1)	2.7478(3)	O(3)-Dy-O(1)#1	70.57(4)
		O(2)-Dy-O(1)	73.02(4)
		O(2)#1-Dy-Cl(1)	76.20(3)
		O(1)#1-Dy-Cl(1)	78.85(3)
		O(1)-Dy-Cl(1)	77.12(3)
		Cl(1)-Dy-Cl(1)#1	83.696(15)

**Рис. 3.** Спектр люминесценции комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 453$ nm).

са (рис. 4) свечение обусловлено $f-f$ -переходами Dy^{3+} (переходы ${}^6P_J \leftarrow {}^4H_{15/2}$; $J = 3/2, 5/2, 7/2$; 324, 338, 350 nm), ${}^4M_{15/2} \leftarrow {}^4H_{15/2}$ (362 nm), ${}^4H_{13/2} \leftarrow {}^4H_{15/2}$ (388 nm), ${}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4H_{15/2}$ (430 nm), ${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^4H_{15/2}$ (452 nm). Кинетику люминесценции Dy^{3+} (уровень ${}^4F_{9/2}$) комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ измеряли при 300 и 77 К с использованием длины волны возбуждения 453 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 $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ составляет $2.27 \pm 0.05 \mu\text{s}$ (300 К) и $2.42 \pm 0.05 \mu\text{s}$ (77 К) соответственно.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов комплекса

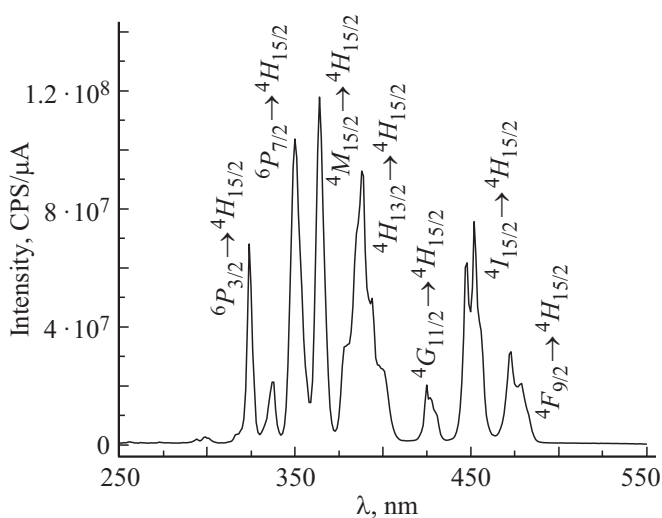


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции комплекса $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 573 \text{ nm}$).

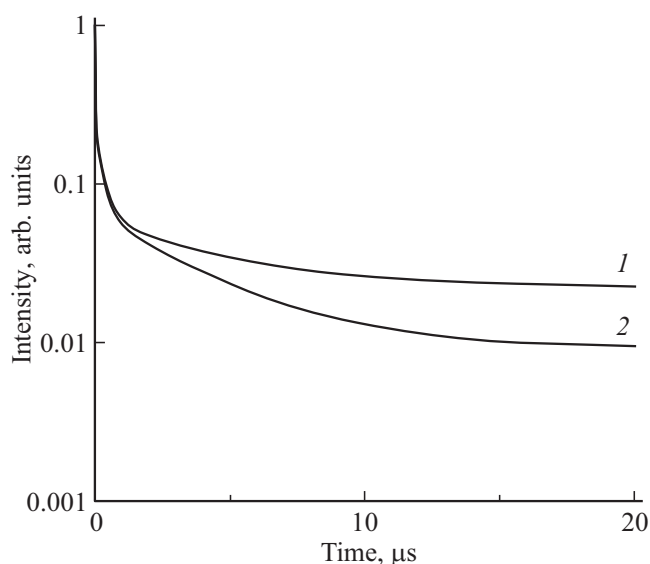


Рис. 5. Кинетика люминесценции $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ при 300 К ($1 - \tau = 2.27 \mu\text{s}$) и при 77 К ($2 - \tau = 2.42 \mu\text{s}$) ($\lambda_{\text{ex}} = 453 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{рег}} = 573 \text{ nm}$).

$[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$, которая представлена изолированными комплексными катионами состава $[\text{DyCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и внешнесферными Cl^- -ионами. Отсутствие ИК люминесценции в комплексе обусловлено наличием густой сетки водородных связей в структуре, что приводит к эффективной диссипации энергии электронного возбуждения в ИК диапазоне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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>.
- [2] 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
- [3] Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 155. P. 111. doi 10.1016/j.saa.2015.11.004
- [4] Bunzli J.-C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2729. doi 10.1021/cr900362e
- [5] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1939. doi 10.1039/C3SC22126A
- [6] Hommerich 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Venkataravanappa M., Basavaraj R.B., Darshan G.P., Prasad B.D.E., Sharma S.C., Prabha P.H., Nagabhushana H. // J. Rare Earths. 2018. V. 36. P. 690. doi 10.1016/j.jre.2017.11.013
- [11] Dar W.A., Ahmed Z., Iftikhar K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 356. P. 502. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.12.017
- [12] Wang J.H., Chorazy S., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 473. doi 10.1039/C7TC03963H
- [13] 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
- [14] 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
- [15] Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. В. 3. С. 275. doi: 10.21883/OS.2019.03.47366.268-18; Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A. // Opt. Spectr. 2019. V. 126. N 3. P. 195–199. doi: 10.1134/S0030400X19030044
- [16] Bruker, SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1998.
- [17] Sheldrick G.M. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.