

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:541(14+49+64):535.37

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАКРИЛАТА ТЕРБИЯ (III)

© 2010 Б. В. Буквецкий<sup>1</sup>, Н. В. Петроченкова<sup>2</sup>, А. Г. Мирочник<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Морской государственный университет им. Г.И. Невельского, Владивосток

Статья поступила 17 февраля 2009 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура люминесцирующего метакрилата тербия (сингония ромбическая,  $a = 14,791(1)$ ,  $b = 12,9306(8)$ ,  $c = 7,6869(5)$  Å, пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,867$  г/см<sup>3</sup>). Структура кристаллов представлена бесконечными цепями из молекул  $C_{12}H_{15}TbO_6$  в направлении кристаллографической оси  $c$ , связанных ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, тербий(III), метакрилат, люминесценция.

Полимеризацией металлсодержащих мономеров (МСМ) получают новые практически значимые продукты — полимеры, каждое повторяющееся звено которых содержит эквивалент металла. Это приводит к улучшению многих свойств полимеров и композиций на их основе и возникновению новых свойств [1]. Сведения о синтезе и полимеризации лантанидсодержащих мономеров на основе непердельных кислот немногочисленны [2—4]. Возможность гомо- и сополимеризации МСМ Ln(III) позволяет получить светотрансформирующие полимеры с заданными свойствами, отличающимися от свойств низкомолекулярных аналогов [5, 6]. В связи с тем, что данные по пространственному строению макромолекулярных комплексов (ММК) крайне ограничены, изучение строения ММК и исходных МСМ крайне актуально.

Настоящая работа является продолжением исследований взаимосвязи строения и люминесцентных свойств солей РЗЭ с непердельными кислотами [7] и посвящена определению кристаллической структуры метакрилата тербия(III) Tb(Macr)<sub>3</sub> и исследованию его спектрально-люминесцентных свойств.

**Экспериментальная часть.** Метакрилат тербия получали растворением свежеприготовленного гидроксида Tb(III) в метакриловой кислоте согласно методике [8] с последующим упариванием полученных растворов на водяной бане. По данным элементного анализа: вычислено/найденно, %: С, Н, Tb для Tb(Macr)<sub>3</sub>: 34,78/34,92, 3,63/3,63, 38,41/38,79. В итоге метакрилат Tb(III) получен в виде мелких кристаллов, растворимых в воде и полярных органических растворителях.

Спектры люминесценции при температуре 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1, источником возбуждения служила лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6 ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм).

Для рентгеноструктурного исследования использовали изометричную часть прозрачного бесцветного монокристалла игольчатой формы. Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам [9]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [10]. Положения атомов

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

Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента и детали уточнения структуры I

Параметр	Значение
Формула	$C_{12}H_{15}TbO_6$
Молекулярная масса	413,15
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	$MoK_{\alpha}$ (0,71073)
Пространственная группа	$Cmc2_1$
$a, b, c$ , Å	14,791(1), 12,9306(8), 7,6869(5)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,867
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4,827
$F(000)$	796
Размер кристалла, мм	0,24 × 0,21 × 0,20
Область сбора данных по $\theta$ , град.	3,15—32,54
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 22, -19 \leq k \leq 19, -11 \leq l \leq 11$
Измерено отражений	9117
Независимых отражений	2652 ( $R_{\text{int}} = 0,0418$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2288
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Переменных уточнения	100
$S$	0,958
$R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0269, wR2 = 0,0593$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0342, wR2 = 0,0610$
Коэффициент экстинкции	0,0000(2)
Остаточная эл. пл. min/max), е/Å <sup>3</sup>	-0,562/1,691

водорода хотя и выявились на заключительных синтезах электронной плотности, однако не определили принципиальной новизны и для дальнейшей работы использовались расчетные и уточненные по модели "наездника".

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

Основные длины связей и валентные углы в структуре  $Tb(MacF)_3$ 

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Угол	$\phi$ , град.	Угол	$\phi$ , град.
Tb—O(4)	2,299(4)	Tb—O(2)	2,360(3)	O(4)—Tb—O(1) <sup>1</sup>	77,0(1)	O(3)—Tb—O(2)	78,4(1)
Tb—O(3)	2,302(4)	Tb—O(2) <sup>3</sup>	2,360(3)	O(3)—Tb—O(1) <sup>1</sup>	77,7(1)	O(3)—Tb—O(2) <sup>3</sup>	78,4(1)
Tb—O(1) <sup>1</sup>	2,342(4)	Tb—O(1)	2,642(5)	O(4)—Tb—O(1) <sup>2</sup>	77,0(1)	O(2)—Tb—O(1)	51,4(1)
Tb—O(1) <sup>2</sup>	2,342(4)	Tb—O(1) <sup>3</sup>	2,642(5)	O(3)—Tb—O(1) <sup>2</sup>	77,7(1)	O(4)—Tb—O(1) <sup>3</sup>	75,3(1)
		Tb—Tb <sup>1</sup>	4,0107(3)	O(1) <sup>1</sup> —Tb—O(1) <sup>2</sup>	77,0(2)	O(2) <sup>3</sup> —Tb—O(1) <sup>3</sup>	51,4(1)
						O(1)—Tb—O(1) <sup>3</sup>	67,0(2)

Примечание. Симметричные преобразования: <sup>1</sup>  $-x+2, -y+2, z+1/2$ ; <sup>2</sup>  $x, -y+2, z+1/2$ ; <sup>3</sup>  $-x+2, y, z$ ; <sup>4</sup>  $-x+2, -y+2, z-1/2$ .

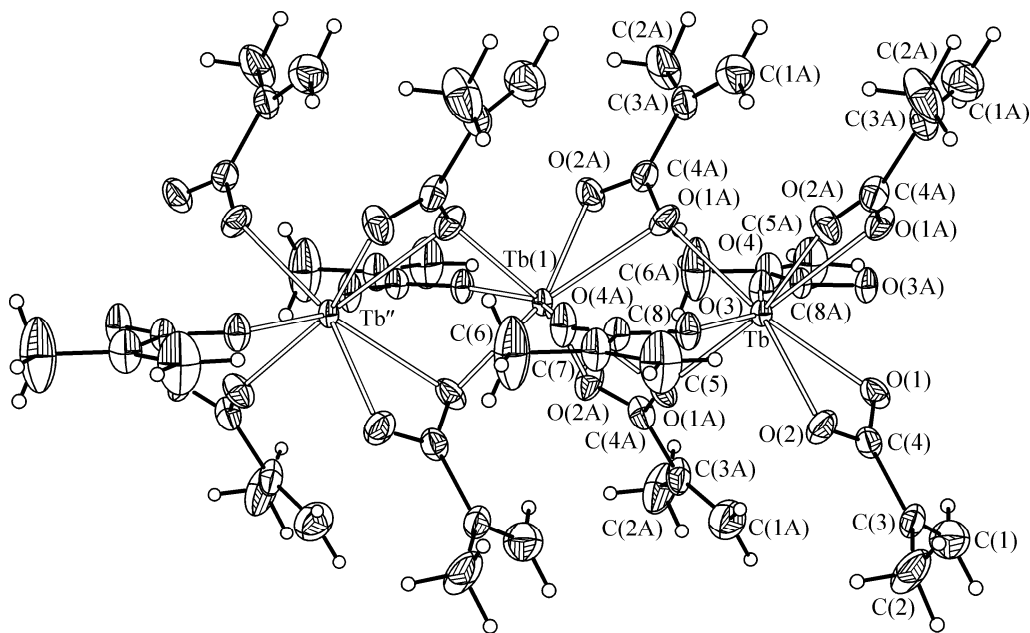


Рис. 1. Фрагмент структуры полимерной цепи метакрилата тербия

CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 714680, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)

**Результаты и их обсуждение.** Атомная структура кристаллов метакрилата тербия представлена бесконечными цепями из молекул  $C_{12}H_{15}TbO_6$  в направлении кристаллографической оси  $c$ . В трехмерный каркас бесконечные цепи шахматным порядком связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Координационный полиэдр тербия представлен двухшапчной тригональной призмой состава  $[TeO_8]$  (КЧ 8) из атомов кислорода в ее вершинах от метакрилат-ионов. Шесть таких ионов (от двух кристаллографически независимых) вокруг атомов тербия образуют бесконечную цепочку связанных по общим ребрам искаженных двухшапчных тригональных призм. Метакрилат-ионы, координированные атомами европия, выполняют разные структурные функции: один из кислотных остатков — бидентатно-мостиковый лиганд, а два других выполняют тридентатно-мостиково-циклическую функцию (рис. 1). Расстояние Tb—Tb в цепи равно 4,011(3) Å. Ближайшие расстояния Tb—Tb до четверки соседних цепей метакрилата тербия составляют 9,823 Å.

Для иона  $Tb^{3+}$  ( $4f^8$ -конфигурация) спектроскопические свойства в основном определяются переходами  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ . При облучении ультрафиолетовым светом у метакрилата  $Tb^{3+}$  наблюдается зеленая люминесценция ( $\lambda_{\text{макс}} = 545$  нм). Спектр люминесценции  $Tb(\text{Маср})_3$  по характеру расщепления полос и интенсивностей переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  существенно не отличается от спектров люминесценции известных моноядерных соединений (рис. 2). Исследуемый метакрилат тербия обладает относительно низкой интенсивностью люминесценции. Исследование атомной структуры соединения показало, что этому способствуют два

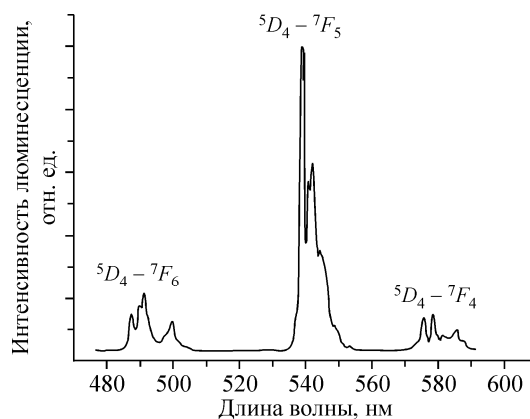


Рис. 2. Спектры люминесценции метакрилата тербия(III) при 77 К

фактора. С одной стороны, спектры возбуждения люминесценции исследуемого метакрилата  $Tb^{3+}$  в области 300—400 нм представляют собой набор узких дискретных линий, соответствующих внутриконтинуальным  $f-f$ -переходам, что свидетельствует об отсутствии переноса энергии возбуждения с уровней кислоты на резонансные уровни металла [ 8 ]. С другой стороны, полимерное строение метакрилата тербия (см. рис. 1) способствует диссипации энергии электронного возбуждения по цепи молекулы.

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. *Dzhardimalieva G.U., Selenova B.S., Pomogailo A.D.* // Тезисы докл.: Nontraditional methods of synthesis: International school-seminar for young scientists 26 March—6 April 1990. Alma-Ata, 1990. – P. 165.
3. *Wu S.Z., Wu Y.F., Zeng F. et al.* // *Macromol. Rapid Com.* – 2006. – **27**. – P. 937.
4. *Zhang Q.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* – 1997. – **35B**. – P. 101.
5. *Yang M., Ling Q., Hiller M. et al.* // *Ibid.* – 2000. – **38A**. – P. 3405
6. *Wang D., Zhang J., Lin Q. et al.* // *J. Mater. Chem.* – 2003. – **13**. – P. 2279.
7. *Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г. и др.* // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 1. – С. 67.
8. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // *Высокомолекулярное соединение*. – 1999. – **41A**, № 10. – С. 1642.
9. *Bruker SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System.* Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1998).
10. *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).