

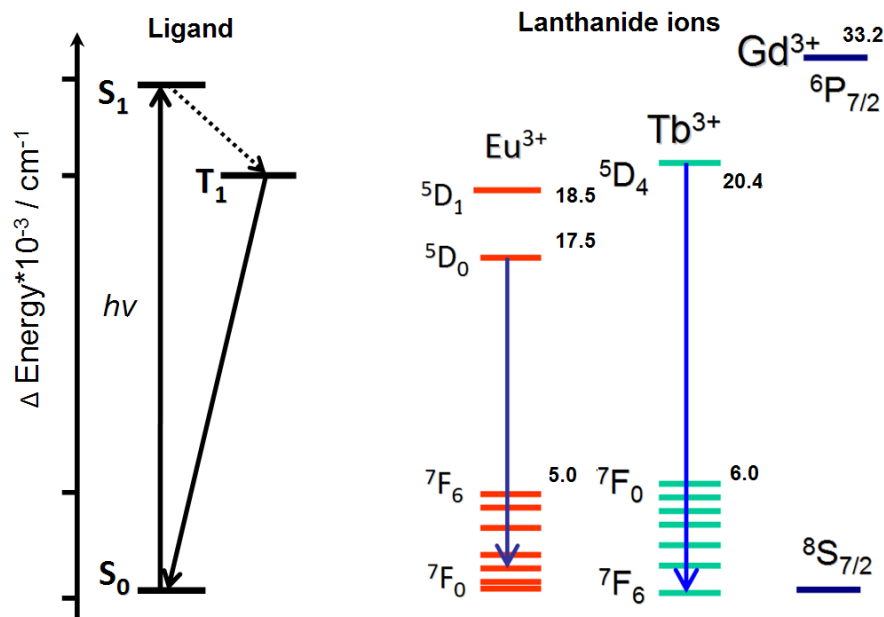
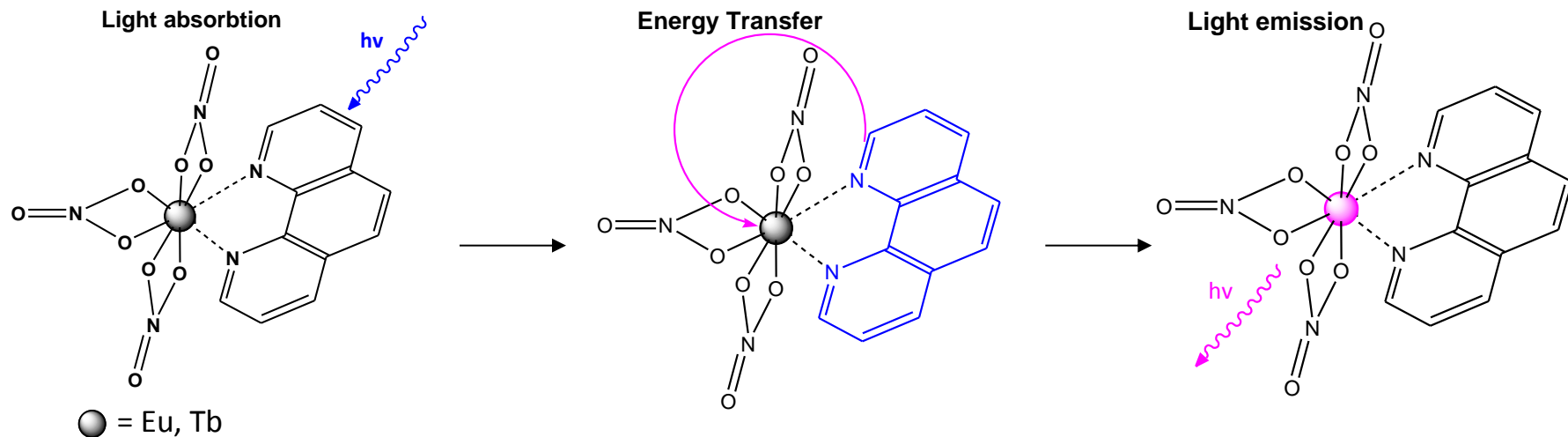
**Внутрилигандный перенос
электрона как причина слабой
люминесценции $\text{Eu}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$
and $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$**

Купряков Аркадий

ИХКиГ им. В.В. Воеводского
3 курс аспирантуры ИК СО РАН
Лаборатория фотохимии ИХКГ СО
РАН

Научный руководитель:
проф., д.х.н. Плюснин В.Ф.

“Эффект антенны”



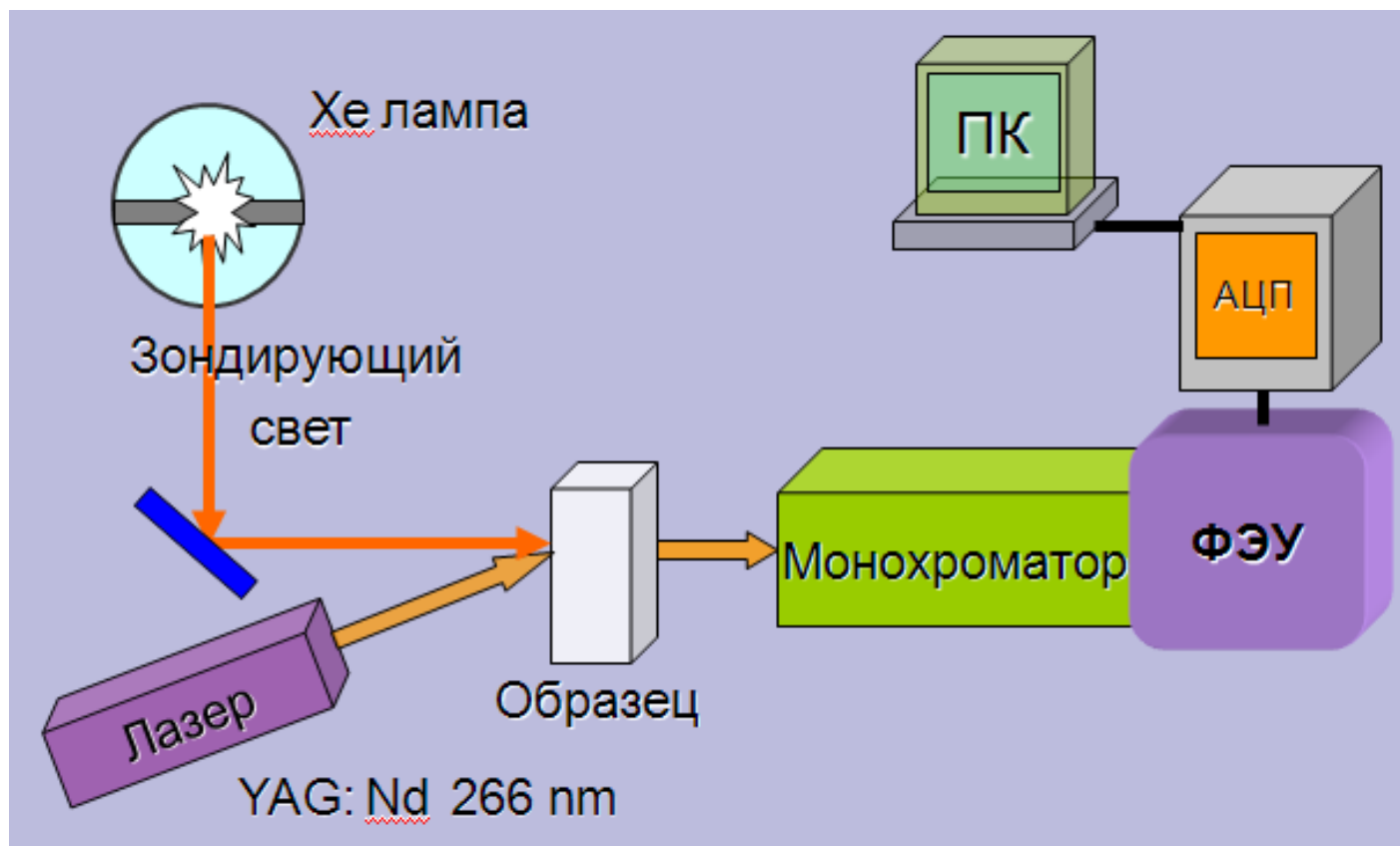
Условия эффективной передачи энергии:

- 1) $E(T_1) > E(\text{терма } Ln^{3+})$;
- 2) Перекрывание спектров поглощения Ln^{3+} и испускания лиганда .

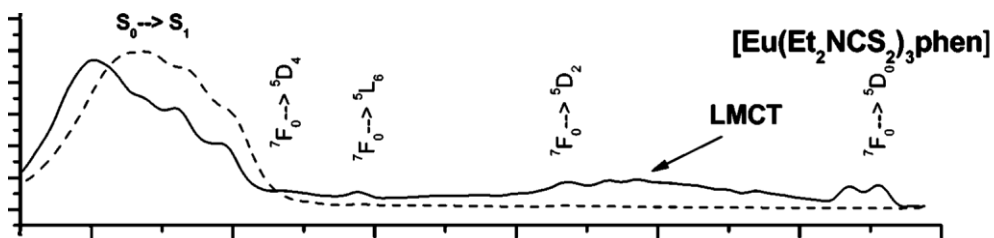
Возможна обратная передача энергии, если $E(T_1) - E(\text{терма } Ln^{3+}) < 2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$

Лазерный импульсный фотолиз

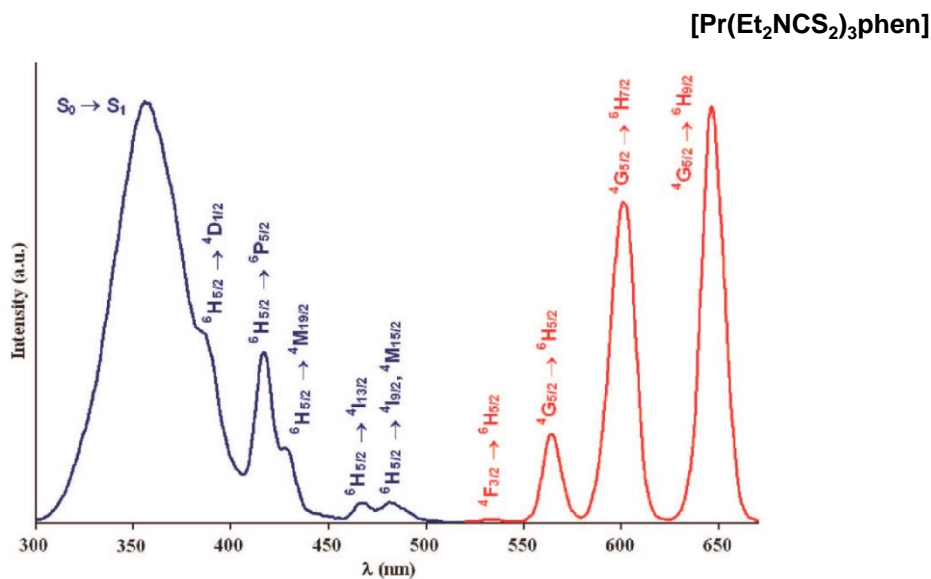
- 1) Время жизни в растворе органических молекул в триплетном состоянии (без O_2) порядка десятков микросекунд
- 2) Поглощение в видимой области (Т-Т поглощение)



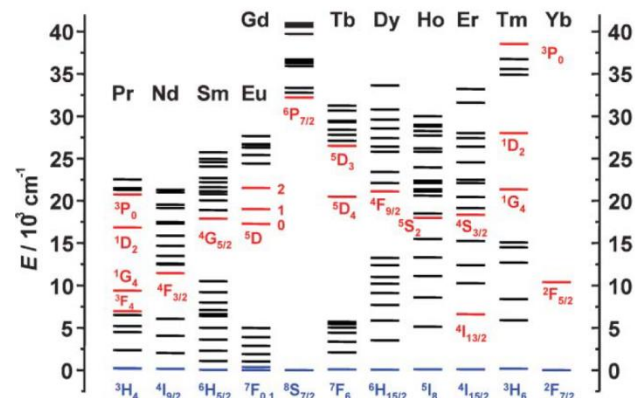
Литературные данные



W.M. Faustino and all. Photoluminescence of Europium (III) Dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, V.110, P. 2510-2516.



M. D. Regulacio and all. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). *Inorg. Chem.*, 2008, V.47, I.7, P.1512-1523.

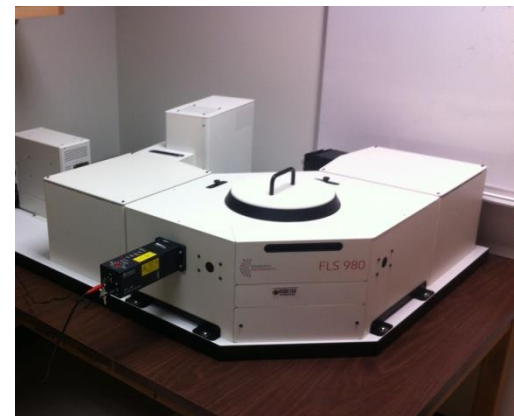
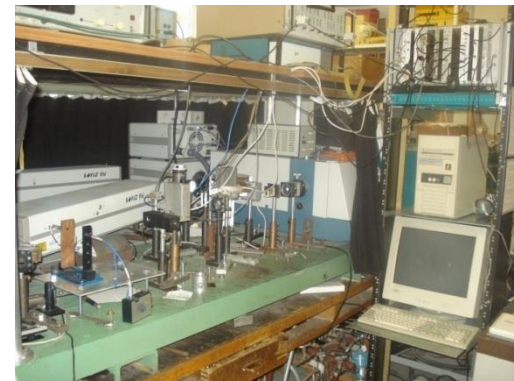


Задачи

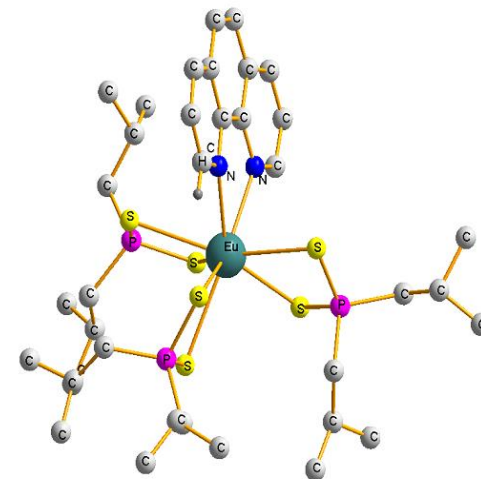
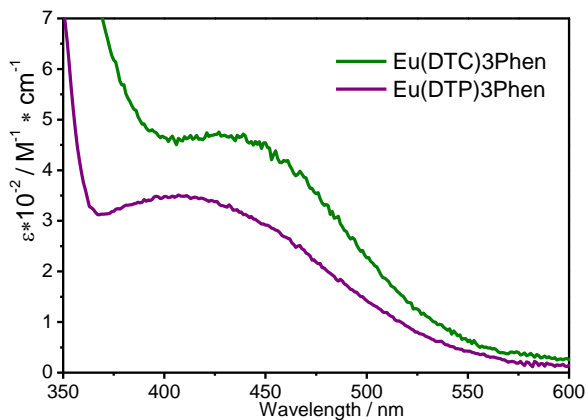
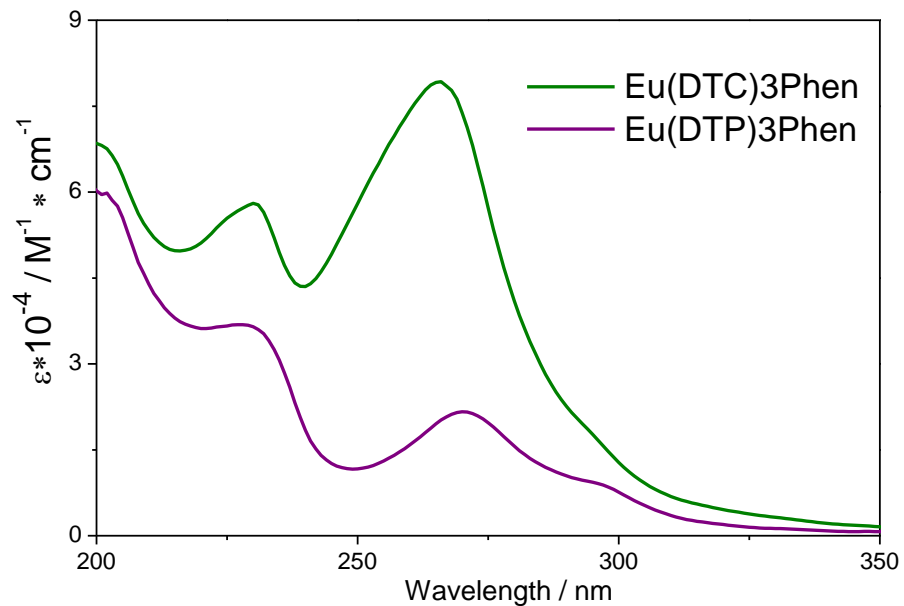
- Исследование фотофизических процессов в билигандных (тиолат - фенантролин) комплексах $\text{Eu}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$
- Сравнить фотофизические процессы в комплексе Eu^{3+} в отсутствии и присутствии тиолата, определив влияние тиолата на процесс переноса энергии в системе $\text{Eu}^{3+} - \text{Phen}$

Методы

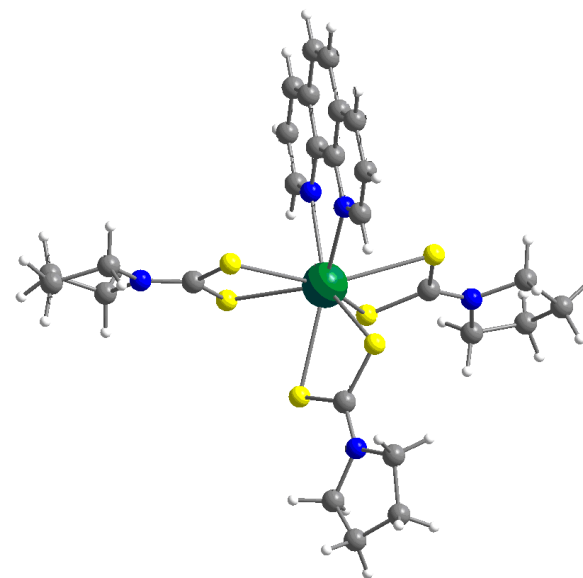
- Оптическая спектроскопия (Agilent 8453)
- Лазерный импульсный фотолиз
Лазер YAG:Nd³⁺ (266 нм; энергия 5-30 мДж)
- Люминесцентная спектроскопия
FLSP920 спектрофлюориметр
("Edinburg Instrument")



Спектры поглощения комплексов в CH_3CN

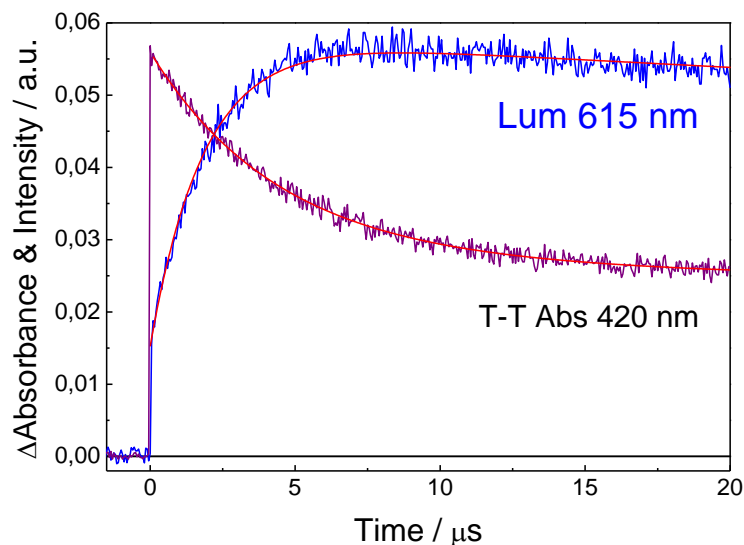
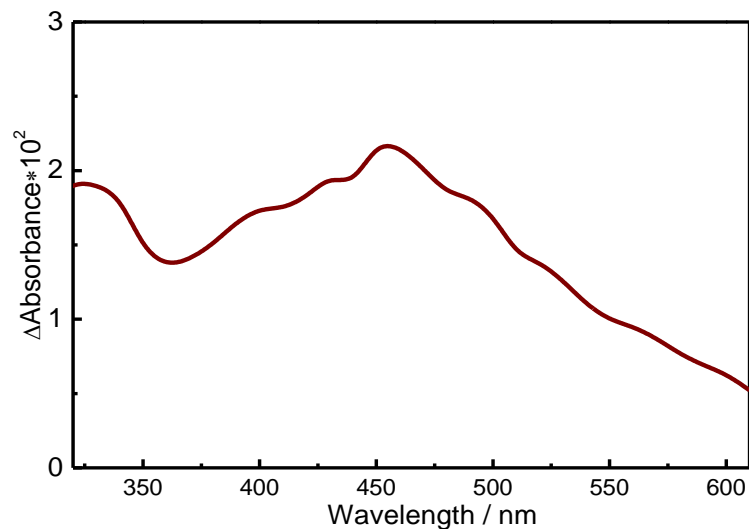


$\text{Eu}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$

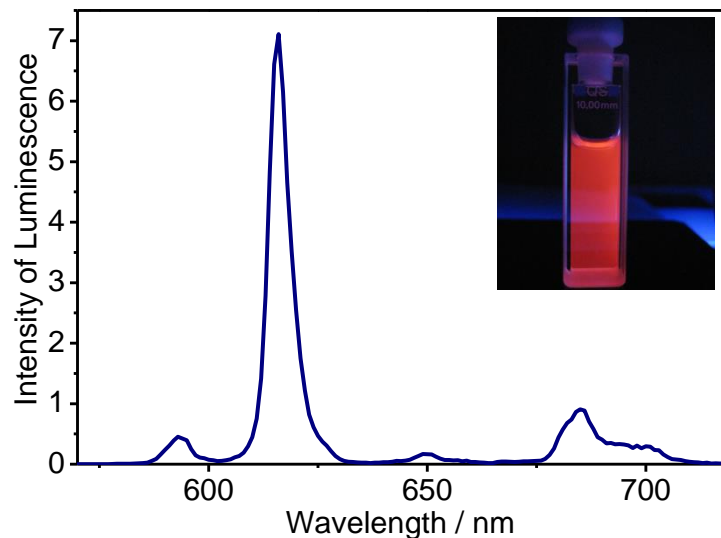


$\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$

Спектр Т-Т поглощения Phen в $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$

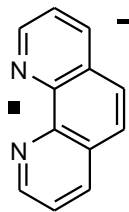
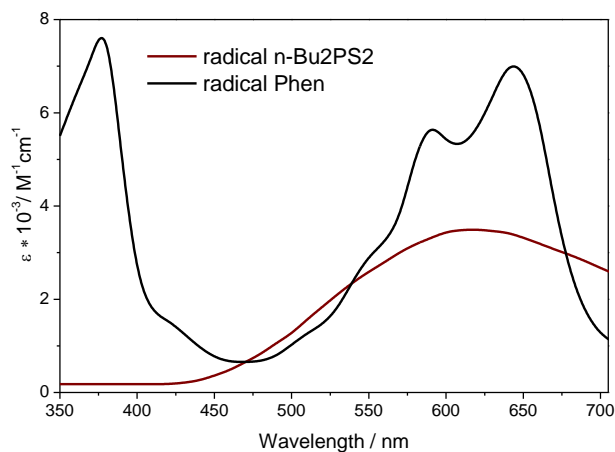
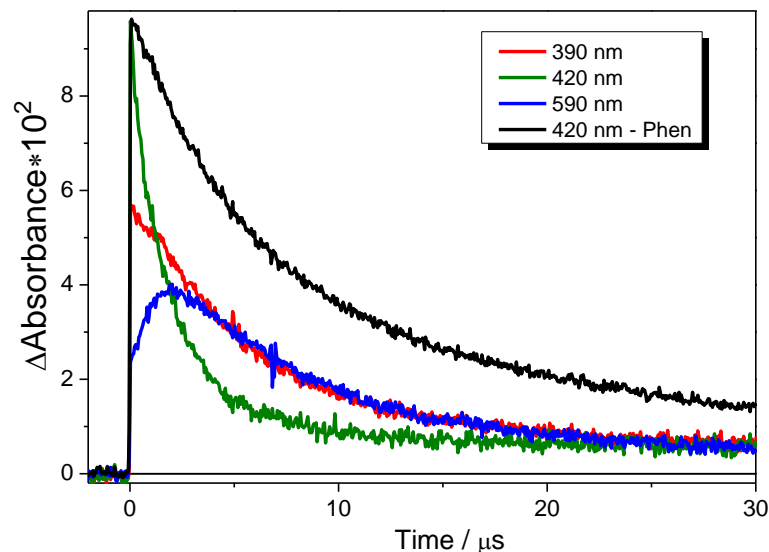
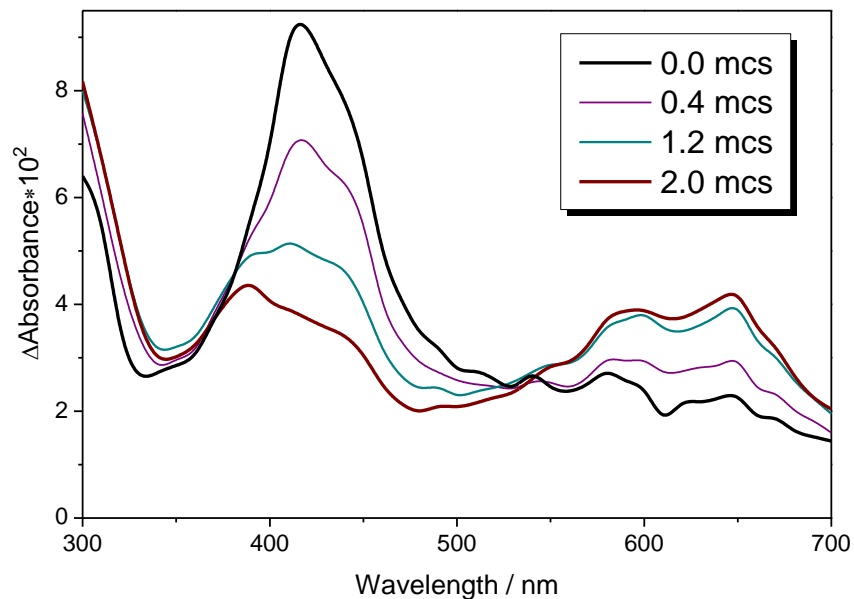


Спектр люминесценции Eu^{3+} в $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$

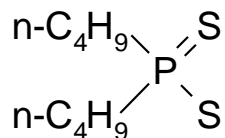


1. Зарегистрирован спектр поглощения Phen в триплетном состоянии $((\text{Phen})^T)$.
2. Eu^{3+} люминесцирует с $\phi=38.2\%$.

Спектры и кинетики промежуточного поглощения Phen с $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ в CH_3CN

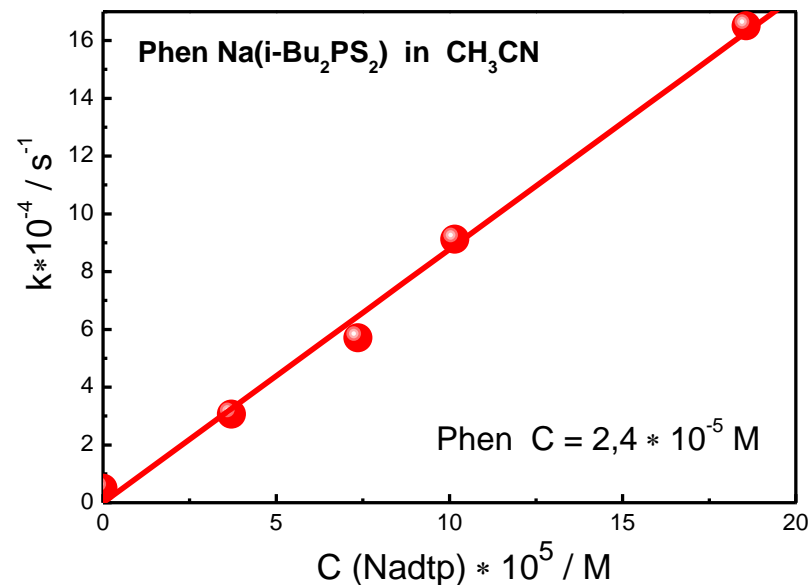
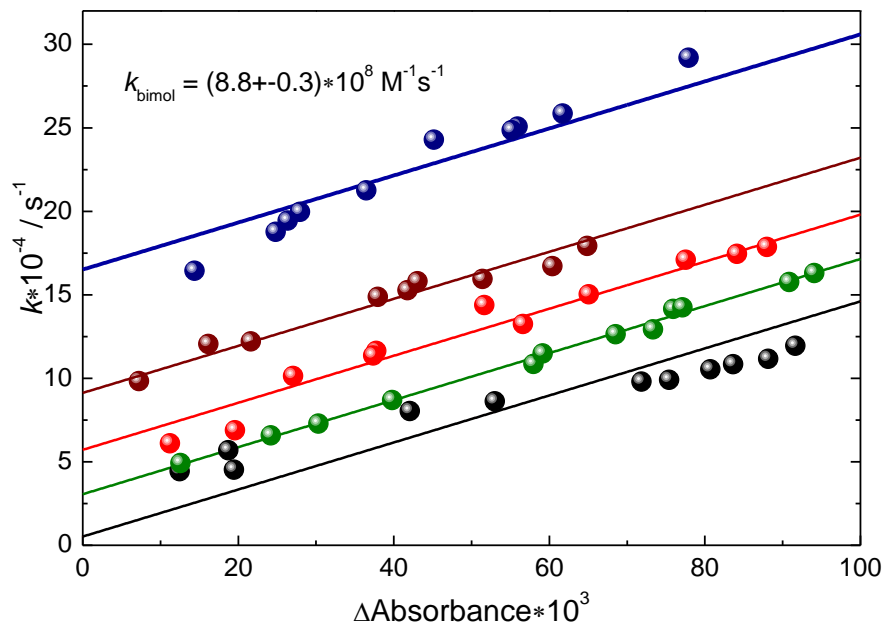


Спектр анион-радикала Phen в матрице MTHF при 77 K. J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 6869-6876.

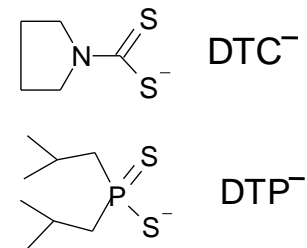


Спектр радикала $n\text{-Bu}_2\text{PS}_2$ в CH_3CN при 298 K.

Определение константы переноса электрона с DTP⁻ и DTC⁻ на Phen^T



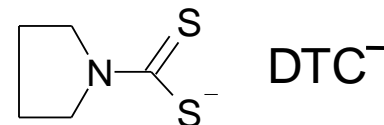
| | |
|-------------------------|---|
| Phen + DTC ⁻ | $(3,6 \pm 0,3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ |
| Phen + DTP ⁻ | $(8,8 \pm 0,3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ |



$$k_{\text{obs}} = k_1 + \frac{2k_2}{\epsilon l} \times \Delta A + k_{\text{bimol}} \times C$$

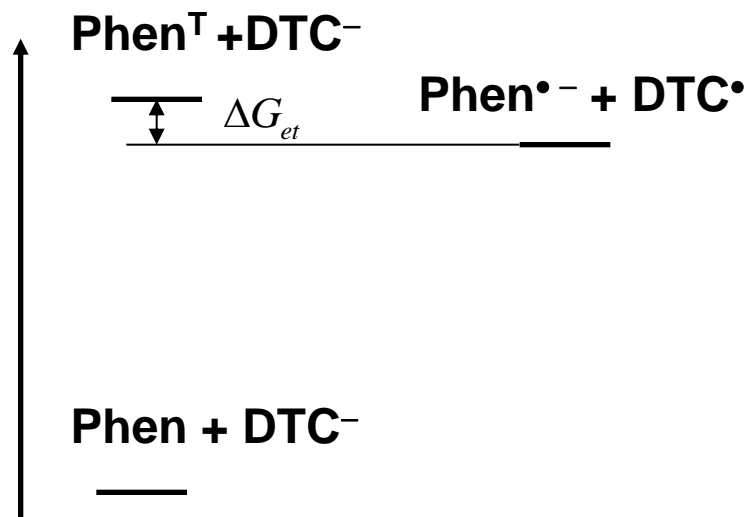
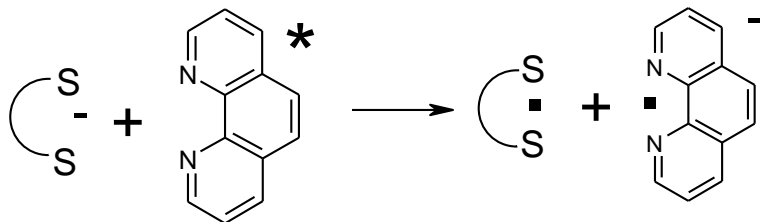
Оценка возможности протекания реакции переноса электрона между Phen и DTC⁻

$$\Delta G_{et} = e(E_{ox}^0 - E_{red}^0) - E_T$$

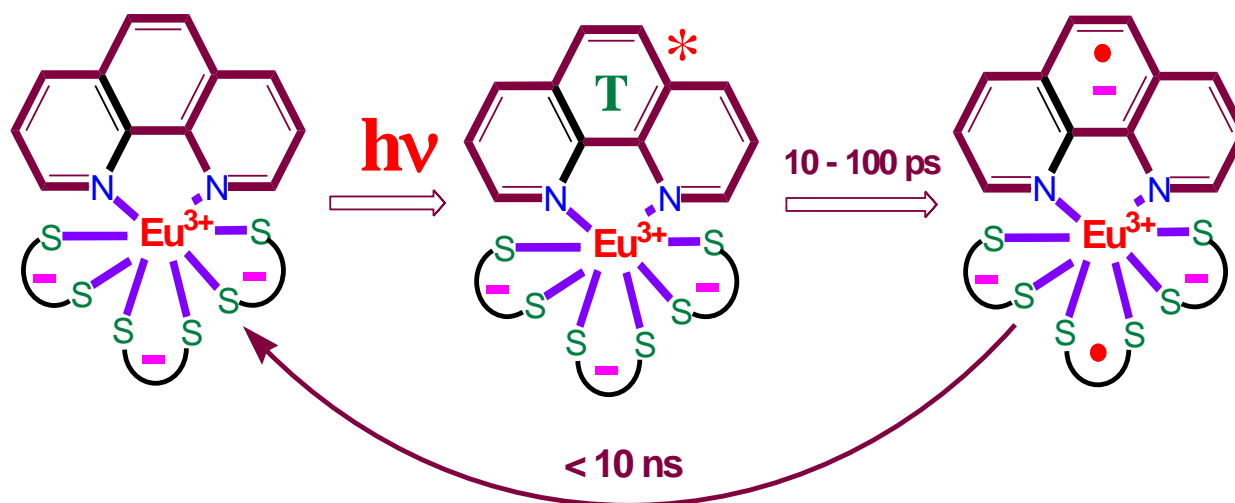


| $E_{ox}^0(DTC^-)$ | $E_{red}^0(Phen)$ | E_T | ΔG_{et} |
|-------------------|-------------------|---------|-----------------|
| 0.30 V (SHE) | -1.94 V (SHE) | 2.34 eV | -0.1 eV |

$\Delta G_{et} < 0$ - перенос электрона
ВОЗМОЖЕН



Предполагаемый механизм исчезновения возбужденного Phen в $\text{Eu}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$



*Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ complexes // Journal of Luminescence - 2016 - Vol. 176. - P. 130-135

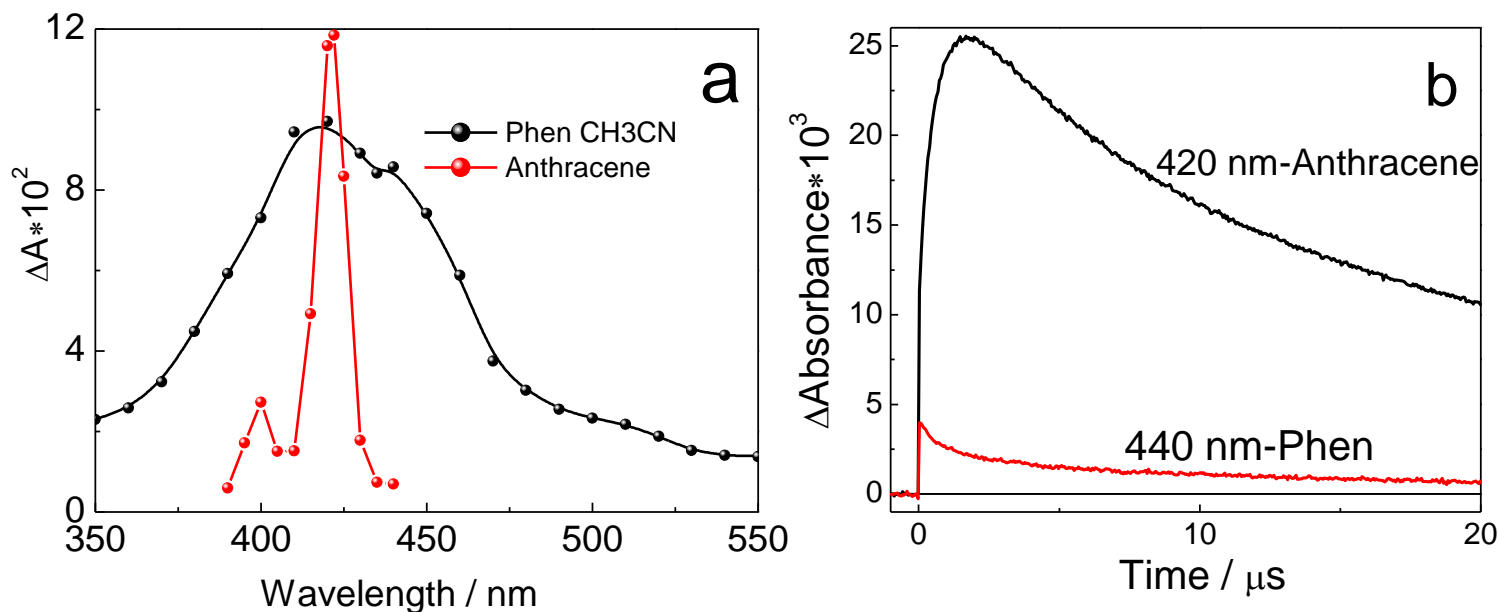
Выводы

- На основе полученных кинетических данных был предложен механизм фотофизических превращений в комплексах $\text{Eu}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$.
- Показано, что фотофизика комплексов связана с переносом электрона с тиолата на молекулу фенантролина.
- Предположено, что за очень короткое время внутри комплекса происходит обратная рекомбинация координированных радикалов.



Спасибо за внимание

Energy transfer from Phen in triplet state to Anthracene



| Compound | Energy of triplet state | ϵ_T (420 nm) | ϕ_T |
|------------|-------------------------|--------------------------------|-------------|
| Anthracene | 1.84 eV | 45500 (420 nm) | 0.58 |
| Phen | 2.34 eV | 5900\pm200 | 0.76 |