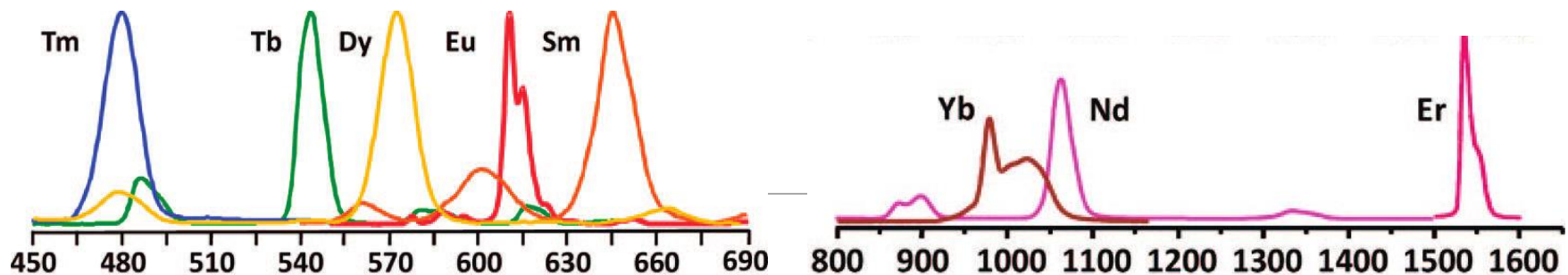


Особенности сенсibilизации люминесценции лантаноидов перфторированным 2- меркаптобензотиазолом

Ильичев В.А., Блинова Л.И., Бочкарев М.Н.

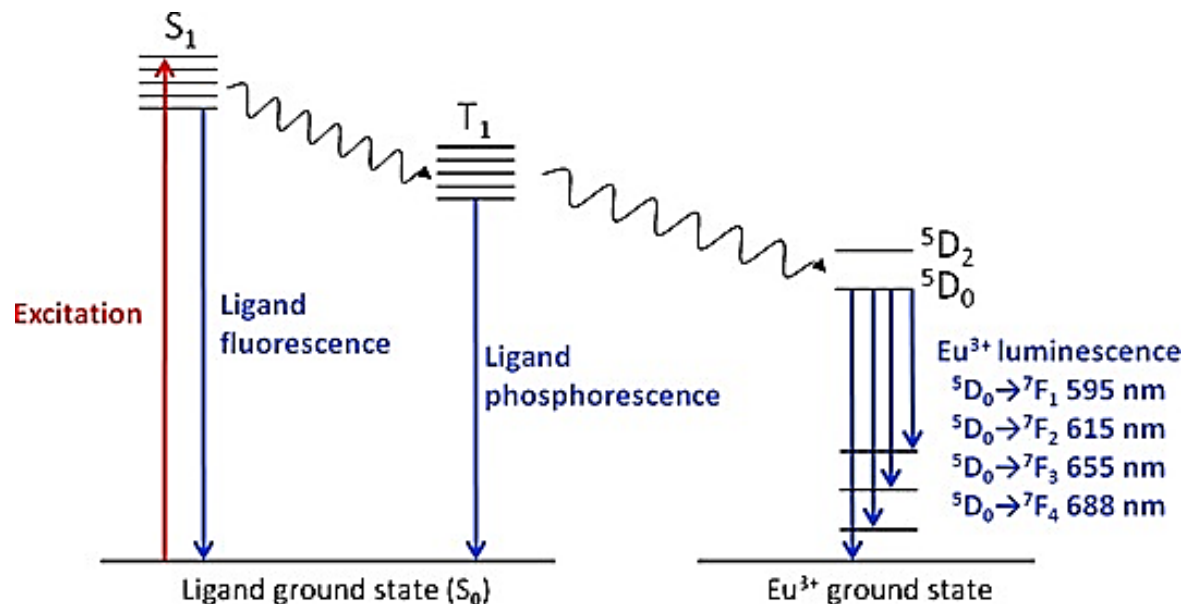
«III Российский день редких земель»

Сенсибилизация люминесценции Ln^{3+}

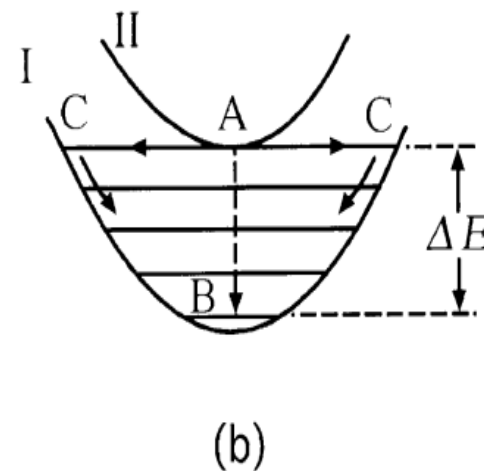
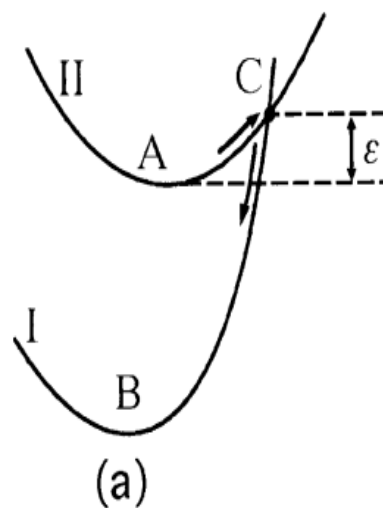
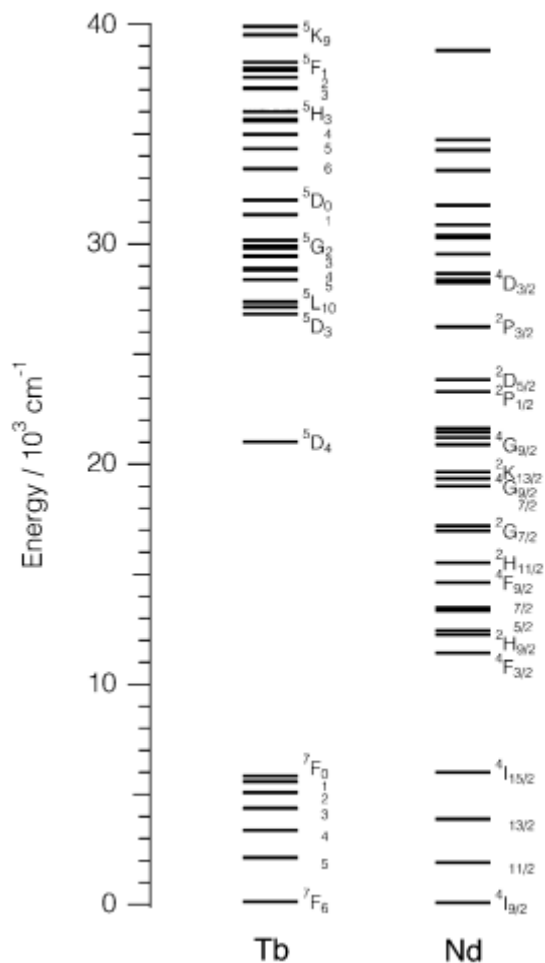


$\text{Ln}^{3+} 4f-4f$
 $\epsilon = 10^1-10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

Organic $\pi-\pi^*$
 $\epsilon = 10^4-10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$



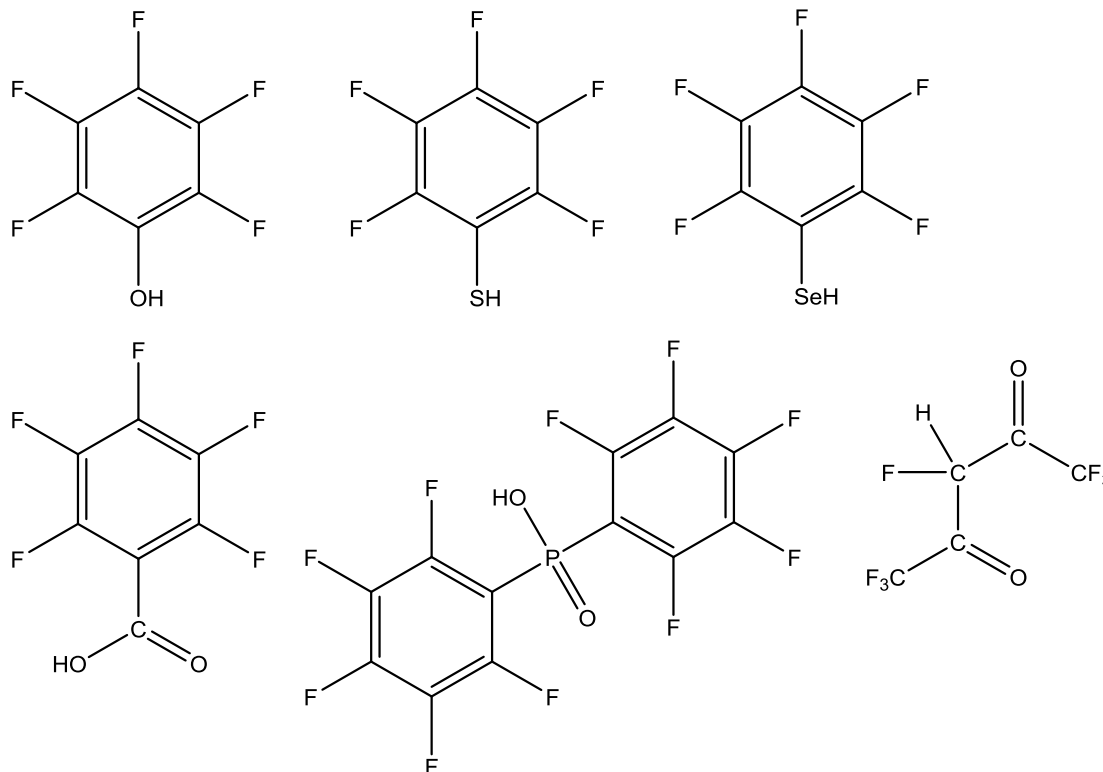
Особенности ИК-люминесценцирующих Ln^{3+}



C-H
N-H
O-H

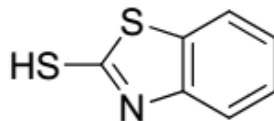
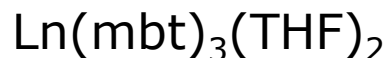
Должны быть
исключены из
структуры

Моноанионные перфторированные лиганды для люминесцентных комплексов Ln^{3+}



- R. Monguzzi et al. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 128-135
- A. Orbelli Biroli et al. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 366, 254-261.
- A.S. Kalyakina et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 17921-17932.
- A.P. Pushkarev et al. *J. Mat. Chem. C* **2014**, 2, 1532-1538.
- J.G. Brennan et al. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3573-3580.
- G A. Kumar et al. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5130-5135.
- K. Krogh-Jespersen et al. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 552-560.
- J.H. Melman et al. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1078-1081.
- L. Song et al. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 689-693.

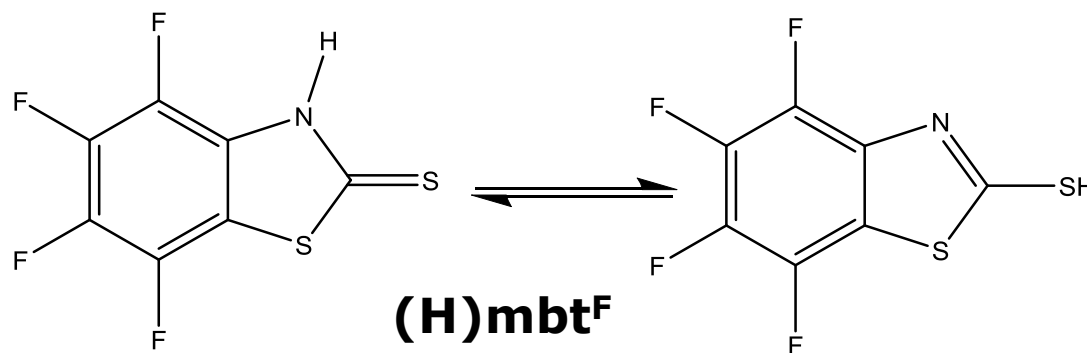
(H)mbt



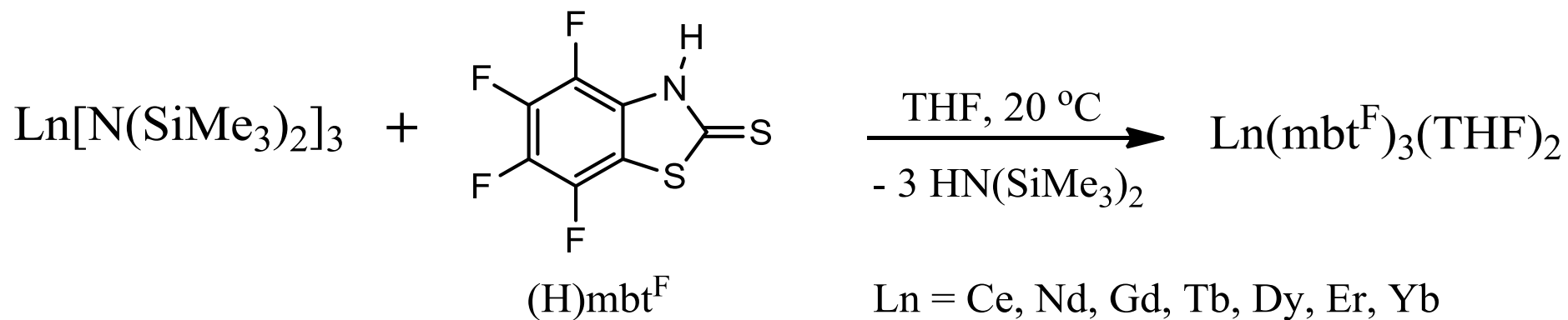
2-mercaptobenzothiazole

V. A. Ilichev et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 11000.

- синтезировать комплексы лантаноидов с mbt^{F} лигандом
- изучить сенсбилизацию ФЛ лантаноидов этим лигандом и ФЛ свойства комплексов
- исследовать электролюминесцентные свойства комплексов

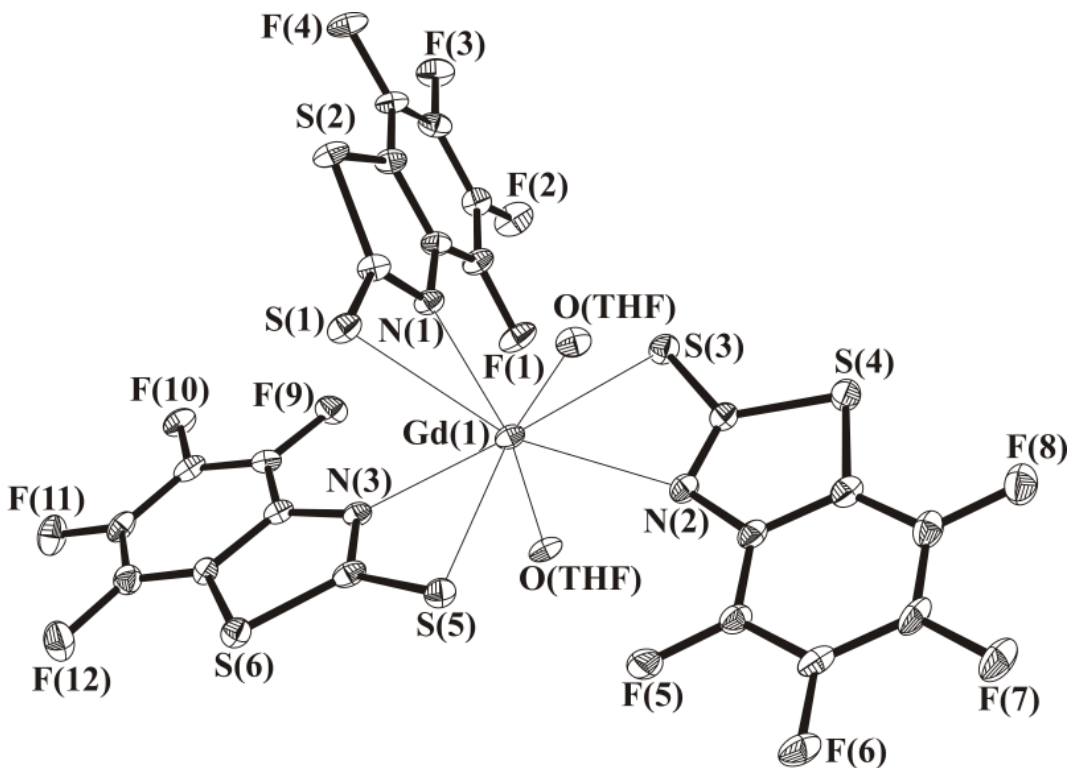


Синтез и строение $\text{Ln}(\text{mbt}^{\text{F}})_3$



$\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Yb}$

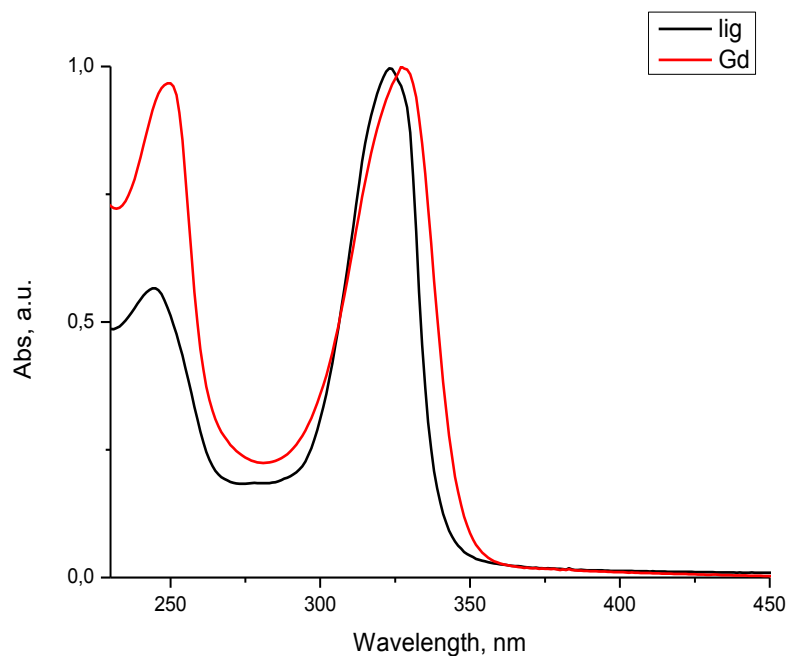
Выходы 92-97%



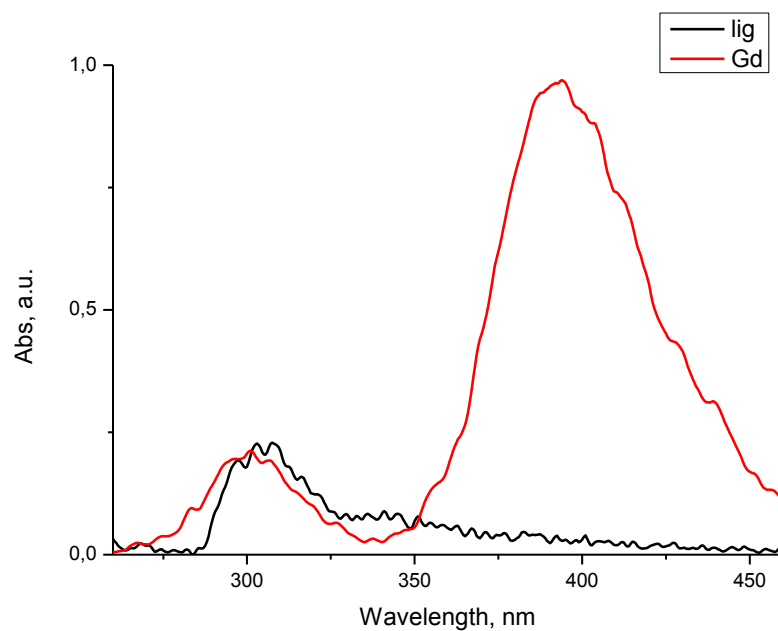
СВЯЗЬ	Длина, Å	СВЯЗЬ	Длина, Å
Gd-N(1)	2.481	Gd-S(1)	3.039
Gd-N(2)	2.590	Gd-S(3)	2.839
Gd-N(3)	2.512	Gd-S(5)	2.799
Gd-O(1)	2.392	Gd-F(1)	3.847
Gd-O(2)	2.420		

Оптические свойства (H)mbt^F лиганда и комплекса Gd(mbt^F)₃(THF)₂ в растворах

Спектр поглощения



Спектр люминесценции

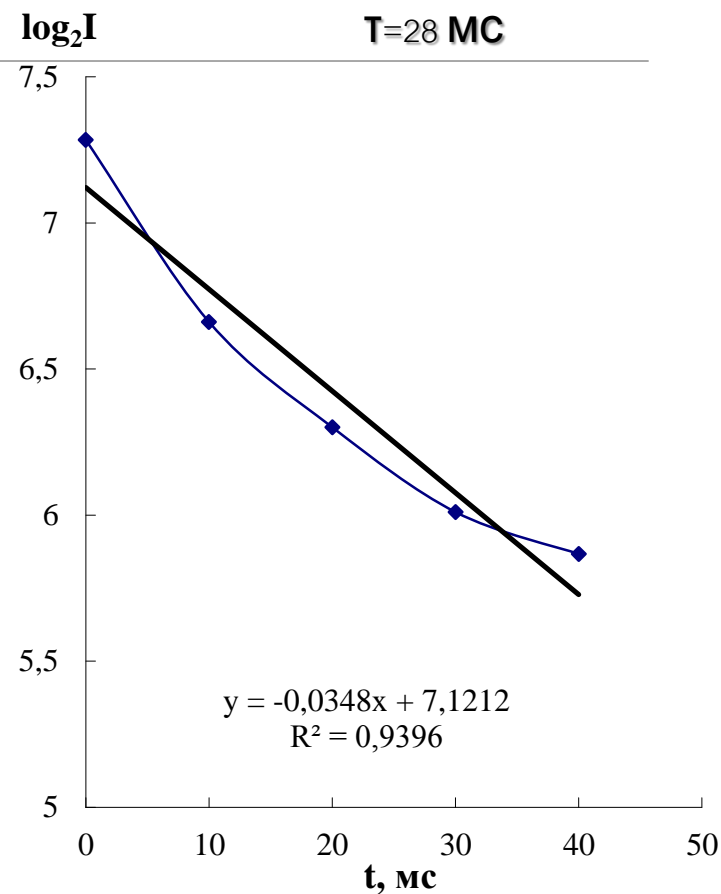
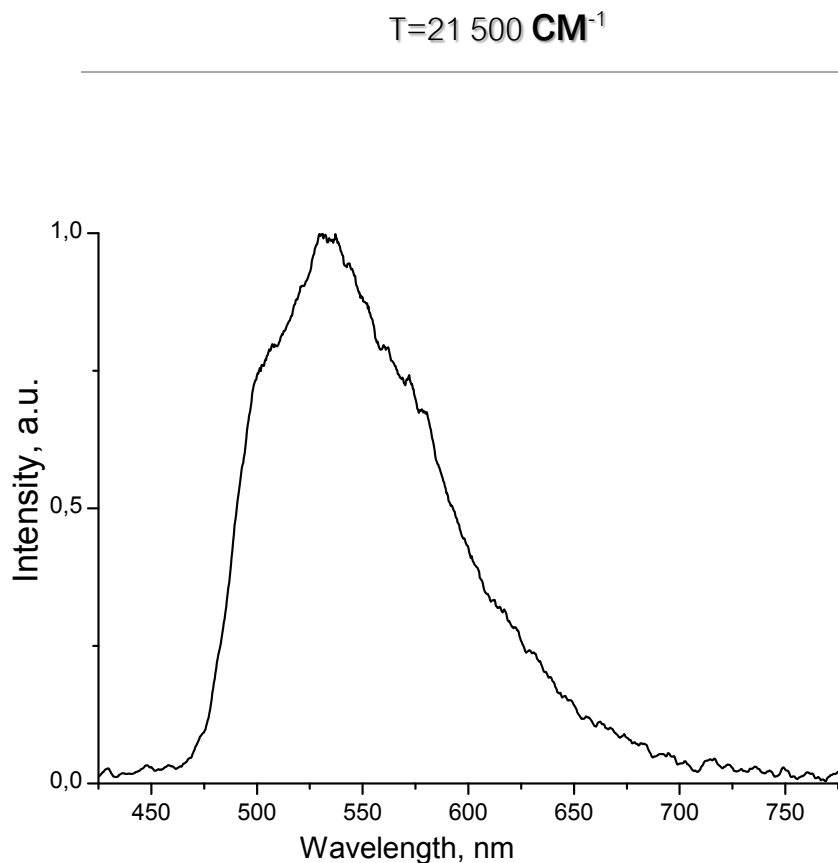


QY < 1%

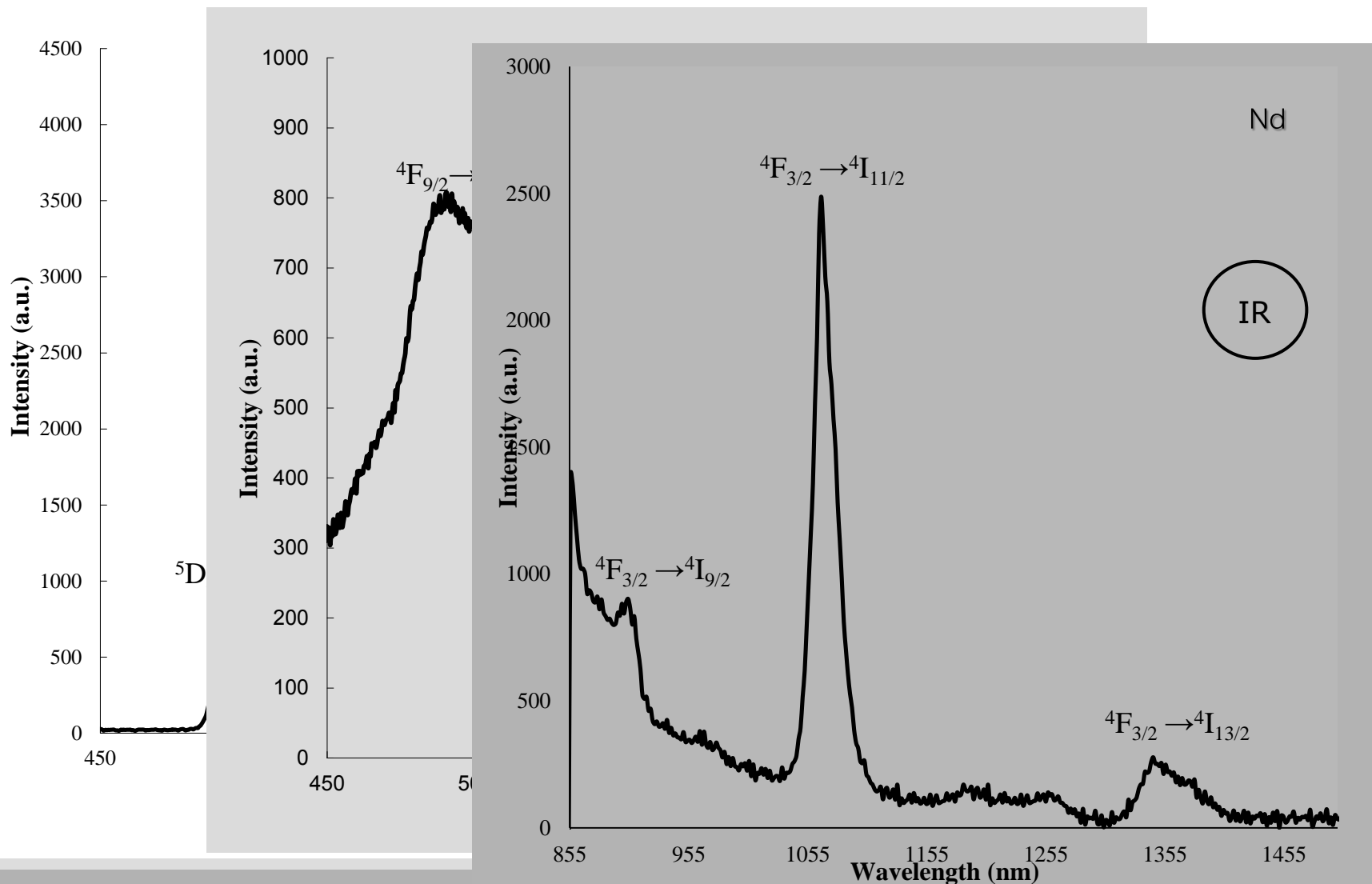
Комплексы лантаноидов с mbt^{F}

№ п/п	Комплекс	Наличие люминесценции	Лиганд- центрированная	Металл- центрированная
1.	$\text{Gd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	+	-
2.	$\text{Er}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	-	-	-
3.	$\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	-	+
4.	$\text{Ce}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	-	-
5.	$\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	-	+
6.	$\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	-	+
7.	$\text{Dy}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$	+	+	+

Триплетный уровень лиганда, время жизни и люминесценция $\text{Gd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$



Спектры фотолюминесценции комплексов $\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$, $\text{Dy}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$, $\text{Nd}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$



Спектры фотолюминесценции комплексов $\text{Ce}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$, $\text{Yb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3(\text{THF})_2$

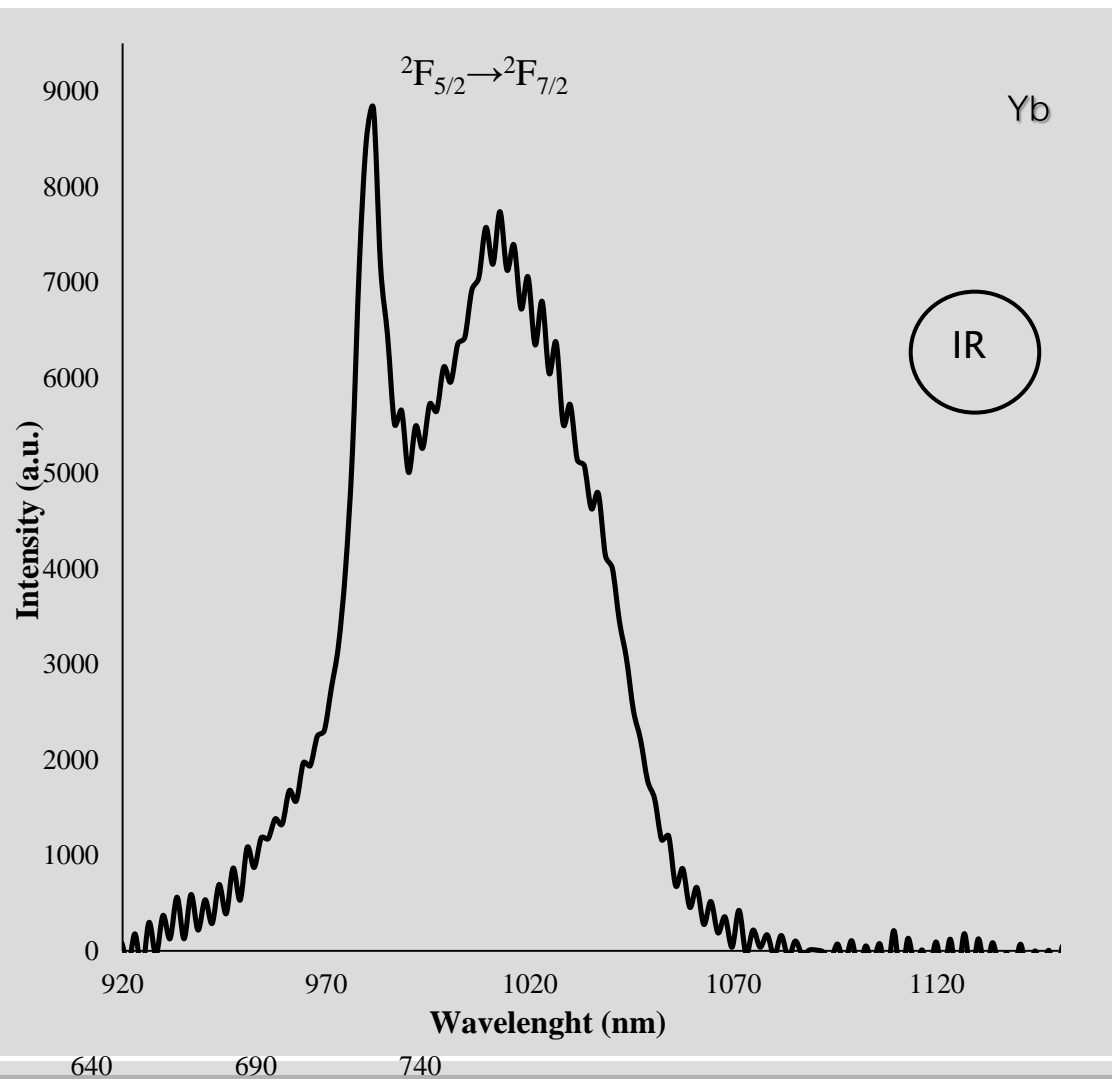
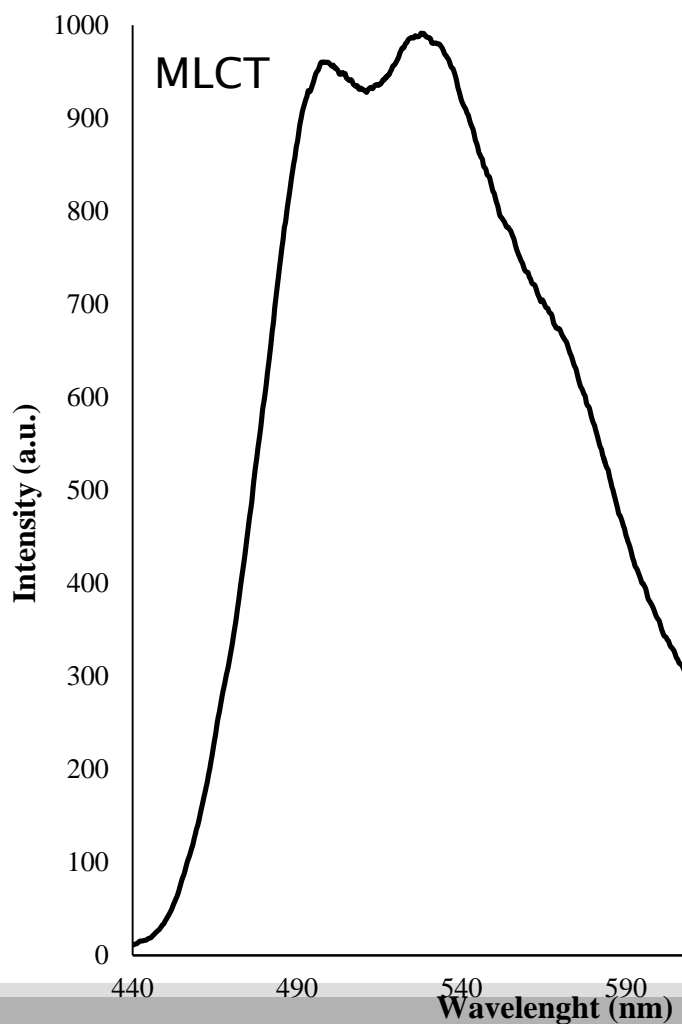
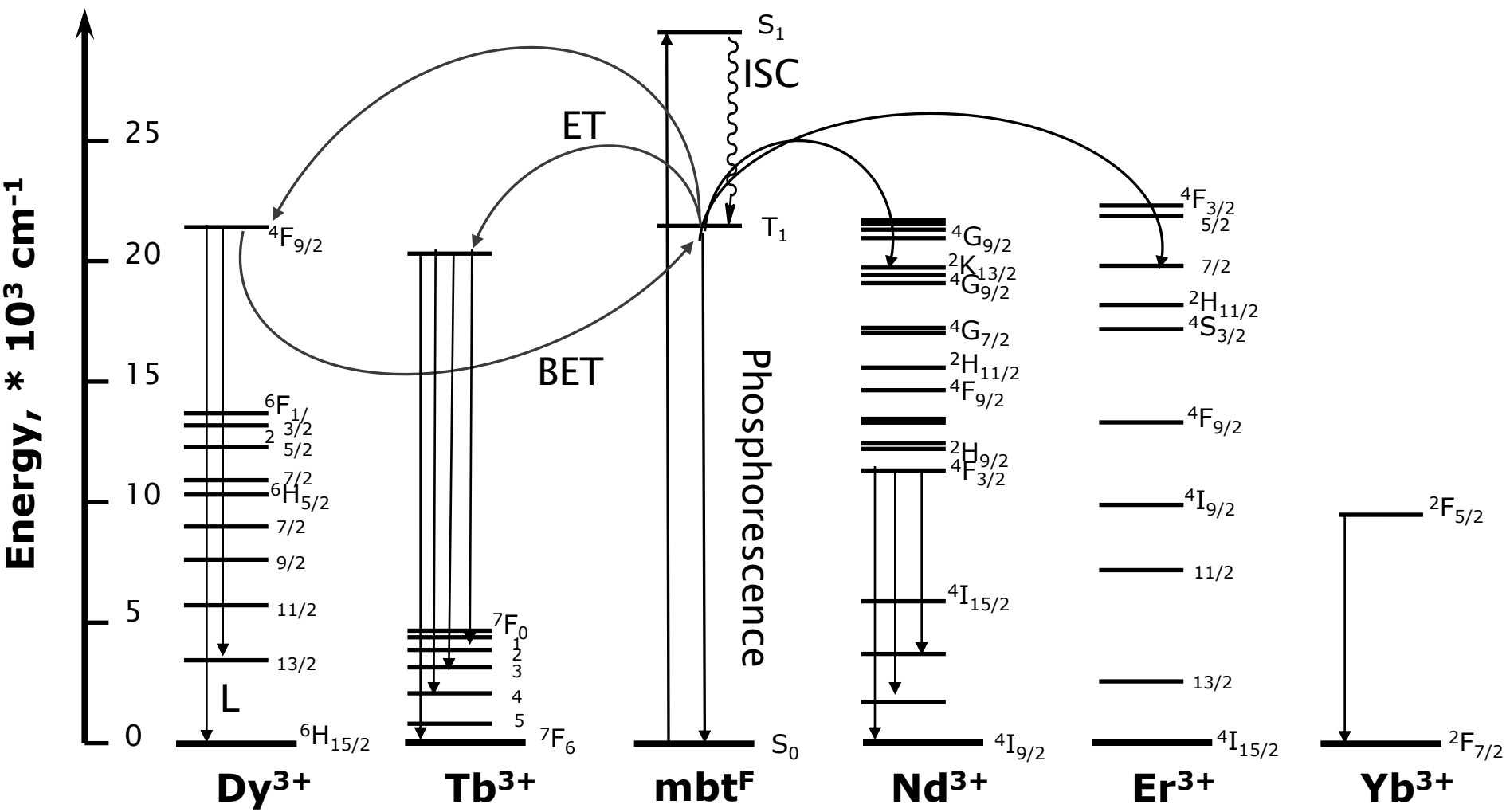
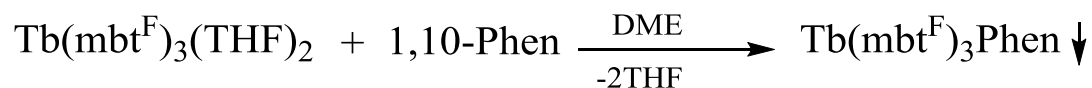
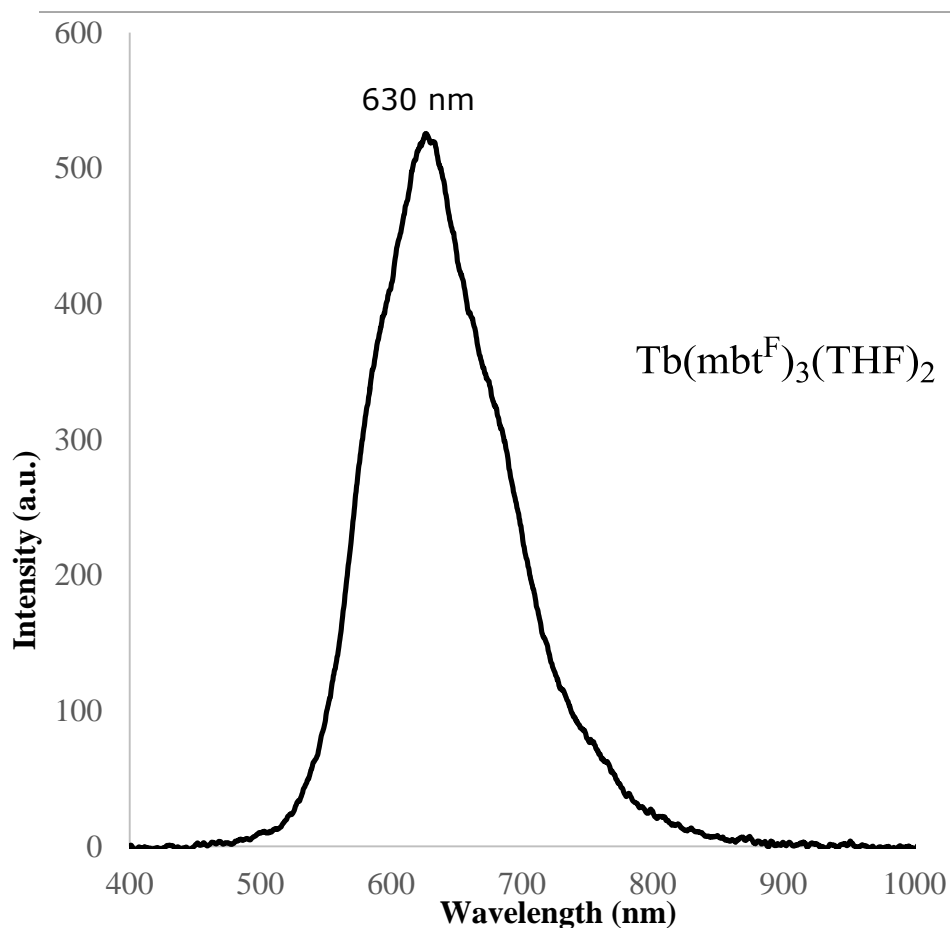


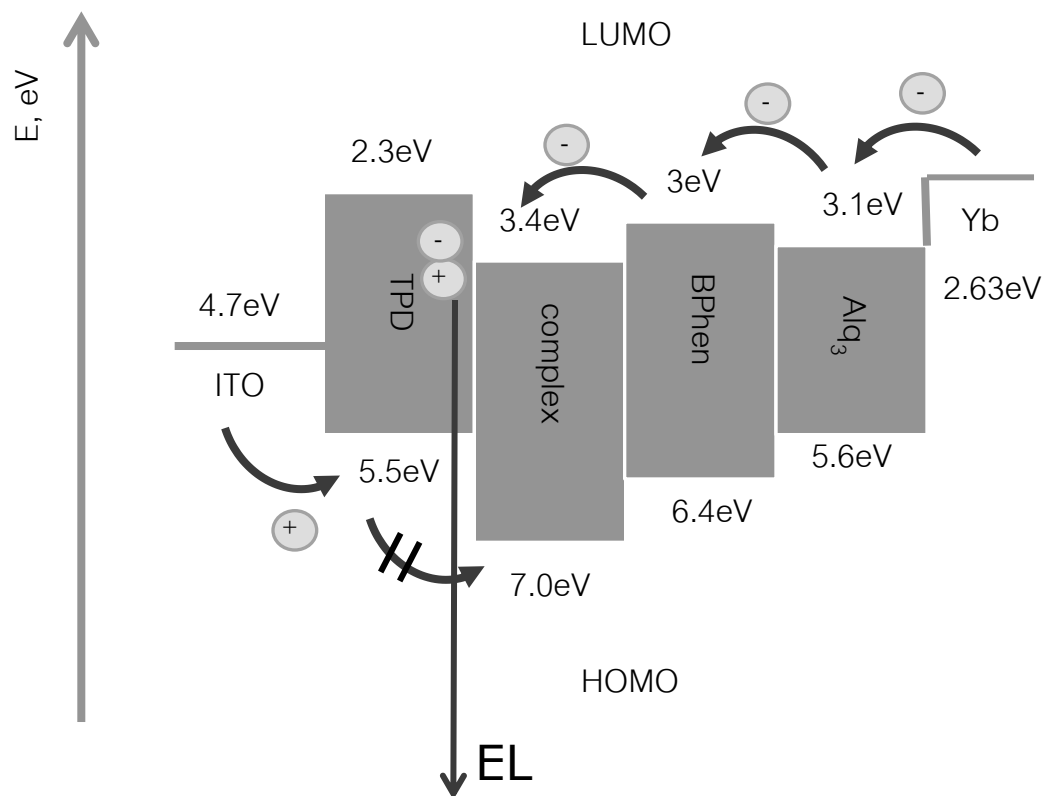
Схема сенсбилизации люминесценции Ln^{3+} в комплексах



Спектр электролюминесценции OLED ITO/TPD/Tb(mbt^F)₃Phen/Bphen/Alq₃/Yb



Предположительная схема образования электроплекса в OLED ITO/TPD/Tb(mbt^F)₃Phen/Bphen/Alq₃/Yb

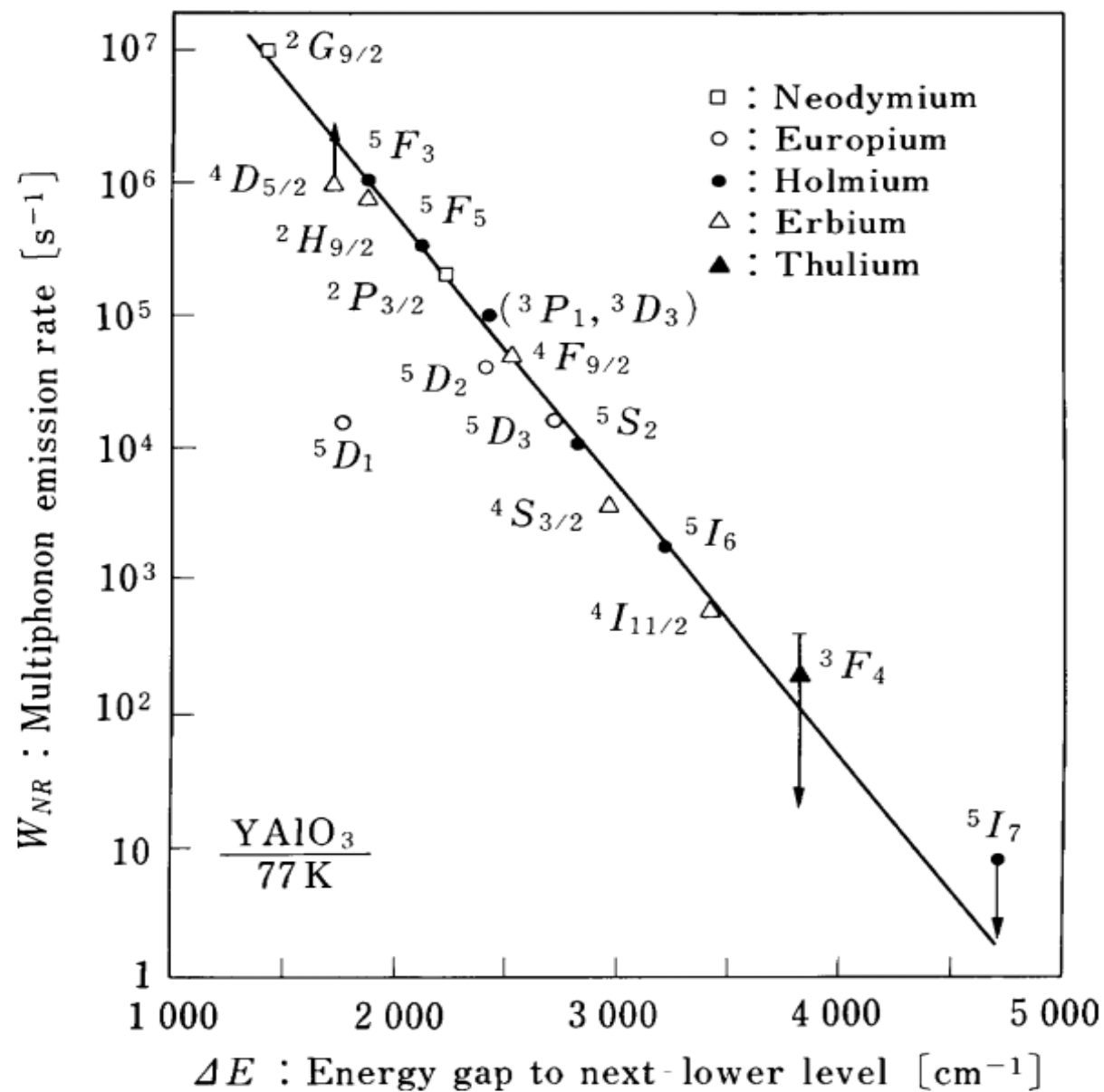


Выводы

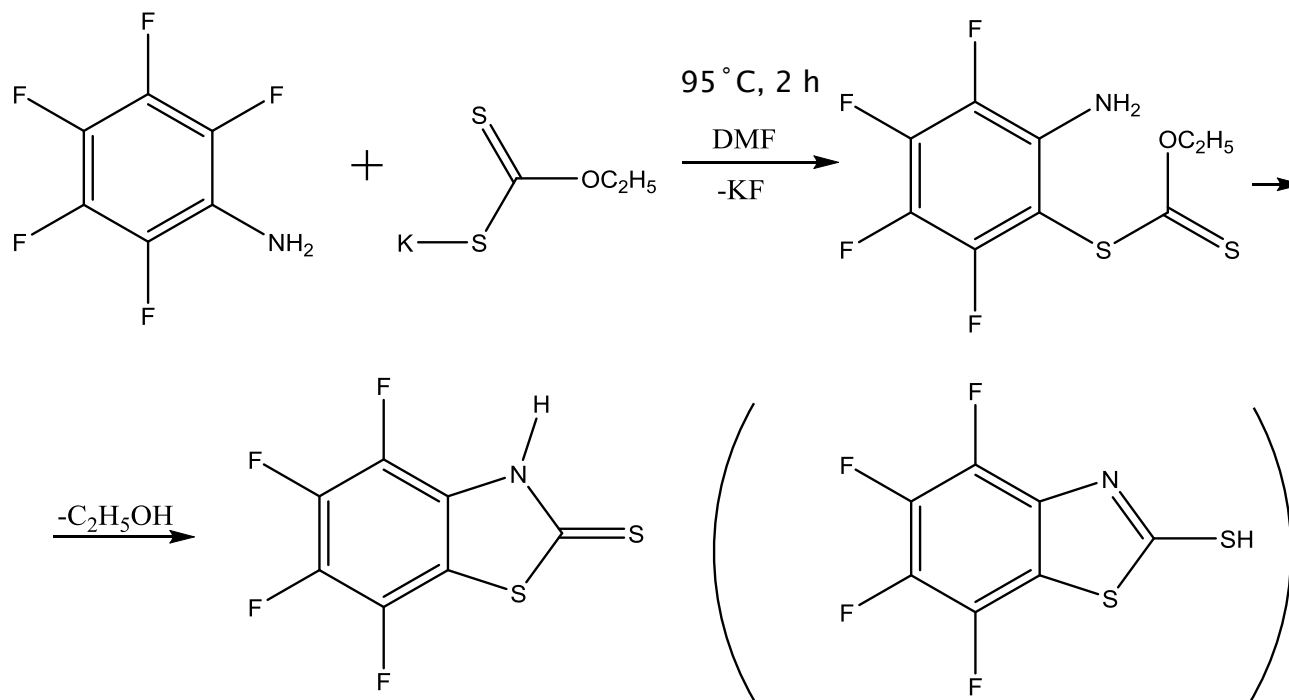
- Синтезированы люминесцентные комплексы ряда лантаноидов с перфторированным 2-меркаптобензотиазольным лигандом.
- На основе низкотемпературного спектра ФЛ комплекса Gd установлен триплетный уровень mbt^{F} – 21500 см^{-1} .
- Комплекс $\text{Tb}(\text{mbt}^{\text{F}})_3\text{Phen}$ проявил в OLED-устройстве электроплексное свечение обусловленное низкой энергией НОМО.

Спасибо за внимание!

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 15-33-20296, 16-03-00129)



Синтез лиганда



L. Zhu, et al. *J. Org. Chem.*, 2004, 69,
7371–7374