

УДК 548.73:541(14+49+64):535.37

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АКРИЛАТА ЕВРОПИЯ(III)© 2009 **Б.В. Буквецкий¹, Н.В. Петроченкова², А.Г. Мирочник^{1*}**¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток²Морской государственный университет им. Г.И. Невельского, Владивосток

Статья поступила 13 марта 2008 г.

С доработки — 7 мая 2008 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов акрилата европия $[\text{Eu}_2(\text{Acr})_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2(0,5\text{H}_2\text{O})$ ($a = 24,360(3)$, $b = 18,466(2)$, $c = 8,5818(9)$ Å, $\beta = 96,087(2)^\circ$, пр. гр. $C2/c$, $Z = 6$, $\rho_{\text{выч}} = 2,036$ г/см³). Структура кристаллов представлена бесконечными в направлении $[101]$ цепями двуядерных комплексов $[\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ путем чередования попарно объединенных молекул $\text{C}_9\text{H}_9\text{EuO}_7\text{H}_2\text{O}$ и сочленяющих такие пары молекул состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{EuO}_4\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Бесконечные цепи связаны водородными связями и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Обсуждено температурное поведение люминесценции комплекса европия(III).

Ключевые слова: кристаллическая структура, европий(III), акрилат, люминесценция.

Полимерные превращения металлсодержащих мономеров (МСМ) — новое направление, актуальность развития которого обусловлена практической значимостью получаемых продуктов — полимеров, каждое повторяющееся звено которых содержит эквивалент металла. Это приводит к улучшению многих свойств полимеров и композиций на их основе и возникновению новых свойств [1]. Возможность гомо- и сополимеризации МСМ Ln(III) позволяет получить светотрансформирующие полимеры с заданными свойствами [2, 3]. В связи с тем, что данные по пространственному построению макромолекулярных комплексов (ММК) лантаноидов крайне ограничены, изучение строения ММК и исходных МСМ актуально. Одним из сомономеров в ММК часто является акриловая кислота и ее производные, поэтому важно выявить возможные способы координации кислотных остатков. Данная работа — продолжение исследований взаимосвязи строения и люминесцентных свойств солей РЗЭ с непредельными кислотами [4], она посвящена определению кристаллической структуры акрилата европия(III) $[\text{Eu}_2(\text{Acr})_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2(0,5\text{H}_2\text{O})$ (I) и исследованию его спектрально-люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилат европия $[\text{Eu}_2(\text{Acr})_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2(0,5\text{H}_2\text{O})$ получали растворением свежеприготовленного гидроксида Eu^{3+} в концентрированной акриловой кислоте согласно методике [5]. Найдено, %: С 24,73, Н 3,09, Eu 40,23. Вычислено, %: С 24,06, Н 3,21, Eu 40,64. Полученный акрилат европия(III) представляет собой кристаллический порошок белого цвета, растворимый в воде и полярных органических растворителях.

Спектры люминесценции образцов регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Положение полос в спектре люминесценции определяли с точностью $\pm 2\text{—}3$ см⁻¹.

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры I

Формула	$C_{15}H_{15}O_{11}Eu_2 \cdot 4H_2O$
Молекулярная масса	784,25
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Пространственная группа	C2/c
a, b, c , Å	24,360(3), 18,466(2), 8,5818(9)
β , град.	96,087(2)
Z	6
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,036
μ , мм ⁻¹	4,930
$F(000)$	2260
Размер кристалла, мм	0,2×0,2×0,4
Область сбора данных по θ , град.	2,68—30,15
Интервалы индексов отражений	$-30 \leq h \leq 34, -26 \leq k \leq 25, -11 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	13676
Независимых отражений	5609 ($R_{\text{int}} = 0,0353$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4340
Поглощение	По естественной огранке
Комплектность (%) по θ до 30,15°	98,9
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число переменных уточнения	267
S	0,956
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0363, wR2 = 0,0993$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0494, wR2 = 0,1046$
Коэффициент экстинкции	0,00000(3)
Ост. эл. плотность (max /min), е/Å ³	2,865 / -3,099

Для рентгеноструктурного исследования отбирали наиболее совершенные монокристаллы игольчатой формы и подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию. Выбор остановлен на монокристалле размером 0,2×0,2×0,4 мм, для которого профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Полное рентгеноструктурное исследование проводили в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker с использованием MoK $_{\alpha}$ -излучения. Сбор экспериментальных данных проведен четырьмя группами по 906, 906, 906 и 906 кадров при значениях угла $\varphi = 0, 90$ и 180° соответственно, ω -сканировании с шагом $0,2^\circ$ и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд с учетом поглощения по интенсивностям эквивалентных отражений проведены по программам [6]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении с учетом аномального рассеивания и изотропной экстинкции для всех неводородных атомов [7]. Положения атомов водорода молекул воды и ОН-группы, входящих в координационную сферу атомов Eu, были выявлены на синтезах электронной плотности. Позиции атомов кислорода молекул воды, не входящих в координационную сферу европия, имеют фактор занятости, равный 0,5, молекулы воды по ним разупорядочены и положения атомов водорода не определены. Акцепторных контактов у таких "свободных" молекул воды нет.

Основные длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Eu(1)—O(8)	2,351(4)	Eu(2)—O(2)	2,514(3)	O(7)—C(10)	1,244(5)
Eu(1)—O(4)	2,410(3)	Eu(2)—O(5)	2,657(3)	O(8)—C(10)	1,231(6)
Eu(1)—O(10)	2,466(4)	Eu(2)—O(4)	2,676(3)	C(1)—C(2)	1,468(6)
Eu(1)—O(11)	2,493(5)	Eu(2)—Eu(2) ²	4,2131(5)	C(2)—C(3)	1,296(8)
Eu(2)—O(7)	2,277(3)	O(1)—C(1)	1,278(5)	C(4)—C(5)	1,472(6)
Eu(2)—O(5) ²	2,406(3)	O(2)—C(1)	1,265(5)	C(5)—C(6)	1,282(7)
Eu(2)—O(9)	2,409(3)	O(3)—C(4)	1,259(5)	C(7)—C(8)	1,474(6)
Eu(2)—O(1)	2,415(3)	O(4)—C(4)	1,265(5)	C(8)—C(9)	1,289(7)
Eu(2)—O(3)	2,440(3)	O(5)—C(7)	1,272(5)	C(10)—C(11)	1,479(7)
Eu(2)—O(6)	2,472(3)	O(6)—C(7)	1,253(5)	C(11)—C(12)	1,19(1)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(8)—Eu(1)—O(4)	95,5(1)	O(11) ¹ —Eu(1)—O(11)	64,2(2)	O(3)—Eu(2)—O(6)	86,0(1)
O(8) ¹ —Eu(1)—O(4)	92,6(1)	O(7)—Eu(2)—O(9)	86,0(1)	O(7)—Eu(2)—O(2)	78,0(1)
O(8)—Eu(1)—O(10)	77,3(2)	O(5) ² —Eu(2)—O(9)	82,3(1)	O(5) ² —Eu(2)—O(2)	81,3(1)
O(8) ¹ —Eu(1)—O(10)	78,8(2)	O(7)—Eu(2)—O(1)	85,7(1)	O(9)—Eu(2)—O(2)	75,1(1)
O(10) ¹ —Eu(1)—O(10)	69,0(2)	O(5) ² —Eu(2)—O(1)	87,3(1)	O(5) ² —Eu(2)—O(5)	67,5(1)
O(8)—Eu(1)—O(11)	72,9(2)	O(7)—Eu(2)—O(6)	77,8(1)	O(3)—Eu(2)—O(5)	72,71(9)
O(4)—Eu(1)—O(11)	71,9(1)	O(9)—Eu(2)—O(6)	80,4(1)	O(6)—Eu(2)—O(5)	50,40(9)
O(4) ¹ —Eu(1)—O(11)	80,6(1)				

Основные кристаллографические параметры исследуемого образца, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели структуры соединения I приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов структуры соединения I приведены в CIF файле. Важнейшие длины связей и валентные углы структуры сведены в табл. 2, а геометрические характеристики системы водородных связей соединения представлены в табл. 3.

CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 626122, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Геометрические параметры системы водородных связей в структуре I

D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	\angle (DHA)
O(11)—H(17)...O(12) ⁴	0,97(7)	1,94(7)	2,804(5)	172(5)
O(10)—H(13)...O(6)	1,13(7)	1,67(7)	2,789(5)	171(5)
O(10)—H(14)...O(13)	0,97(1)	2,02(8)	2,936(8)	156(10)
O(10)—H(14)...O(13) ¹	0,97(1)	2,13(8)	3,031(9)	168(11)
O(9)—H(15)...O(2) ²	1,13(6)	1,76(6)	2,794(4)	149(7)
O(9)—H(16)...O(3) ³	0,72(5)	2,06(5)	2,729(5)	156(6)

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основу кристаллической структуры акрилата европия составляют бесконечные в направлении [101] цепи из двудерных комплексов $[\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2(0,5\text{H}_2\text{O})$, увязанные в трехмерную упаковку посредством водородных связей типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Акрилат-ионы, координированные атомом $\text{Eu}(2)$, выполняют разные структурные функции: один бидентатный, один мостиковый и три из кислотных остатков выполняют бидентатно-мостиковую функцию (рис. 1). Координационный полиэдр вокруг $\text{Eu}(2)$ состава $[\text{EuO}_9]$ дополняется молекулой воды и представлен искаженным томсоновским кубом с центрированной квадратной гранью. На долю $\text{Eu}(1)$ приходится четыре мостиковых связи акрилат-ионов, две $\text{O}\cdots\text{H}$ -группы и две молекулы воды. Координационный полиэдр вокруг атома $\text{Eu}(1)$ с КЧ 8 представлен также искаженной антипризмой с переломленными квадратными гранями, степень искажения которой еще не позволяет отнести ее к додекаэдру. Расстояние $\text{Eu}(1)\text{—Eu}(2)$ кристаллографически независимого двудерного комплекса равно $4,5391(6)\text{ \AA}$; ближайшее расстояние $\text{Eu}(2)\text{—Eu}(2)$ в цепи составляет $4,2131(0,0005)\text{ \AA}$. Действием центра симметрии, который совпадает с серединой ребра $\text{O}(5)\text{—O}(5)'$ полиэдра $\text{Eu}(2)$ и двойной поворотной оси, проходящей через атом $\text{Eu}(1)$ второго полиэдра, кристаллографически независимый двудерный комплекс выстраивается в бесконечную цепь связанных по общим ребрам полиэдров. В итоге комплексом циклической повторяемости вдоль бесконечной цепи полиэдров, ее элементарным звеном является триадерный комплекс состава $[\text{Eu}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_8\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Расстояния от средней линии бесконечной цепи полиэдров до шести ближайших соседних бесконечных цепей полиэдров в упаковке ячейки составляют величины: два по $8,330\text{ \AA}$ и четыре по $10,129\text{ \AA}$. Система водородных связей в структуре I такова, что только одно плечо молекулы воды $\text{O}(9)\text{—H}(15)\cdots\text{O}(2)$ действует между бесконечными цепочками полиэдров, вторая ее водородная связь $\text{O}(9)\text{—H}(16)\cdots\text{O}(3)$ действует внутри цепи. В молекулах воды $\text{O}(10)$ и $\text{O}(11)$ одна из водородных связей также замыкается на соседний атом кислорода внутри цепи, увеличивая ее жесткость. Вторым плечом эти молекулы удерживают "свободные" молекулы в состоянии полузамещенных позиций. Положения атомов водорода таких "свободных" молекул воды не определены, и расстояний до ближайших атомов, пригодных для акцепторных составляющих водородных связей, нет. Атом водорода OH -группы, позиция атома кислорода которого имеет фактор занятости 0,5, также замкнут на "свободную" молекулу воды, наполовину

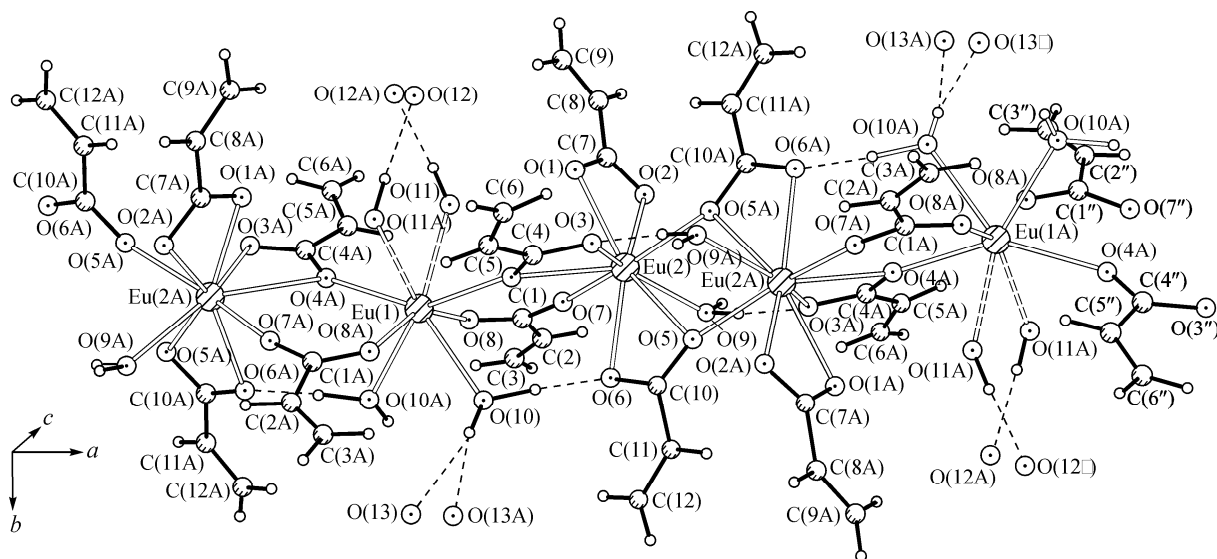


Рис. 1. Фрагмент структуры полимерной цепи акрилата европия

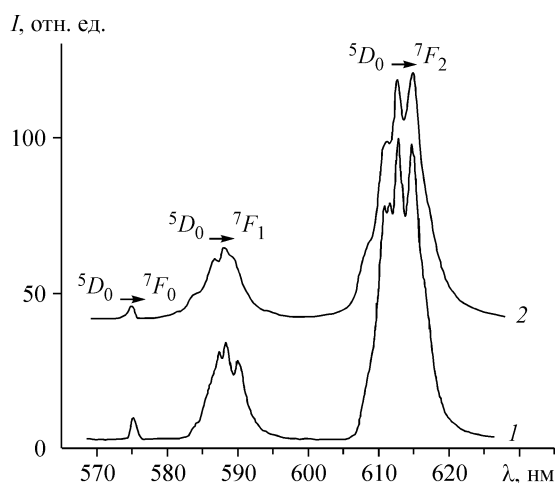


Рис. 2. Спектры люминесценции акрилата европия: 1 — 77 К, 2 — 300 К

замещающую свою позицию, у которой по расстояниям также нет подходящих контактов для образования водородных связей. Все "свободные" молекулы воды располагаются в позициях, близких к центрам симметрии, которые автоматически исключают соседство молекулы воды, размноженной таким центром. Такое статистическое расположение по позициям означенных молекул воды и указывает на занятость ими своих позиций ровно наполовину.

Спектр люминесценции акрилата европия по характеру расщепления полос и интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ существенно не отличается от спектров люминесценции известных мономерных соединений (рис. 2). Интересной особенностью исследуемого мономера является то, что в отличие от большинства известных комплексов редкоземельных элементов при повышении температуры от 77 К до комнатной практически не наблюдается тушения люминесценции Eu^{3+} (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) [4]. Дезактивация люминесцентного состояния лантанидных ионов, в частности Eu^{3+} , может идти по нескольким механизмам. Релаксация вышележащих 5D_j , 5L_6 и других уровней Eu^{3+} через состояние переноса заряда при повышении температуры может приводить как к тушению люминесценции, так и к ее разгоранию [4]. Такой механизм позволяет объяснить температурное поведение интенсивности люминесценции Eu^{3+} исследуемого мономера: с повышением температуры может происходить термическое возбуждение состояния переноса заряда из высоколежащих уровней Eu^{3+} с последующим дополнительным заселением люминесцентного уровня 5D_0 (непосредственно при ступенчатой безызлучательной релаксации энергии возбуждения с лежащих выше уровней 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 на метастабильный уровень 5D_0 часть энергии, как правило, теряется вследствие указанных выше первых двух механизмов релаксации, что приводит к тушению люминесценции Eu^{3+}).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. — М.: Химия, 1988.
2. Zhang Q. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. — 1997. — **35B**. — P. 101.
3. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. Chem. — 1987. — **24A**, N 3-4. — P. 455.
4. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. // Высокомолекул. соед. А. — 1999. — **41**, № 10. — С. 1642.
5. Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г. и др. // Координац. химия. — 2002. — **28**, № 1. — С. 67.
6. Bruker (1998) // SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
7. 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.