

УДК 548.736:535.537:546.65

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО КОМПЛЕКСА  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$** 

© 2010 Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник\*, П.А. Жихарева, В.Е. Карасев

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 8 июля 2009 г.**С доработки — 10 февраля 2010 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов комплекса  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$  (ГМФА — гексаметилфосфотриамид), обладающего интенсивной триболюминесценцией. Сингония centrosymmetric кристаллов моноклинная:  $a = 13,785(1)$ ,  $b = 19,746(2)$ ,  $c = 14,723(1)$  Å,  $\beta = 102,143(2)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,484$  г/см<sup>3</sup>. Структура кристаллов представлена обособленными комплексами  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{EuN}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_3$ , связанными ван-дер-ваальсовым взаимодействием с хорошо выраженными плоскостями спайности. Координационный полиэдр атома Eu(III) отражает состояние искаженной квадратной антипризмы. Обсуждены возможные причины спектральных различий штарковской структуры фото- и триболюминесценции.

**Ключевые слова:** европий(III), комплексы, структура, люминесценция, триболюминесценция.

Исследование триболюминесценции (ТБЛ) — свечения, возникающего при трении или разрушении кристаллов, актуально как с фундаментальной (поиск путей превращения механической энергии в световую), так и с практической точки зрения в связи с разработкой высокочувствительных оптических сенсоров для применения в различных областях науки и техники, в частности, в автомобиле- и авиастроении [1, 2]. Подобные сенсоры перспективны для мониторинга величины и месторасположения микротрещин в критических объектах (самолеты, автомобили, мосты и т.д.).

В работах [3—5] предлагается несколько механизмов возбуждения ТБЛ: электризация при трении [3], электрический разряд между противоположно заряженными поверхностями разлома кристалла [4], пьезоэлектричество [5]. Некоторые авторы в результате анализа большого количества кристаллических структур утверждают, что ТБЛ могут обладать только нецентросимметричные кристаллы [6, 7]. Однако другими авторами [8, 9] получен ряд centrosymmetric кристаллов комплексов лантаноидов, обладающих ТБЛ. Одним из перспективных классов триболюминофоров являются интенсивно люминесцирующие комплексы лантаноидов [10—12].

Максимальной интенсивностью ТБЛ среди лантанидсодержащих комплексов обладает тетракис-дибензоилметаната европия с морфолином, интенсивность ТБЛ которого примерно в 8 раз выше в сравнении с тетракис-дибензоилметанатом европия с триэтиламмонием [13]. Интенсивная ТБЛ авторами связывается с разупорядочиванием хелатных колец комплекса и нецентросимметричностью кристалла.

Однозначная интерпретация механизма возбуждения Ln(III) при триболюминесценции в настоящее время отсутствует, поэтому исследование взаимосвязи строения и триболюминесцентных свойств комплексных соединений РЗЭ весьма актуально.

---

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

В продолжение наших работ [ 14, 15 ] по исследованию взаимосвязи молекулярного дизайна и триболоминесцентных свойств лантанидсодержащих комплексов в настоящем сообщении изучен аддукт  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$  (**I**), обладающий интенсивной фото- и триболоминесценцией.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексное соединение **I** синтезировано по следующей методике: 4 г кристаллогидрата нитрата европия ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли при 140—150 °С в очищенном ГМФА (20—30 мл). Соотношение исходных  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ГМФА} \approx 1:15$ . После охлаждения раствора добавляли при энергичном перемешивании абсолютированный эфир (7 раз порциями по 40 мл) и сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход продукта составил 90 %. Полученное соединение **I** представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, гигроскопично, хорошо растворимо в воде и спирте, нерастворимо в эфире и бензоле. Содержание С, Н, N, О, Р и Eu определяли методами элементного анализа. Процентное содержание углерода и водорода определяли сжиганием навески комплекса **I** 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 Eu устанавливали весовым методом: прокаливали навеску вещества до постоянного веса окиси РЗЭ. Так, для  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$  или  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{EuN}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_3$  найдено (%): С 24,9, Н 6,2, N 19,2, О 22,2, Р 10,1, Eu 17,4.

Для рентгеноструктурного исследования использовали изометричный хорошо ограниченный прозрачный бесцветный монокристалл. Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker. Сбор экспериментальных данных проведен тремя группами по 906 кадров в каждой при значениях угла  $\varphi$  0, 90 и 180° соответственно,  $\omega$ -сканировании с шагом 0,2° и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены по программам [ 16 ]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех атомов, кроме атомов водорода, по программам [ 17 ]. Положения атомов водорода хотя и выявили на заключительных синтезах электронной плотности, однако не определили принципиальной новизны и для дальнейшей работы использовали 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.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 737633, 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)

Измерение спектров ТБЛ и фотолюминесценции (ФЛ) проведено на спектрометре Dicom-Pro (фирма PCO) с записью на CCD камере с микроканальным усилителем яркости при 300 К. Деструкцию кристалла осуществляли фторопластовой палочкой в кварцевой ампуле перед щелью спектрометра.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомная структура молекулы комплекса представлена на рис. 1. Кристаллы **I** построены из обособленных молекул комплекса  $[\text{Eu}(\text{ГМФА})_3(\text{NO}_3)_3]$ , связанных Ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

В  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3]$  каждый ион европия координирует 9 атомов кислорода — 6 атомов кислорода от трех  $\text{NO}_3$ -групп и трех монодентатных молекул гексаметилфосфотриамида. Вокруг иона европия 9 атомов кислорода образуют девятивершинник, который по критериям

Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента  
и детали уточнения структуры I

Параметр	Значение
Формула	$C_{18}H_{54}EuN_{12}O_{12}P_3$
Молекулярная масса	875,60
Температура, К	296(2)
Длина волны, Å	$MoK_{\alpha}$ (0,71073)
Пространственная группа	$P2_1/n$
$a, b, c$ , Å	13,785(1), 19,746(2), 14,723(1)
$\beta$ , град.	102,143(2)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,484
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,786
$F(000)$	1800
Размер кристалла, мм	0,30×0,24×0,20
Область сбора данных по $\theta$ , град.	1,75—30,04
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 19, -27 \leq k \leq 27, -20 \leq l \leq 20$
Измер. / независ. отражений	41894 / 11414 ( $R_{\text{int}} = 0,0288$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7782
Комплектность по $\theta$ до 30,04°, %	99,5
Поглощение	По индексам огранки кристалла
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Переменных уточнения	434
$S$	1,043
$R$ -фактор по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0288, wR2 = 0,0647$
$R$ -фактор по всем отражениям	$R1 = 0,0470, wR2 = 0,0739$
Коэффициент экстинкции	0,0001(2)
Остаточная эл. пл. min / max, е/Å <sup>3</sup>	-0,397 / 0,627

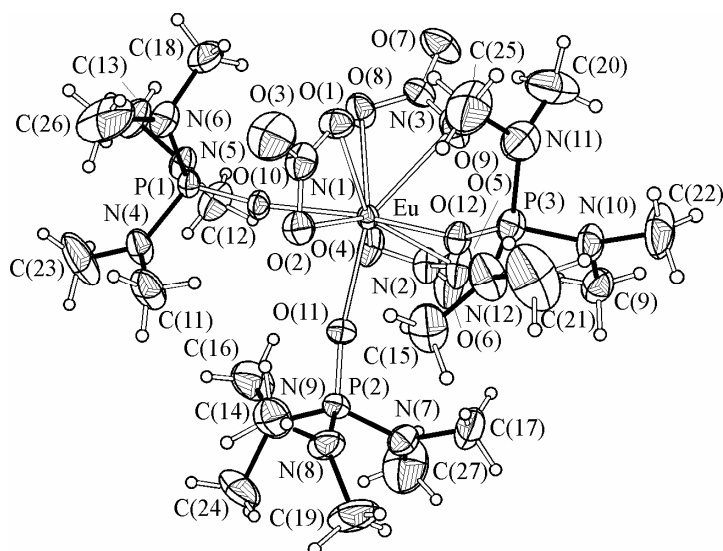


Рис. 1. Молекулярная структура  
комплекса I

Т а б л и ц а 2

## Основные длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Eu—O(10)	2,3091(15)	P(2)—N(8)	1,626(3)	N(5)—C(12)	1,468(4)
Eu—O(12)	2,3313(16)	P(2)—N(9)	1,627(3)	N(10)—C(9)	1,437(4)
Eu—O(11)	2,3319(16)	P(2)—N(7)	1,631(3)	N(10)—C(22)	1,464(4)
Eu—O(1)	2,5103(19)	P(3)—O(12)	1,4868(17)	N(6)—C(26)	1,432(5)
Eu—O(9)	2,518(2)	P(3)—N(12)	1,622(3)	N(6)—C(18)	1,477(5)
Eu—O(5)	2,5211(19)	P(3)—N(10)	1,629(3)	N(4)—C(23)	1,447(4)
Eu—O(4)	2,5214(19)	P(3)—N(11)	1,635(3)	N(4)—C(11)	1,463(4)
Eu—O(8)	2,5282(19)	O(1)—N(1)	1,262(3)	N(8)—C(19)	1,460(4)
Eu—O(2)	2,5428(18)	O(2)—N(1)	1,256(3)	N(8)—C(14)	1,468(4)
Eu—N(2)	2,937(2)	O(5)—N(2)	1,243(3)	N(11)—C(25)	1,446(5)
Eu—N(1)	2,947(2)	O(4)—N(2)	1,238(3)	N(11)—C(20)	1,451(5)
Eu—N(3)	2,959(2)	O(8)—N(3)	1,240(3)	N(7)—C(27)	1,398(5)
P(1)—O(10)	1,4822(16)	O(9)—N(3)	1,233(3)	N(7)—C(17)	1,456(5)
P(1)—N(5)	1,622(2)	O(7)—N(3)	1,215(3)	N(12)—C(15)	1,426(4)
P(1)—N(6)	1,627(3)	O(3)—N(1)	1,217(3)	N(12)—C(21)	1,463(4)
P(1)—N(4)	1,634(2)	O(6)—N(2)	1,212(3)	N(9)—C(16)	1,445(5)
P(2)—O(11)	1,4822(18)	N(5)—C(13)	1,460(4)	N(9)—C(24)	1,466(5)
Угол	φ, град.	Угол	φ, град.	Угол	φ, град.
O(10)—Eu—O(11)	85,17(6)	O(11)—Eu—O(2)	75,19(6)	C(19)—N(8)—P(2)	126,4(3)
O(12)—Eu—O(11)	86,71(6)	O(1)—Eu—O(2)	50,22(6)	C(14)—N(8)—P(2)	118,4(2)
O(10)—Eu—O(1)	84,43(6)	O(10)—P(1)—N(5)	110,75(10)	C(25)—N(11)—P(3)	121,0(3)
O(12)—Eu—O(1)	81,46(7)	O(10)—P(1)—N(6)	112,92(12)	C(20)—N(11)—P(3)	120,1(3)
O(12)—Eu—O(9)	74,94(7)	O(10)—P(1)—N(4)	108,74(11)	C(27)—N(7)—P(2)	125,2(3)
O(1)—Eu—O(9)	77,69(8)	O(11)—P(2)—N(8)	111,07(13)	C(17)—N(7)—P(2)	118,4(2)
O(12)—Eu—O(5)	75,90(6)	O(11)—P(2)—N(9)	109,04(13)	C(15)—N(12)—P(3)	124,4(2)
O(11)—Eu—O(5)	79,23(7)	O(11)—P(2)—N(7)	113,67(12)	C(21)—N(12)—P(3)	122,1(3)
O(9)—Eu—O(5)	71,53(9)	O(12)—P(3)—N(12)	107,87(12)	C(16)—N(9)—P(2)	122,6(2)
O(10)—Eu—O(4)	76,04(6)	O(12)—P(3)—N(10)	108,69(12)	C(24)—N(9)—P(2)	121,7(3)
O(11)—Eu—O(4)	80,68(7)	O(12)—P(3)—N(11)	118,20(13)	O(3)—N(1)—O(2)	121,7(3)
O(9)—Eu—O(4)	89,13(9)	C(13)—N(5)—P(1)	124,0(2)	O(3)—N(1)—O(1)	121,5(3)
O(5)—Eu—O(4)	49,56(6)	C(12)—N(5)—P(1)	119,1(2)	O(2)—N(1)—O(1)	116,8(2)
O(10)—Eu—O(8)	72,67(6)	C(9)—N(10)—P(3)	121,6(2)	O(6)—N(2)—O(4)	121,3(2)
O(1)—Eu—O(8)	74,54(7)	C(22)—N(10)—P(3)	122,9(3)	O(6)—N(2)—O(5)	121,8(3)
O(9)—Eu—O(8)	48,86(7)	C(26)—N(6)—P(1)	124,4(3)	O(4)—N(2)—O(5)	116,9(2)
O(5)—Eu—O(8)	95,81(8)	C(18)—N(6)—P(1)	118,0(2)	O(7)—N(3)—O(9)	122,7(3)
O(4)—Eu—O(8)	73,34(8)	C(23)—N(4)—P(1)	123,6(3)	O(7)—N(3)—O(8)	122,2(3)
O(10)—Eu—O(2)	77,34(6)	C(11)—N(4)—P(1)	119,3(2)	O(9)—N(3)—O(8)	115,1(2)
O(12)—Eu—O(2)	78,14(6)				

[ 18, 19 ] можно отнести к искаженной квадратной антипризме с центрированной квадратной гранью состава [EuO<sub>9</sub>].

Трехмерное построение молекул путем действия элементов симметрии выделяет в пространстве кристалла относительно плотно упакованные слои, параллельные плоскости (001).

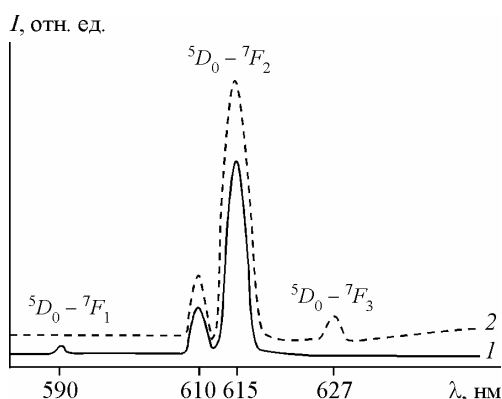


Рис. 2. Спектры ФЛ (1) и ТБЛ (2) комплекса I

Пространство между такими слоями можно рассматривать как плоскости спайности в направлении кристаллографической оси  $c$ , по которым может проходить растрескивание кристаллов в процессе деструкции. При сдвиговой деформации в кристалле вдоль таких плоскостей наиболее вероятно разрушению могут подвергаться молекулы нитрогруппы N(2)O(4)O(5)O(6), как наиболее выходящей из плоскости слоя молекул.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ и ТБЛ соединения I. Как видно из рис. 2, спектры ФЛ и ТБЛ I обусловлены характерной  $f-f$ -люминесценцией Eu(III). Характерной особенностью спектров комплексного соединения I являются спектральные отличия ФЛ и ТБЛ (см. рис. 2). Действительно, в то время как линии ФЛ и ТБЛ, относимые к линиям электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , идентичны, при переходе от ФЛ к ТБЛ исчезает малоинтенсивная линия, относимая к магнитодипольному переходу  ${}^5D_0-{}^7F_1$ , но появляется малоинтенсивная линия, относимая к переходу  ${}^5D_0-{}^7F_3$  Eu(III). Наличие большого Стоксова сдвига (энергетический сдвиг между полосой поглощения и эмиссии) в исследуемом комплексе делает маловероятным проявление эффекта самопоглощения генерируемой ТБЛ [4]. С другой стороны, большая длительность возбужденного состояния комплекса I (400 мкс) делает маловероятным большие изменения фактора Франк-Кондона в процессе высвечивания при растрескивании кристалла [4, 14, 15]. Возможной причиной наблюдаемых спектральных различий ФЛ и ТБЛ в комплексном соединении I может являться изменение локальной симметрии кристаллического поля на границах разломов в процессе деструкции кристалла.

Полученные экспериментальные данные и анализ триболоминесцентных свойств известных [4, 8, 9]  $\beta$ -дикетонатных комплексов РЗЭ показывает, что, по-видимому, на формирование триболоминесцентных свойств влияет как электронное строение соединений, так и геометрический фактор. Предполагалось, что факторами, благоприятствующими возникновению ТБЛ, являются нецентросимметричность кристалла [11] и наличие в координационной сфере лигандов, способствующих поляризации зарядов: в аддуктах — наличие в координационной сфере  $\beta$ -дикетона с акцепторными заместителями (фторированными) и донорных нейтральных молекул; в тетракис- $\beta$ -дикетонатах — наличие противоположно заряженных комплексного аниона и внешнесферного органического катиона, что также способствует поляризации зарядов [12]. Однако, следует подчеркнуть, что исследуемый в настоящей работе кристалл комплекса I является центросимметричным.

С другой стороны, наличие в координационной сфере соединения I трех нитрато-групп и трех молекул ГМФА, обладающих высокими донорными свойствами ( $D_N = 38,8$ ) [20], способствует эффективной поляризации зарядов и может являться фактором благоприятствующим возникновению ТБЛ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sage I., Bourhil G. // J. Mater. Chem. – 2001. – **11**, N 2. – P. 231 – 245.
2. Sage I., Lloyd P., Bourhill G. // Mater. World. – 2000. – **8**, N 3. – P. 23 – 24.
3. Chandra B.P., Khan M.S., Ansari M.H. // Cryst. Res. Technol. – 1998. – **33**, N 2. – P. 291 – 302.
4. Duignan J.P., Oswald I.D.H., Sage I.C. et al. // J. Lumin. – 2002. – **97**, N 1. – P. 115 – 126.
5. Chakravarty A., Philipson T.E. // J. Phys. D. — Appl. Phys. – 2004. – **37**, N 15. – P. 2175 – 2180.
6. Chandra B.P., Zink J.I. // J. Phys. Chem. Solids. – 1981. – **42**, N 6. – P. 529 – 532.
7. Cotton F.A., Huang P. // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – **346**. – P. 223 – 226.
8. Sweeting L.M., Rheingold A.L., Gingerich J.M. et al. // Chem. Mater. – 1997. – **9**, N 5. – P. 1103 – 1115.
9. Rheingold A.L., King W. // Inorg. Chem. – 1989. – **28** (9). – P. 1715–1719.
10. Sun L.M., Zhang H.J., Fu L.S. et al. // J. Rare Earth. – 2004. – **22**, N 1. – P. 126 – 128.

11. Zheng Z.P., Wang J.F., Liu H. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C — Cryst. Struct. Commun. — 2002. — **58**, N 1. — P. M50 — M52.
12. Chen X.F., Zhu X.H., Xu Y.H. et al. // J. Mater. Chem. — 1999. — **9**, N 11. — P. 2919 — 2922.
13. Zeng X.-R., Xiong R.-G., You X.-Z. et al. // Inorg. Chem. Commun. — 2000. — **3**. — С. 341 — 344.
14. Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 3. — С. 585 — 589.
15. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Жихарева П.А. и др. // Журн. неорганич. химии. — 2006. — **51**, № 5. — С. 804 — 809.
16. Bruker (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
17. 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.
18. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. // Журн. структур. химии. — 1972. — **13**, № 2. — С. 266 — 276.
19. Киперт Д. Неорганическая стереохимия / Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.
20. Аноганикум. Т. 1. / Под ред. Л. Кольдиц. — М.: Мир, 1984.