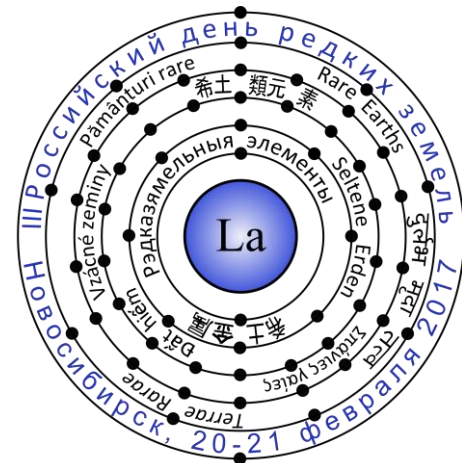




**Физический институт им. П.Н.
Лебедева РАН
Отдел люминесценции им. С.И.
Вавилова**



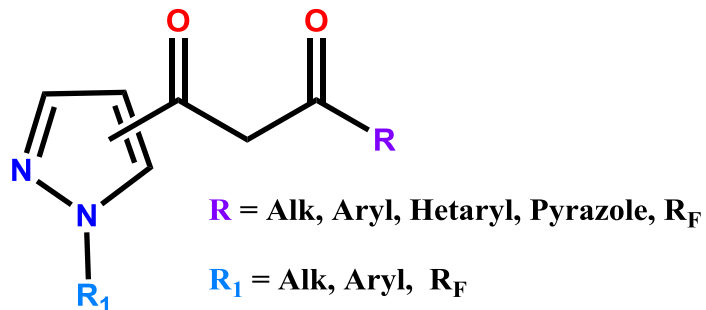
**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
АЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ 1,3-ДИКЕТОНАМИ**

Тайдаков И.В., Варакина Е.А., Дацкевич Н.П., Витухновский А.Г.

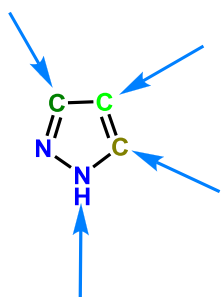
Всероссийская конференция « III Российский день редких земель »

Новосибирск, 20-21 февраля 2017

Новые лиганды – пиразолзамещенные 1,3-дикетоны



Почему пиразол?



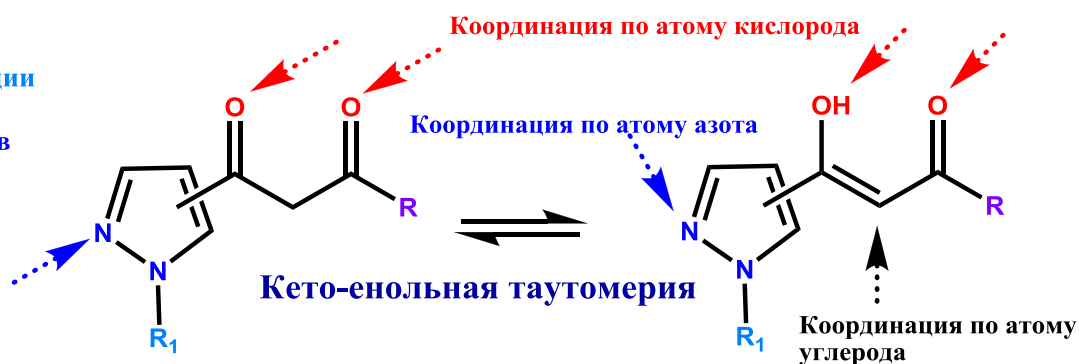
Возможные центры химической модификации

Различная реакционная способность атомов углерода

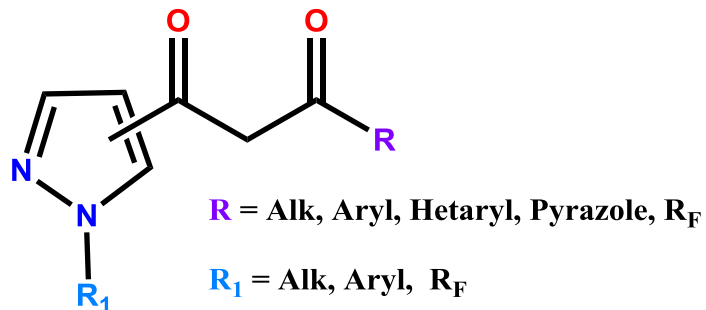
Контроль геометрии молекулы

Электронно-акцепторный гетероцикл - может улучшать люминесцентные свойства

Различные координационные центры

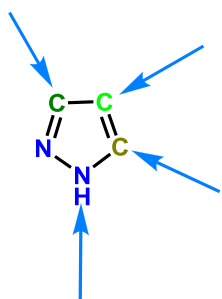


Новые лиганды – пиразолзамещенные 1,3-дикетоны



Почему пиразол?

Различные координационные центры

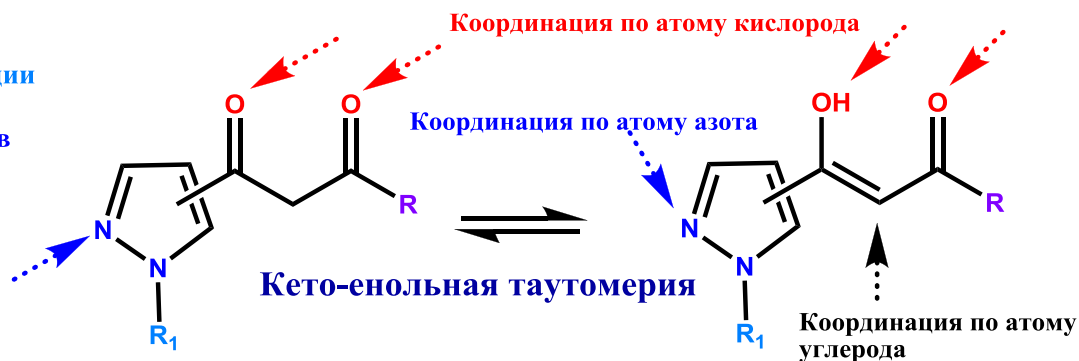


Возможные центры химической модификации

Различная реакционная способность атомов углерода

Контроль геометрии молекулы

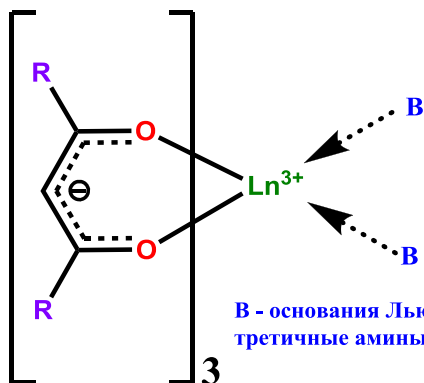
Электронно-акцепторный гетероцикл - может улучшать люминесцентные свойства



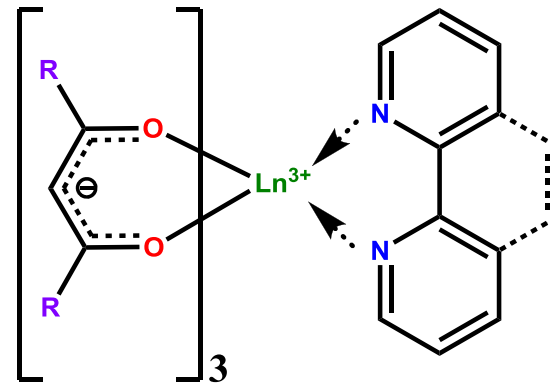
Пиразол – почти также неисчерпаем, как и атом....

Синтез комплексных соединений РЗЭ

Типы комплексов и методы их синтеза

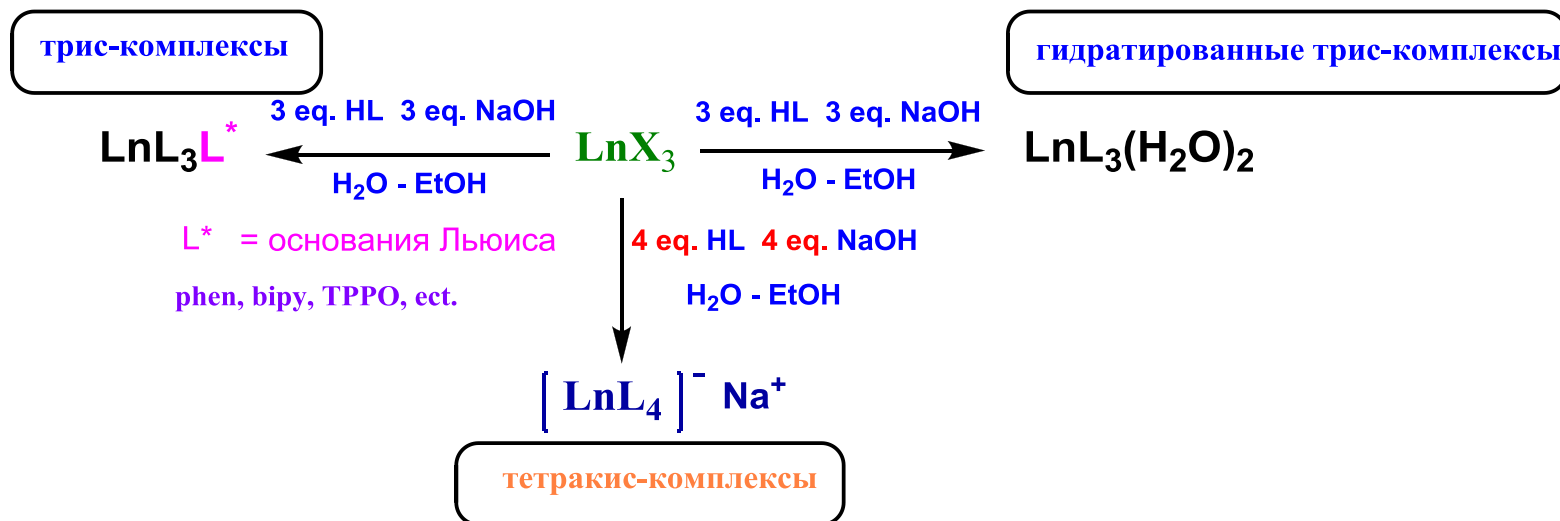


B - основания Льюиса (H_2O , ROH , третичные амины, R_3PO , др.)



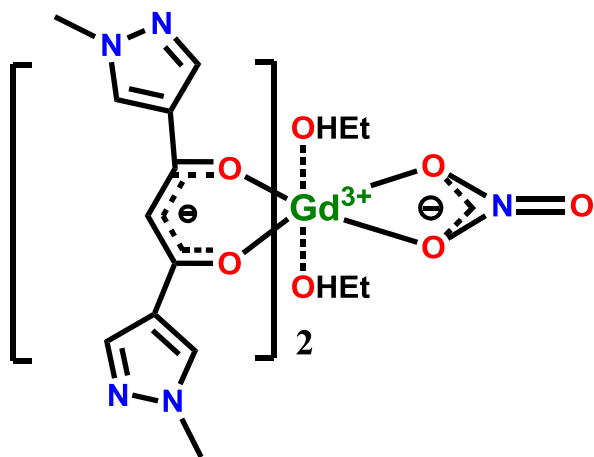
Координационное число 8, Y^{3+} и Ln^{3+}

Нейтральные трис-комплексы

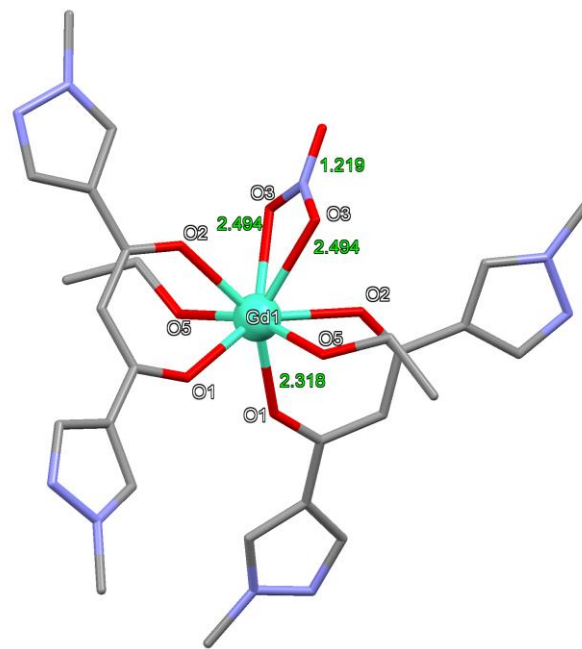


Синтез комплексных соединений РЗЭ

Влияние анионов на структуру продукта



Структура продукта



Молекулярная структура комплекса

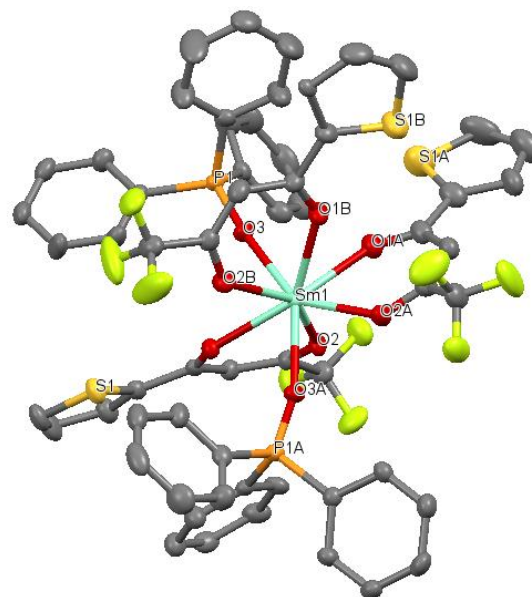
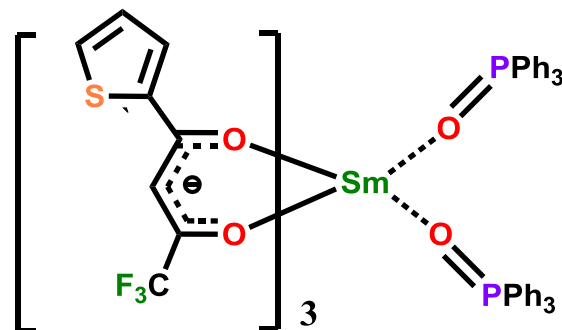
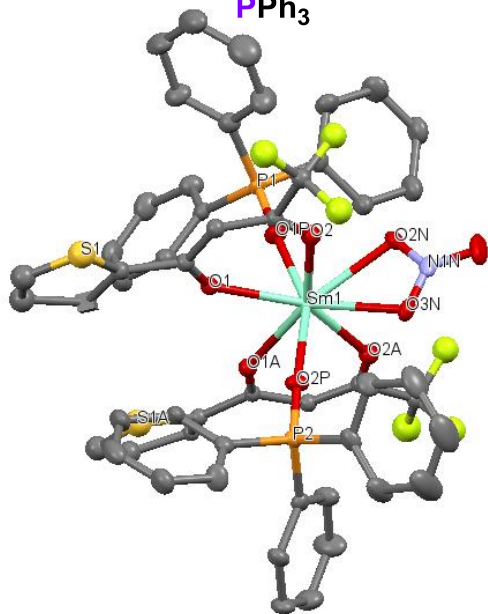
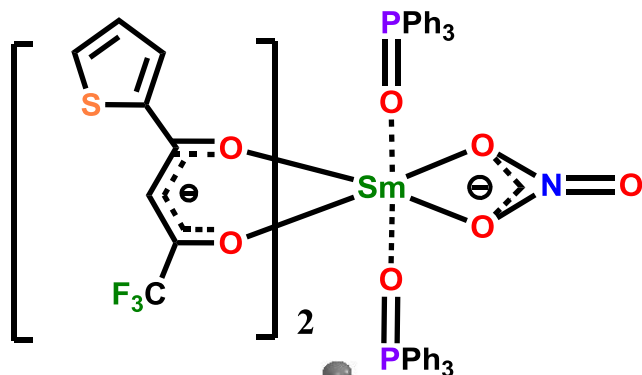
Cl⁻, TfO⁻ - более подходящие анионы

Синтез комплексных соединений РЗЭ

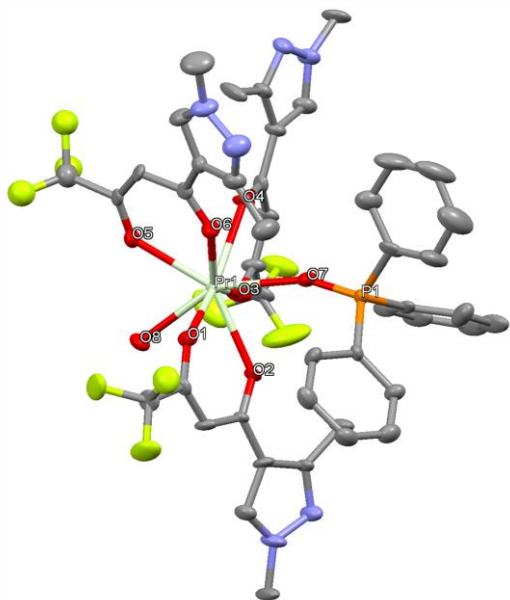
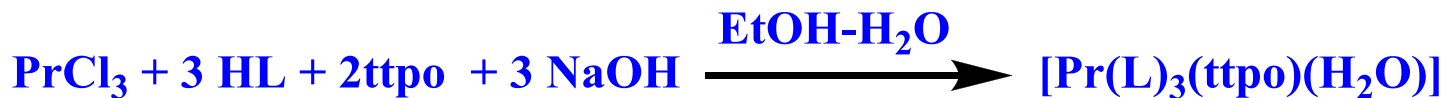
Влияние анионов на структуру продукта



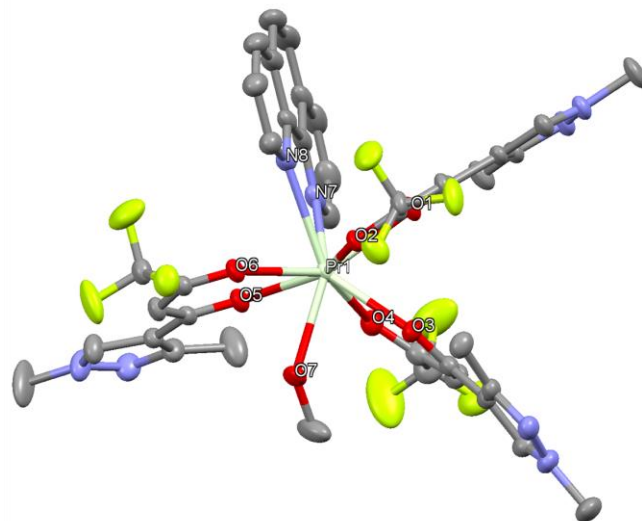
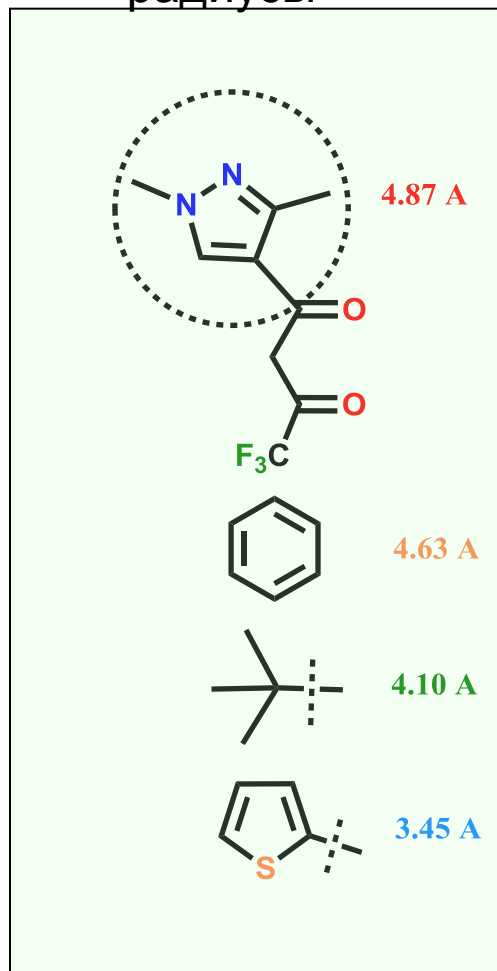
Структура продуктов



Влияние стерических факторов на структуру комплексов



Средние эффективные
радиусы



[Pr(L)₃(ttpo)(H₂O)]*iPrOH

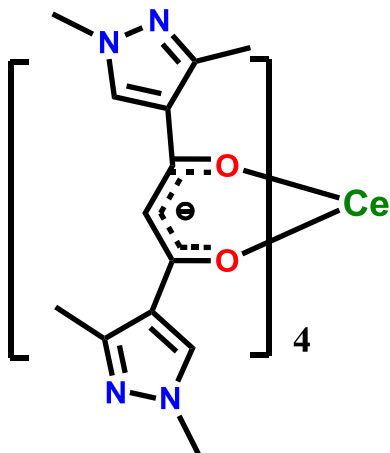
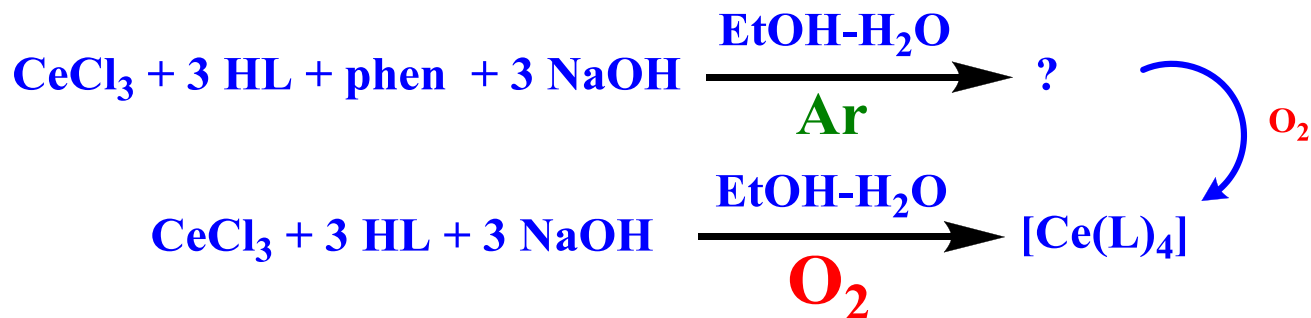
Pr-O (дикетонные фрагменты) 2.455 Å
Pr-O(7) 2.396 Å, Pr-Ow(8) 1.486 Å
КЧ = 8, стерически перегружен

Вторая молекула **ttpo** не
включается в структуру даже
при 10-и кратном избытке лиганда
и 20 ч кипячении

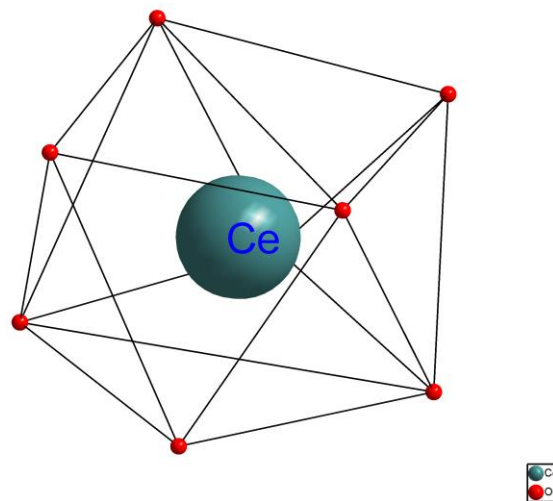
[Pr(L)₃(phen)(MeOH)]*4MeOH

Pr-O (дикетонные фрагменты) 2.456 Å Pr-O(7) 2.546 Å,
Pr-N(7) 2.718 Å, Pr-N(8) 2.721 Å
КЧ = 9, обычно КЧ = 8 либо возникают димеры.

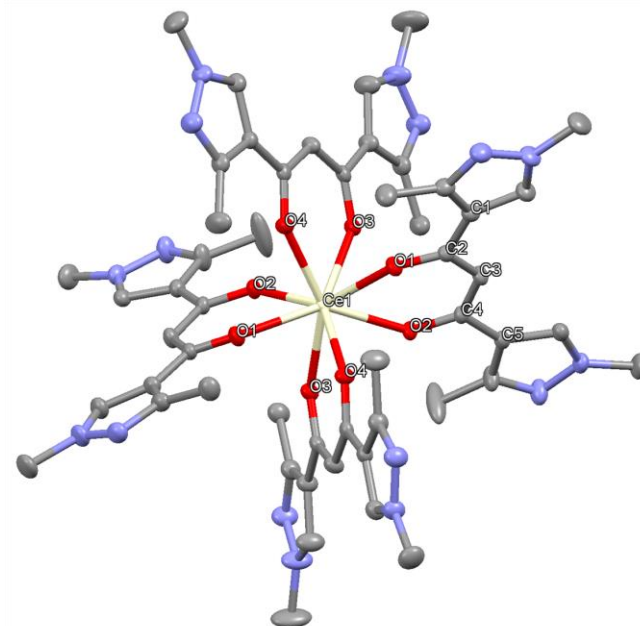
Синтез комплексных соединений РЗЭ



Структура продукта



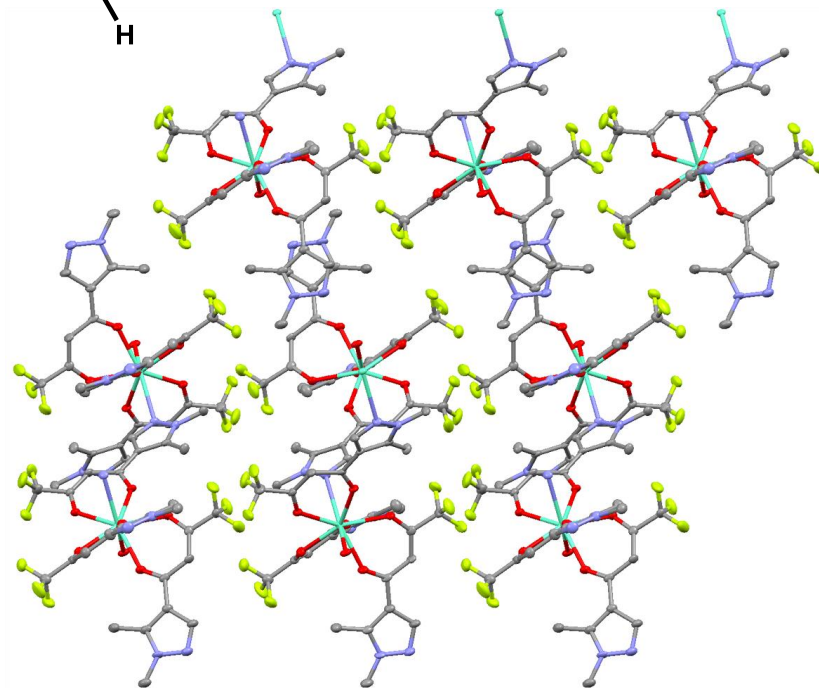
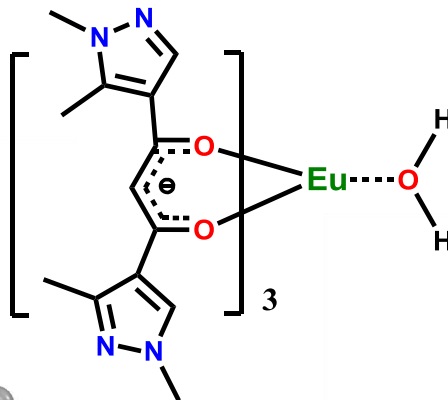
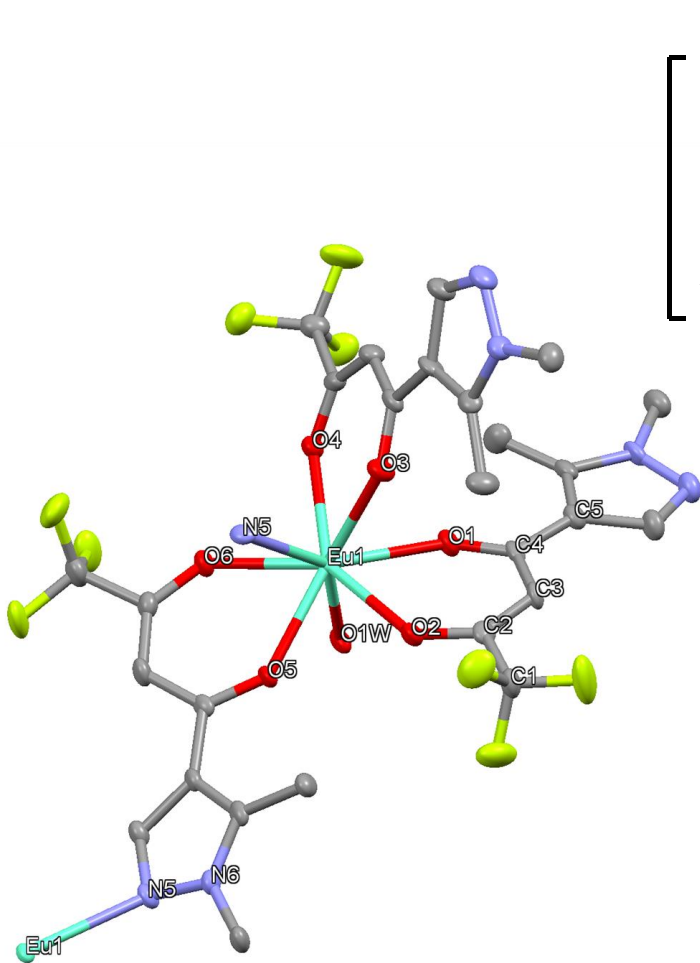
Координационный полиэдр –
Искаженная тетрагональная антипризма



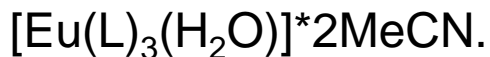
Молекулярная структура сольвата
[Ce(L¹)₄]⁺·EtOH.
Молекулы растворителя не показаны,
тепловые эллипсоиды приведены с
50 % вероятностью.

Синтез комплексных соединений РЗЭ

Одновременная координация по О- и N-атомам лиганда



Фрагмент упаковки вид по оси b

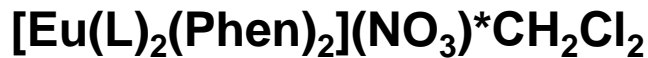
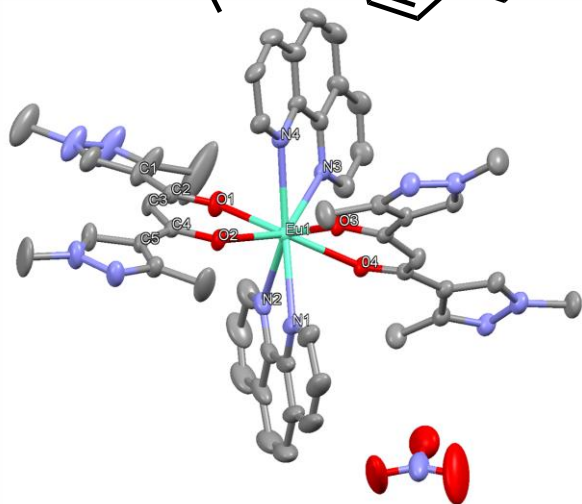
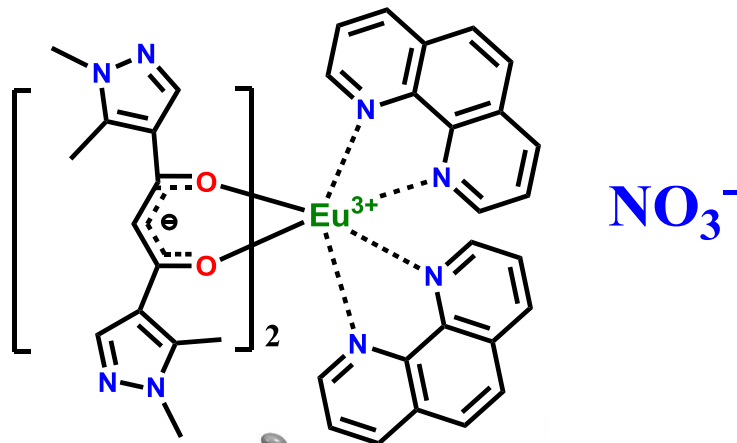


КЧ = 8, координация по пиразольным фрагментам дикетона

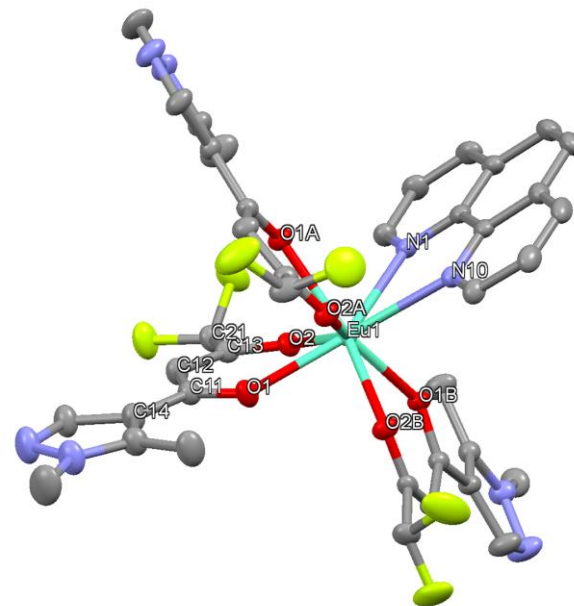
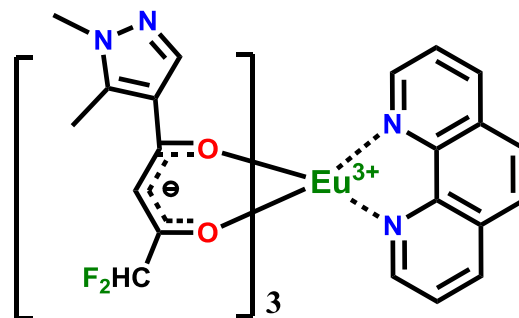
Eu-O(1) 2.363 Å, Eu-O(2) 2.357 Å, Eu-O(3) 2.387 Å, Eu-O(4) 2.349 Å, Eu-O(5) 2.368 Å, связь Eu-O(1w) длинее, и составляет 2.398 Å, связь Eu-N имеет длину порядка 2.599 Å, длина связи Eu-N в комплексе $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ - 2.639 Å

Синтез комплексных соединений РЗЭ

Некоторые необычные структурные типы координационных соединений



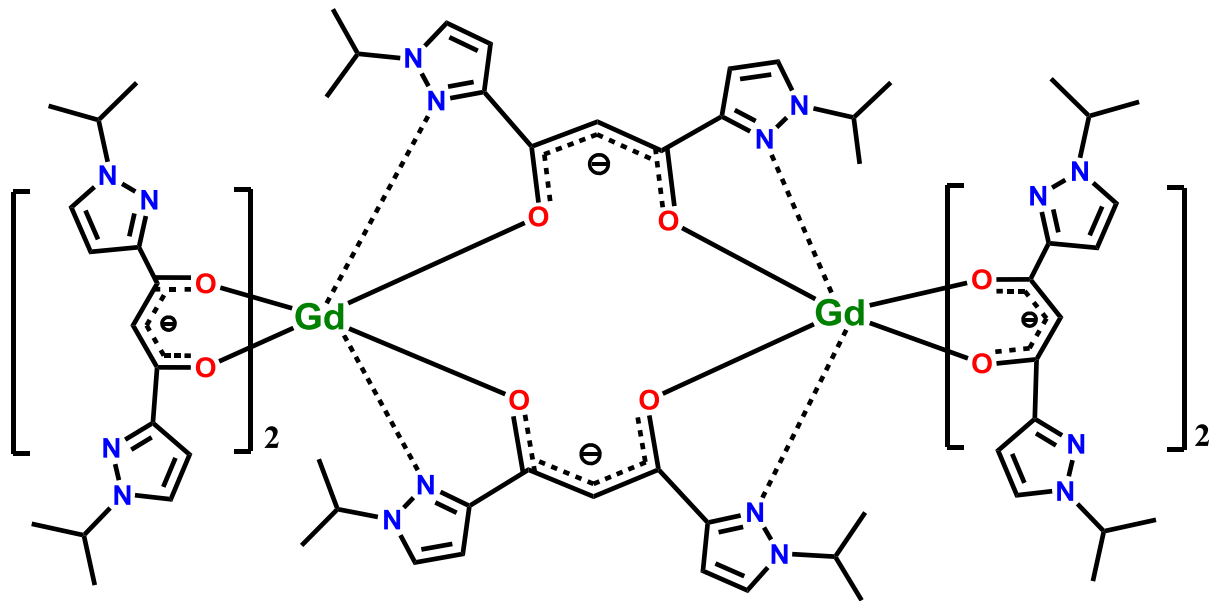
$\text{Eu}-\text{O}$ 2.323 Å, $\text{Eu}-\text{N}$ 2.600 Å
В кристаллической упаковке образуют стопки за счет $\pi \cdots \pi$ стекинга фенантролиновых фрагментов



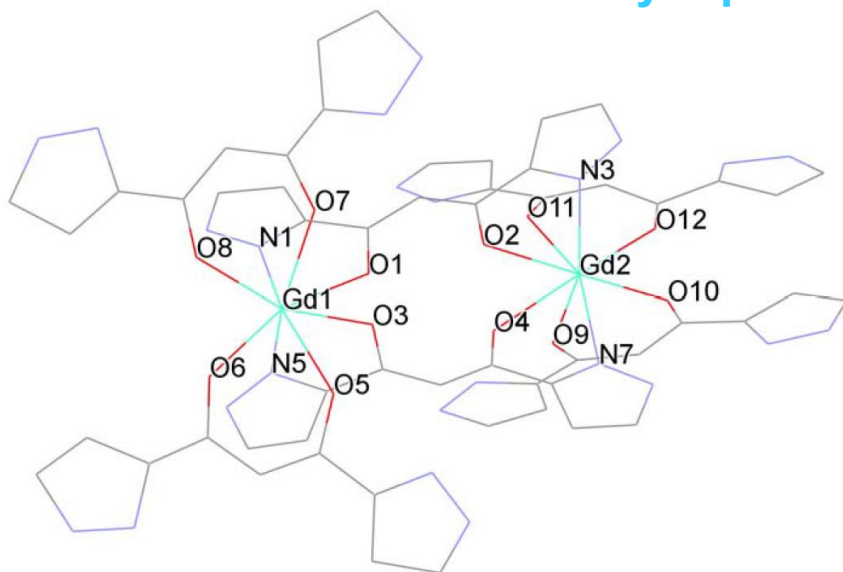
$\text{Eu}-\text{O}$ 2.357 Å, $\text{Eu}-\text{N}(1)$ и $\text{Eu}-\text{N}(2)$ - 2.635 Å и 2.589 Å
[$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{Phen}$] (2.262 Å)
Первый пример комплекса РЗЭ с дикетоном, несущим CHF_2 -группу

Синтез комплексных соединений РЗЭ

Некоторые необычные структурные типы координационных соединений



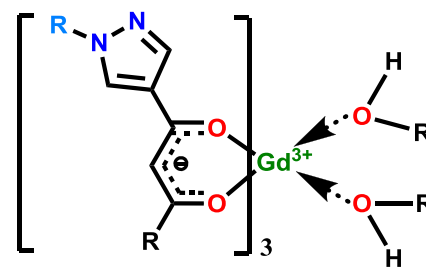
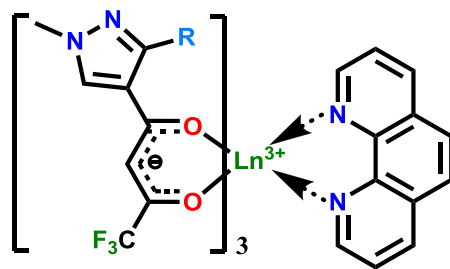
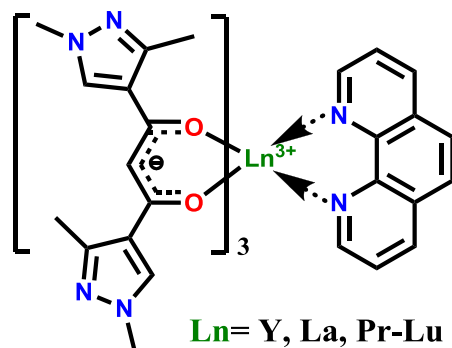
Молекулярная структура



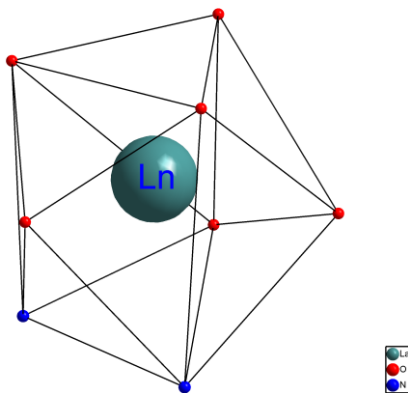
Аналогов не описано,
полностью установить структуру
не удалось, поскольку алкильные группы
сильно разупорядочены

Синтез комплексных соединений РЗЭ

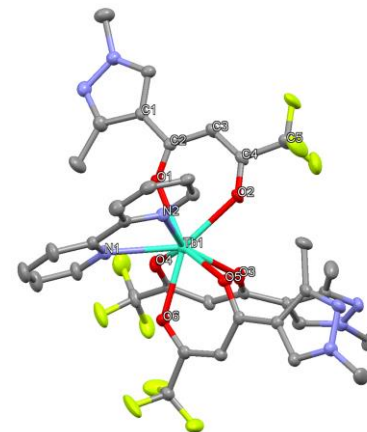
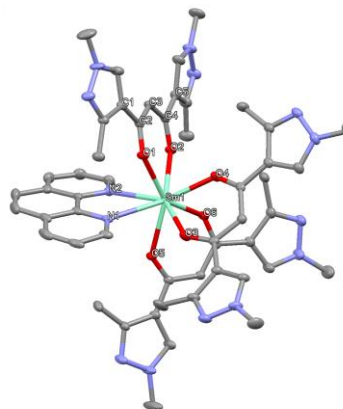
Основные типы исследованных комплексов



Координационный полиэдр –
Искаженная тетрагональная антипризма



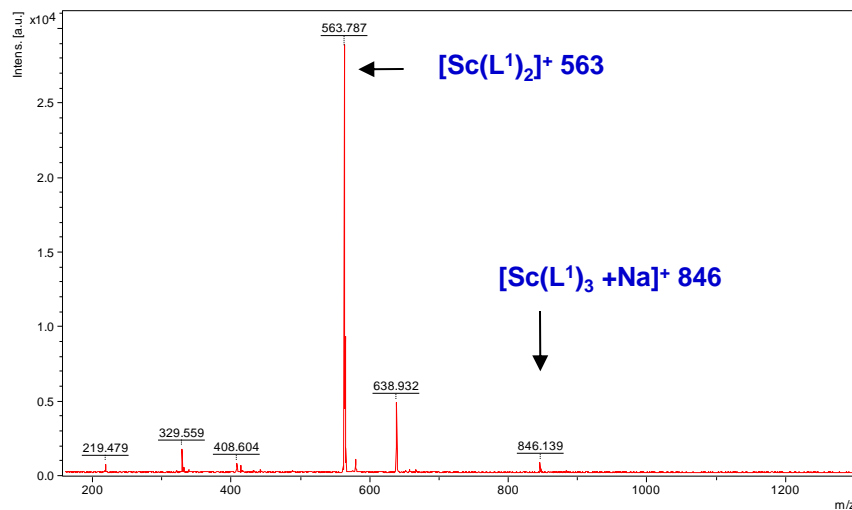
Некоторые характерные структуры



Масс-спектральное исследование комплексных соединений РЗЭ

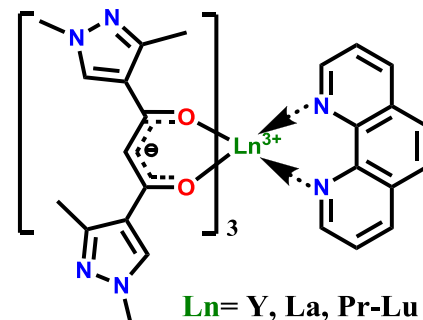
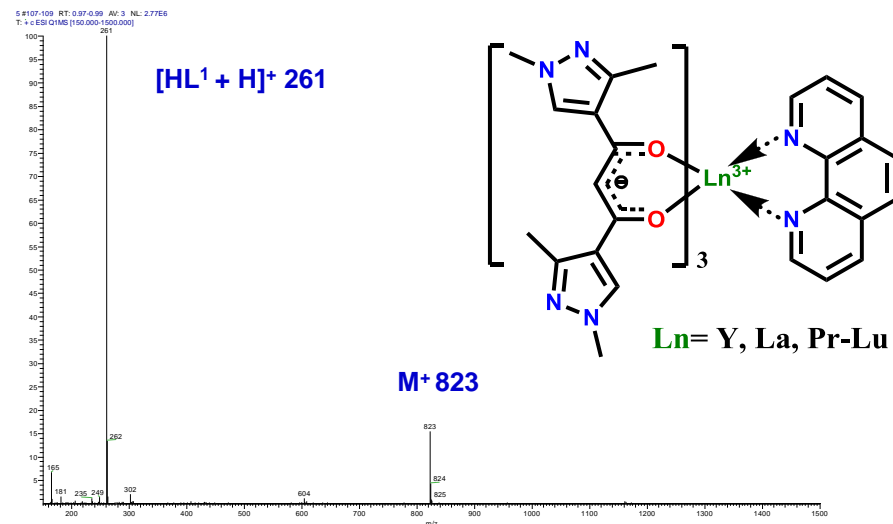
(совместно с А.З. Темердашевым, Южный Федеральный университет)

LDI



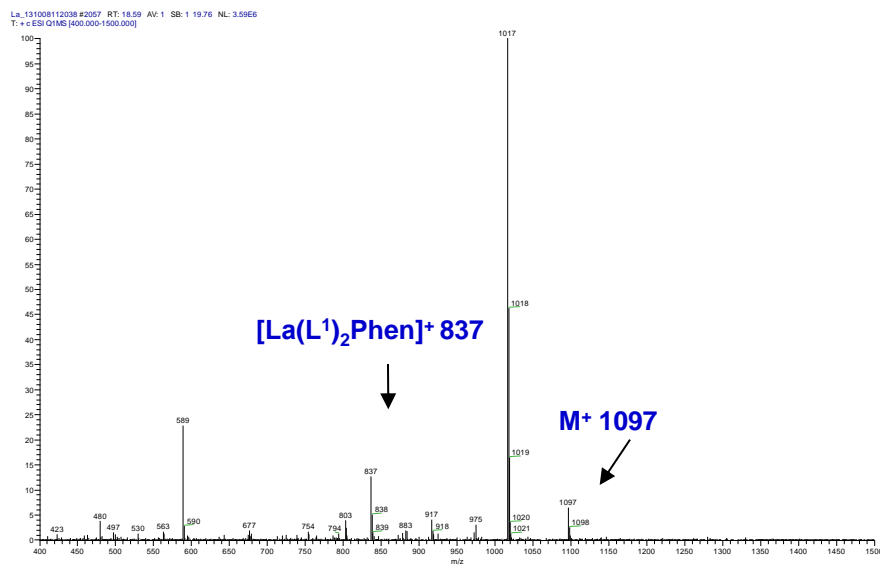
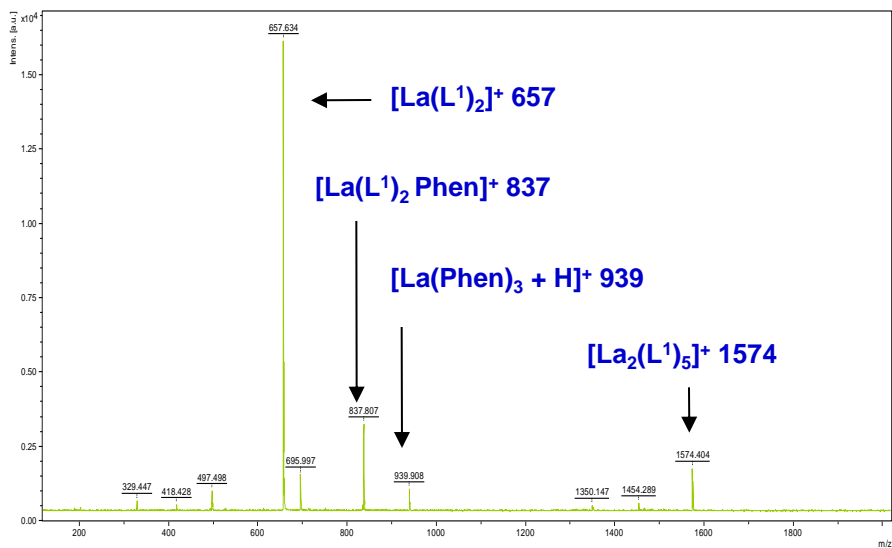
$[\text{Sc}(\text{L})_3]$

ESI



$[\text{La}(\text{L})_3\text{Phen}]$

$[\text{La}(\text{L}^1)_2(\text{Phen})_2]^+$ 1017

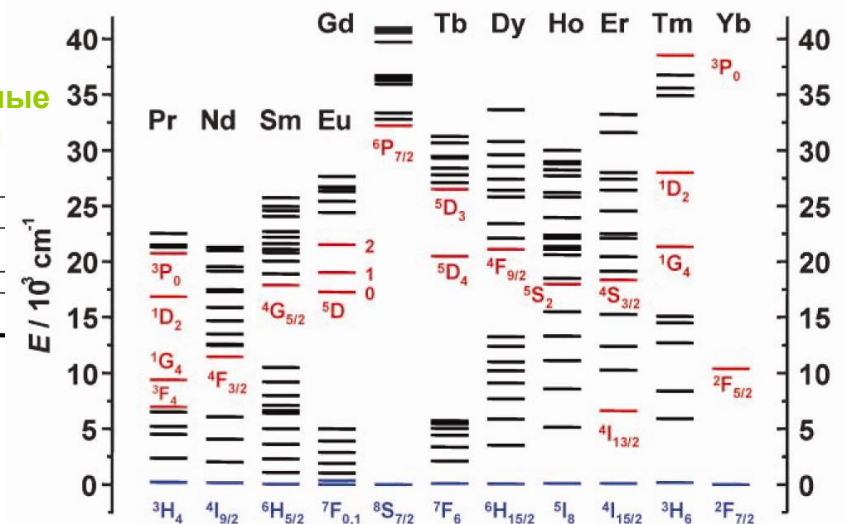
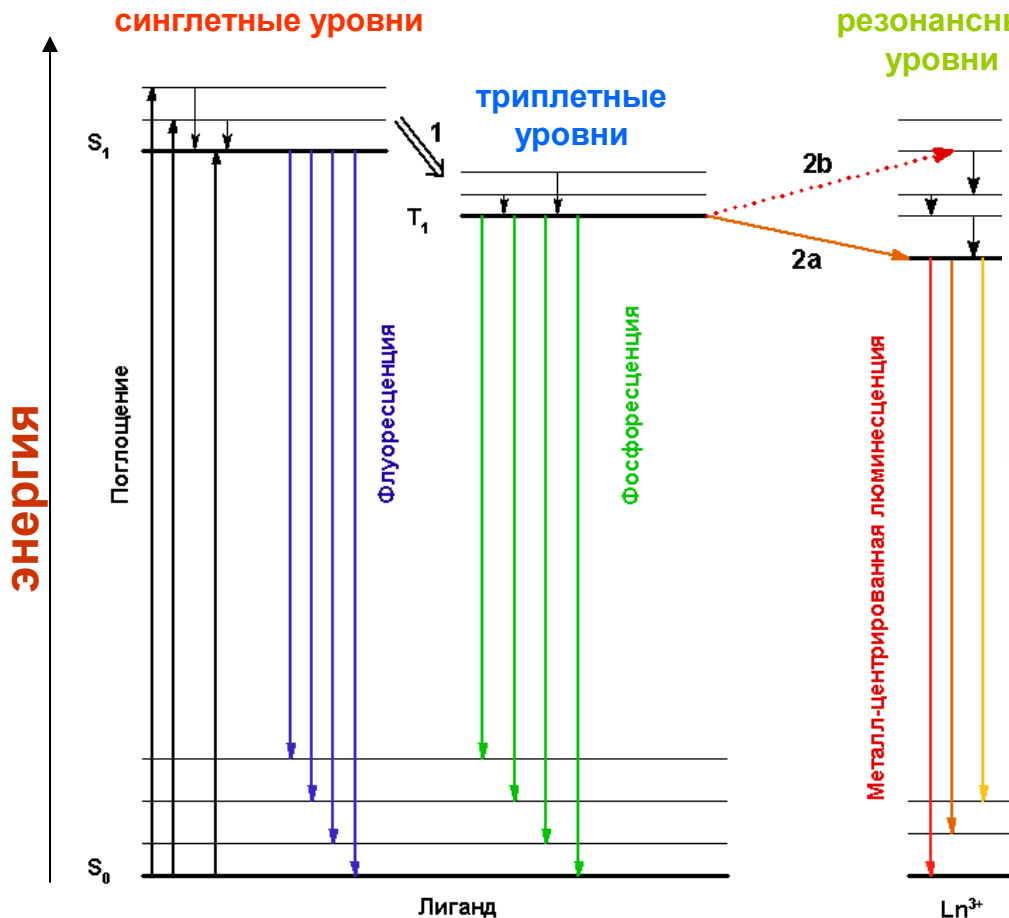


Люминесцентные свойства комплексов РЗЭ

Особенности люминесценции комплексов РЗЭ

Диаграмма Яблонского

Частичная диаграмма уровней ионов Ln^{3+}



Для эффективной передачи энергии

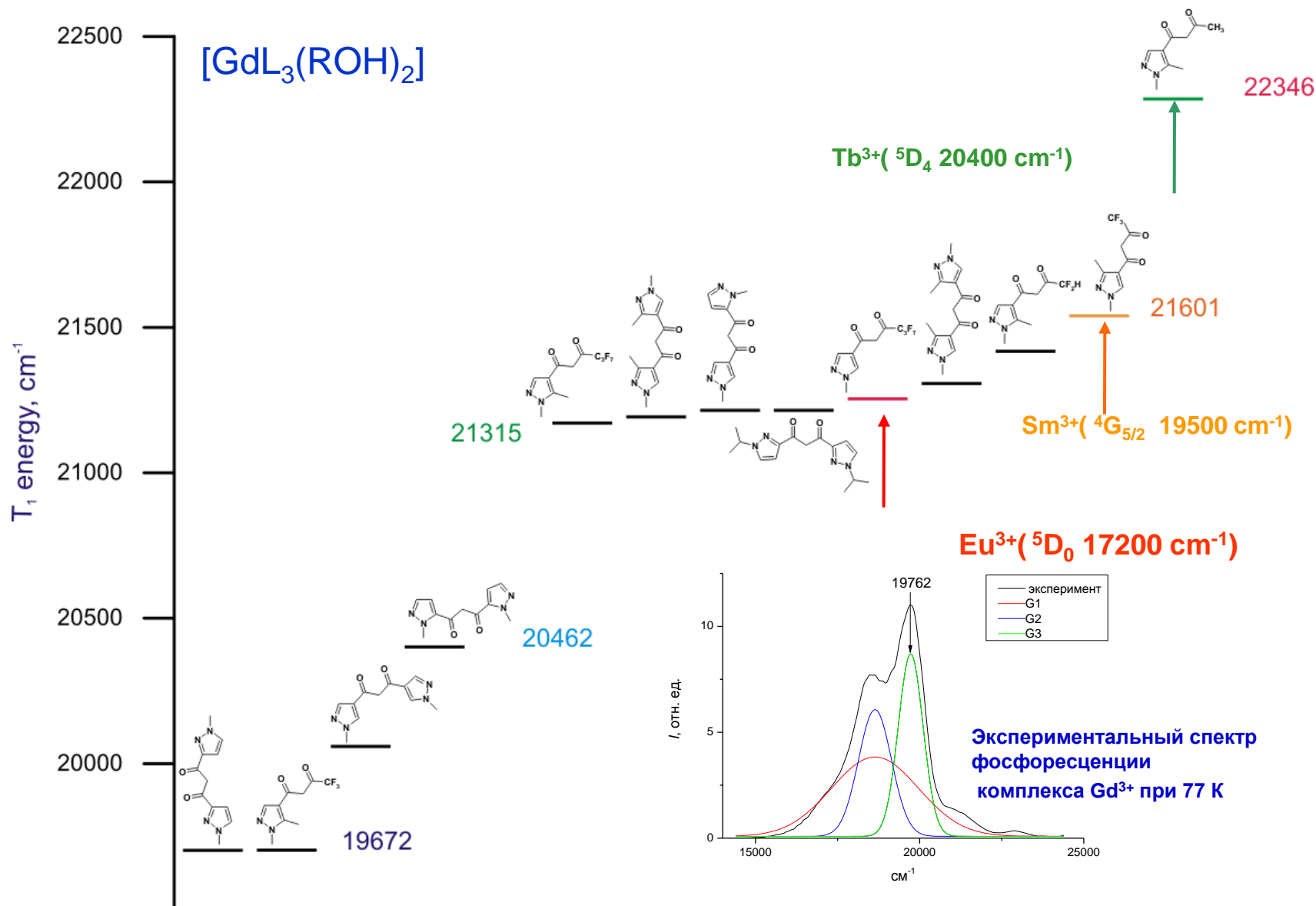
$$\Delta E(T_1 - E_{\text{рез.}}) \approx \text{Const.}$$

для Eu^{3+} 2000-2500 cm^{-1}

Tb^{3+} 2500-4000 cm^{-1}

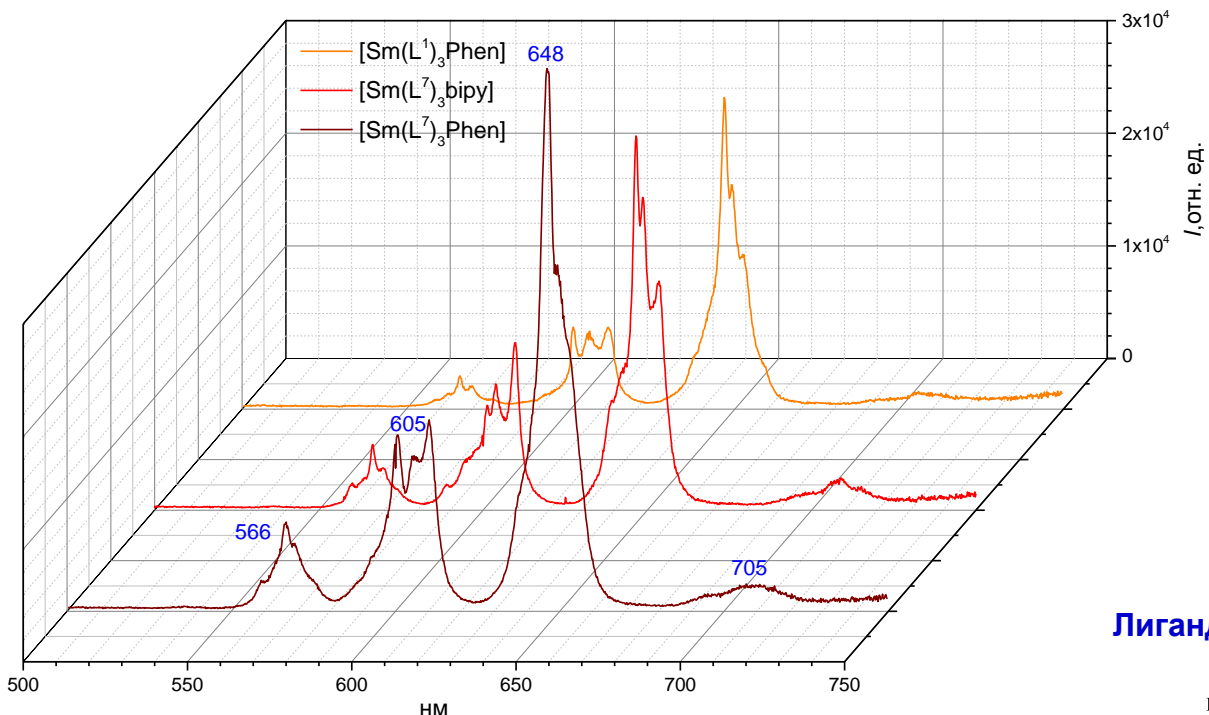
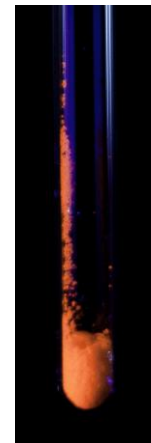
Люминесцентные свойства комплексов РЗЭ

Экспериментальное определение энергии триплетного уровня

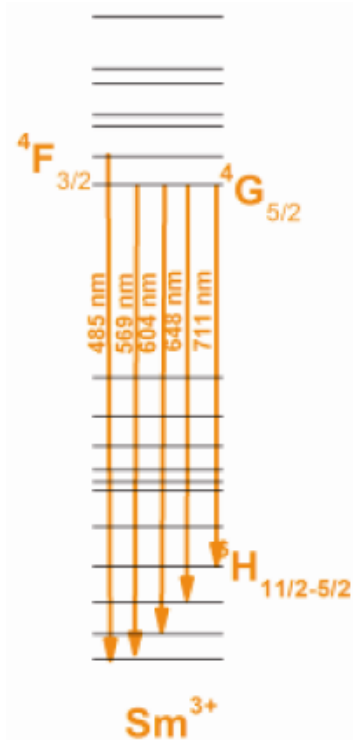


Люминесцентные свойства комплексов РЗЭ

Металл-центрированная люминесценция комплексов Sm^{3+}



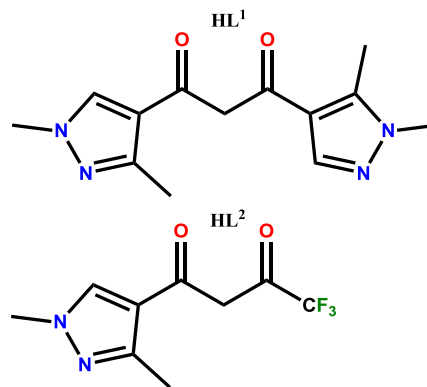
Энергетическая диаграмма Sm^{3+}



Спектры эмиссии комплексов Sm^{3+} (λвозб. – 380 нм).

Фотофизические свойства комплексов Sm^{3+}		
	$\tau_{\text{obs.}}$, МКС	Φ
$[\text{Sm}(\text{L}^1)_3\text{Phen}]$	39	0.02 ± 0.001
$[\text{Sm}(\text{L}^2)_3\text{bipy}]$	47	0.05 ± 0.002
$[\text{Sm}(\text{L}^2)_3\text{Phen}]$	46	0.04 ± 0.002

Лиганды

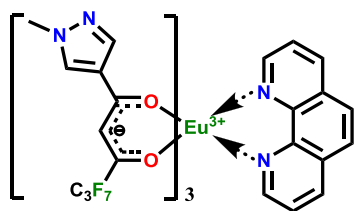


Близко к рекордным значениям Φ , известным в настоящий момент !

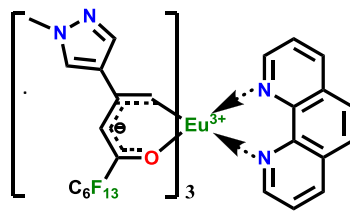
Практическое применение комплексов РЗЭ

Активные слои органических светоизлучающих диодов (ОСИД/ОЛЕД)

Комплекс	$\tau_{obs}, \mu s$	A_{rad}, s^{-1}	$\tau_{rad}, \mu s$	Φ_{Eu}	A_{nrad}, s^{-1}	Φ	η_{sens}
$Eu(L^1)_3(Phen)$	628	1024	976	0.64	582	0.29	0.45
$Eu(L^2)_3(Phen)$	875	932	1073	0.82	931	0.47	0.57



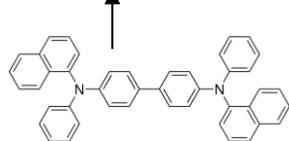
$Eu(L^1)Phen$



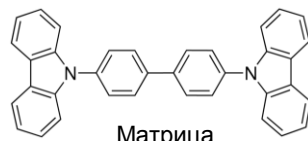
$Eu(L^2)Phen$

ITO / MoO_3 (1 nm) / NPB (35 nm) / CBP:Eu-complex (10%) (30 nm) / BCP (15 nm) / Alq₃ (30 nm) / LiF (1.2 nm) / Al (100 nm)

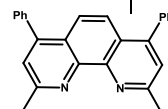
Дырочно-
блокирующий



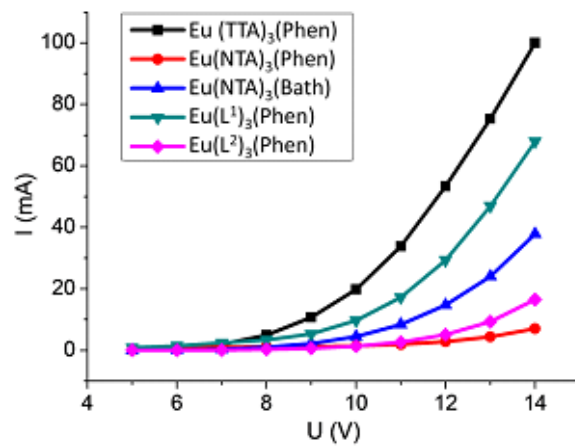
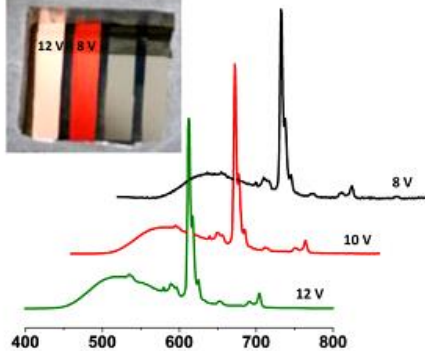
Дырочно-транспортный



Матрица



Электронно-транспортный



Спектры эмиссии (λ_{exc} 380 nm)

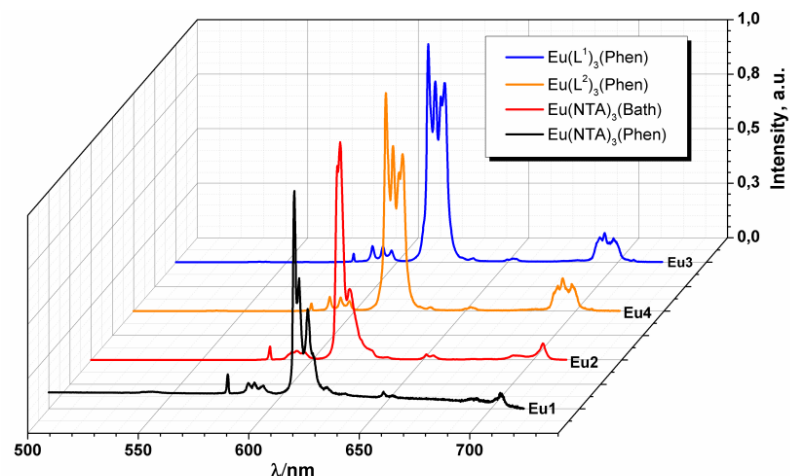
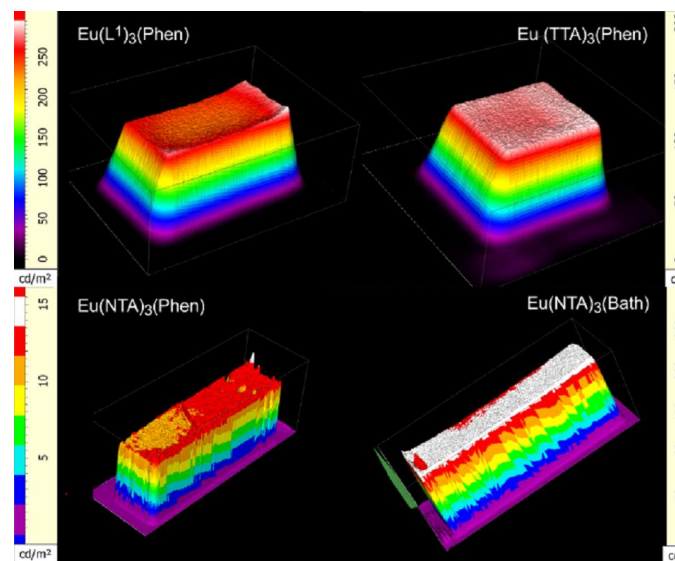


Диаграмма распределения яркости



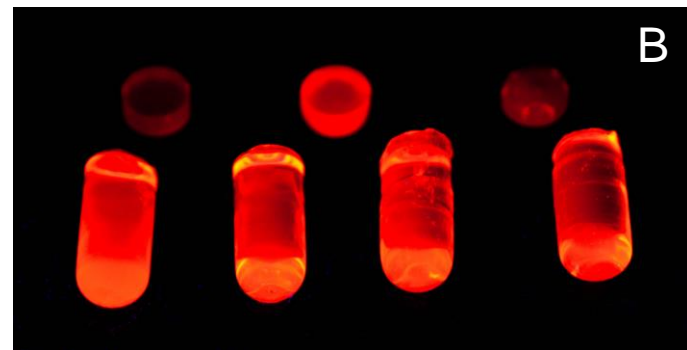
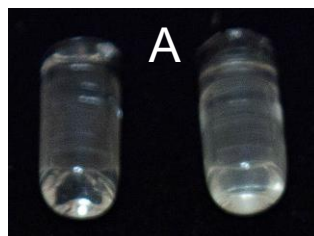
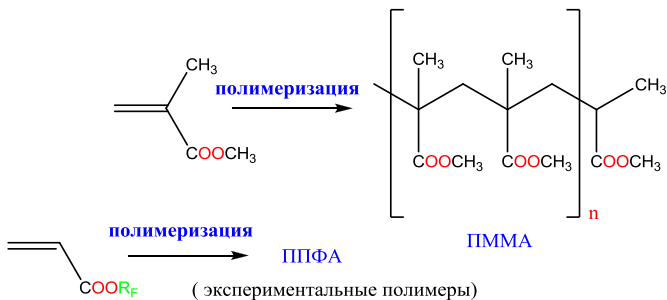
Практическое применение комплексов РЗЭ

Допированные полимерные материалы для оптики и дозиметрии

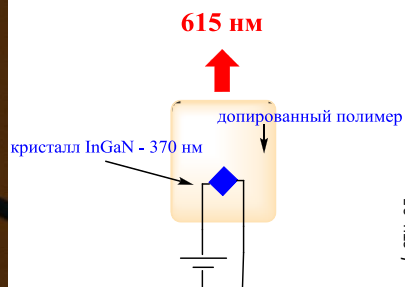
Комплексы $[\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{Phen}]$ и $[\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{Phen}]$ обладают хорошей растворимостью в акриловых мономерах. После полимеризации образуются оптически прозрачные люминесцентные полимеры.

Синтез полимеров

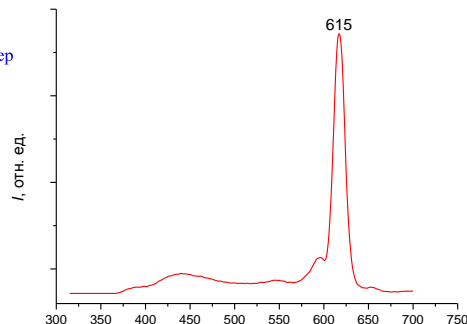
Образцы полимеров, допированные 0,05 % комплексов при дневном (А) и УФ-освещении (В)



Преобразование энергии в СИД



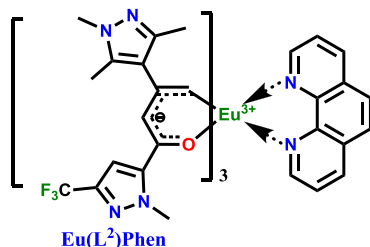
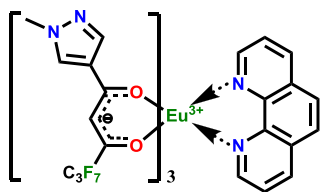
Спектр излучения СИД



Фотофизические свойства допированных полимеров.

Комплекс	Концентрация, % масс.	$\tau_{\text{obs.}}$, МКС		
		Крист.	ПММА	ПФА
$[\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{Phen}]$	0.5	628	634	752
	0.05		725	702

Действующий образец СИД



Увеличение времени жизни в матрице – повышение квантового выхода люминесценции

Благодарности:

ФИАН РАН

К.ф-м.н. Лобанов А.Н., к.ф-м.н. Амброзевич С.А., к.х.н. Красносельский С.С.,

ИНЭОС РАН

Д.х.н. Лысенко К.А., к.х.н. Нелюбина Ю.А., к.х.н. Старикова З. А., к.х.н. Тютюнов А.А.

ИОНХ РАН

Проф., д.х.н. Нефедов С.Е.

Южный федеральный государственный университет

к.х.н. Темердашев А. З.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Проф., д.х.н. Аветисов И.Х., к.х.н. Аветисов Р.И. к.х.н. Можевитина Е.А., к.х.н. Хомяков А.В., Сайфутяров Р.Р., Аккузина А.А.

Российский научный фонд (РНФ) – гранты № 14-13-01074, № №15-19-00205.

Росийский фонд фундаментальных исследований (РФФИ) – грант № 16-03-00832 А

