

Лекция №5. Флуоресцентные координационные соединения s-, p-, d-металлов.

Настоящая лекция включает в себя рассмотрение комплексных (координационных) соединений – потенциальных ЭЛ материалов, обладающих флуоресценцией (раздел 1); особенности механизма и способы управления величинами основных фотофизических характеристик излучения таких соединений (раздел 2) и примеры их использования в структуре ОЭЛУ (раздел 3).

1. Понятие о координационных соединениях. Особенности механизма излучения комплексов s-, p-, d- металлов.

Что такое *комплексные* или *координационные* соединения? *Координационными* называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в

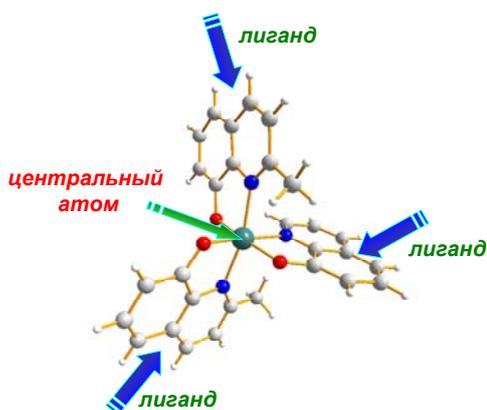


Рис. 3-1. Пример координационного соединения – AlQ_3 (HQ = 8-оксихинолин).

растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов) (рис. 3-1). Строго говоря, понятие “комплексные соединения” шире, чем понятие “координационные соединения”. Оно включает в себя также молекулярные комплексы, в которых невозможно указать центр координации, а также соединения включения. Тем не менее,

координационные соединения очень часто называют просто комплексами, и мы тоже будем следовать этой традиции.

Координационные соединения различных металлов могут обладать люминесцентными свойствами. Тип излучения (флуоресценция ($\tau \sim 10^{-9} - 10^{-6}$ с), фосфоресценция ($\tau \sim 10^{-2} - 1$ с)) для них определяется несколькими факторами: 1) природой центрального атома – металла, 2) природой органического лиганда, 3) упаковкой молекул в структуре. Первый фактор является наиболее важным и, можно сказать, решающим.

В настоящем разделе мы будем рассматривать координационные соединения, полоса излучения в спектрах люминесценции которых обусловлена переходом молекулы из возбужденного (S_1) в основное состояние (S_0), этот процесс называется – *флуоресценция*. В таких комплексах электроны металла-комплексобразователя не принимают участия в формировании спектров люминесценции, поглощение энергии и ее

излучение происходит только за счет переходов между уровнями органического лиганда (см. раздел I), то есть между высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO) молекулярными орбиталями. Так, для большинства комплексов, содержащих сопряженные фрагменты, НОМО – это в большей степени π -связывающие, а LUMO – π^* -разрыхляющие орбитали, поэтому тип излучения относят к $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу. Роль металла в данном случае сводится к: 1) увеличению “жесткости” структуры лиганда, а, следовательно, молекулы комплекса в целом; 2) изменению энергетической структуры молекулярных орбиталей лиганда при комплексообразовании и, как следствие, изменению фотофизических характеристик комплекса по сравнению с исходным органическим лигандом.

Перечислим основные группы металлов, комплексы которых обладают флуоресцентными свойствами:

1. комплексы s- элементов (Li, Na, Be, Mg, Ca), то есть металлов, не имеющих *d*-орбиталей, способных принимать участие в процессах переноса энергии;
2. комплексы p-элементов. Это, в основном, комплексы бора, алюминия, реже галлия.
3. комплексы металлов 12 группы – Zn^0 , Cd^0 , Hg^0 , которые имеют полностью заполненную электронную конфигурацию $ns^2(n-1)d^{10}$, и по свойствам более сходны с группами постпереходных элементов Периодической системы, чем с переходными.

2. Влияние состава и строения комплекса на его люминесцентные характеристики

Рассмотрение влияния состава и строения комплекса на его люминесцентные характеристики начнем с краткого напоминания о координационных возможностях рассматриваемых групп металлов. Напомним, что для того, чтобы координационное соединение было выбрано в качестве электролюминесцентного (ЭЛ) материала необходимо, чтобы оно удовлетворяло требованиям, предъявляемым к таким материалам (см. раздел II).

2.1. Координационные возможности металлов s-, p-, d- элементов – координационных центров флуоресцентных комплексов

Данный раздел представляет собой очень краткое рассмотрение координационных возможностей s-, p-, d- металлов и примеры флуоресцентных координационных соединений, в которых они являются координационными центрами (центральными атомами). Знание и понимание закономерностей образования и устойчивости комплексных соединений является необходимым для определения направления поиска наиболее перспективных из них при использовании как ЭЛ материалов.

Комплексы металлов – s-элементов

Среди комплексов щелочных элементов наиболее прочные комплексы способны образовывать литий, поскольку в комплексах катионов щелочных элементов взаимодействие центрального иона и лигандов имеет электростатическую природу. Так, например, известен комплекс лития с 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолом – Li(PBO) (рис. 3-2), который обладает люминесценцией в синей области видимого спектра и уже используется как ЭЛ материал.

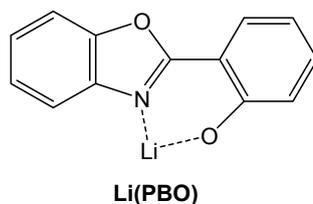


Рис. 3-2. Структурная формула комплекса лития с 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолом (Li(PBO)).

Атомы всех элементов 2-ой группы имеют электронную оболочку благородного газа, поэтому в их комплексных соединениях связь металл-лиганд преимущественно ионная. Самым сильным комплексообразователем среди них является ион Be^{2+} . Необычайно высокая плотность положительного заряда Be^{2+} делает возможным образование комплексов практически со всеми существующими лигандами. Более прочными при этом оказываются связи Be^{2+} с кислород-донорными, а не с азот-донорными лигандами. Ионное взаимодействие “жесткого” Be^{2+} и “жесткого” кислорода дает бóльший энергетический выигрыш (в соответствии с теорией жестких и мягких кислот и оснований Льюиса). Среди элементов 2-ой группы наиболее устойчивые комплексы с монодентатными лигандами у бериллия, при переходе от Be к Ba их устойчивость понижается. Среди комплексов с полидентатными лигандами такой зависимости не наблюдается; только хелатный эффект делает эти соединения устойчивыми, кроме того, чем выше дентатность лиганда, тем более устойчивым будет образующийся комплекс. Поскольку для практического применения необходимы устойчивые к окислению, воздействию температуры и влажности соединения, то наибольшее количество работ, посвященных исследованию фотолюминесцентных свойств комплексов с элементами 2-ой группы – это комплексы бериллия.

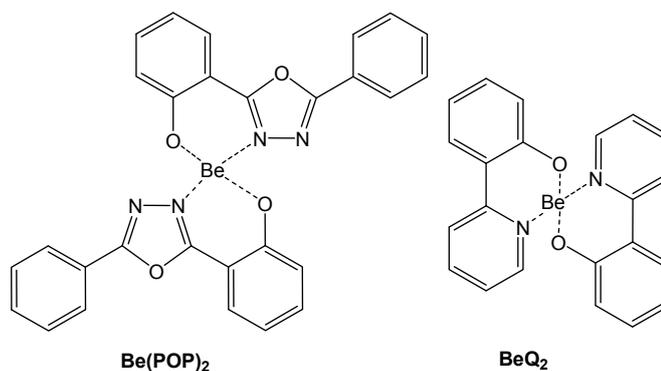


Рис. 3-3. Комплексы бериллия $\text{Be}(\text{POP})_2$ и BeQ_2 .

На рисунке 3-3 приведены примеры комплексов бериллия – электролюминесцентных материалов (НРОР = 2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил)фенол; НQ = 8-оксихинолин).

Комплексы металлов – р-элементов

Элементы 13 группы, бор и алюминий, имеют несколько отличающиеся друг от друга координационные возможности. Так, атом бора, используя вакантную $2p$ -орбиталь, образует комплексные соединения с лигандами, имеющими неподеленные электронные пары. Химические связи во всех комплексных соединениях бора являются ковалентными, то есть ион B^{3+} в них отсутствует. В отличие от бора, алюминий, выполняя при комплексообразовании роль центрального атома, находится в координационном соединении в форме положительно заряженного иона Al^{3+} , координирующего лиганды главным образом за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия, хотя с той или иной долей ковалентной (донорно-акцепторной связи) составляющей, в некоторых случаях довольно значительной. Среди элементов 13 группы именно алюминий является самым сильным комплексообразователем, поскольку его ионный радиус мал и плотность положительного заряда на нем велика. Алюминий образует устойчивые комплексы практически со всеми органическими лигандами. Так же как и другие, сильно поляризующие катионы, имеющие малодеформирующуюся электронную оболочку благородных газов (например, Be^{2+} , Mg^{2+}), катион Al^{3+} в координационных соединениях в большей мере тяготеет к образованию связей с “жестким” кислородом, чем с “мягким” азотом или серой. Алюминий является “диагональным” аналогом бериллия и уступает ему в комплексообразующей способности только в случае монодентатных лигандов, но превосходит его при координации полидентатных лигандов. На рис. 3-1 приведена структурная формула комплекса алюминия с 8-оксихинолином – это соединение является пионером среди ЭЛ материалов на основе координационных соединений и до сих пор ОЭЛУ, созданные на его основе, лидируют по своим характеристикам (см. раздел II); ниже (рис. 3-4) приведены примеры ЭЛ материалов – комплексов бора.

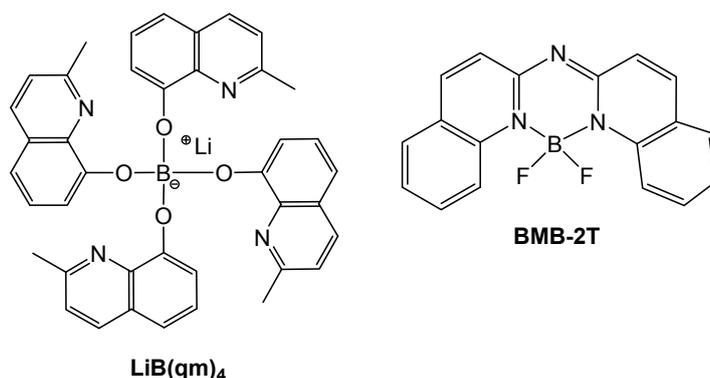


Рис. 3-4. Комплексы бора LiB(qm)₄ и BMB-2T.

LiB(qm)₄ (литий тетра(2-метил-8-оксихинолинато)борат) имеет максимум излучения при 470 нм и является источником белого излучения, тогда как комплекс BMB-2T (5,5'-бис(димеситилборил)-2,2'-битифен) источник синего излучения ($\Phi_F = 86\%$).

Комплексы металлов – d-элементов

Ионы всех элементов 12 группы проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию координационных соединений с преимущественно ковалентными связями, причем устойчивость комплексов с различными лигандами максимальна для ртути. Из-за существенного ковалентного вклада координационные соединения этой группы гораздо более устойчивы, чем аналогичные по составу соединения элементов 2-ой группы. Двухзарядные ионы элементов 12 группы имеют полностью заполненную d^{10} электронную оболочку, поэтому у образуемых ими комплексов отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем. Стереохимия этих комплексов определяется размерами образующих их атомов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Размер иона увеличивается при переходе от цинка к кадмию, в соответствии с этим изменяются их координационные возможности. Так, для Zn^{2+} наиболее характерными являются координационные числа (КЧ) 4 и 5 (хотя есть примеры некоторых комплексов с КЧ = 6), для Cd^{2+} - КЧ = 6. Для Hg^{2+} характерно КЧ = 2 при образовании линейных комплексов и 4 в тетраэдрических комплексах. Октаэдрическая координация лигандов для ртути менее типична, хотя ртуть имеет максимальные размеры атома и иона в 12 группе.

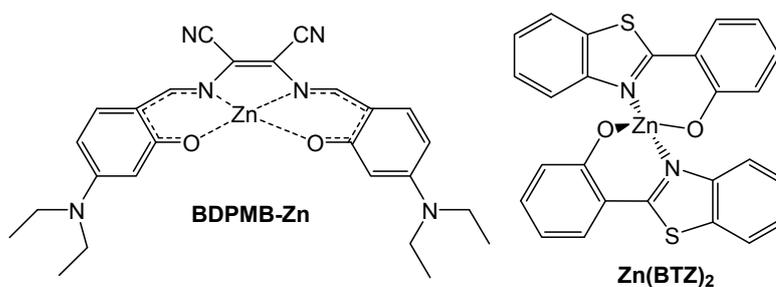


Рис. 3-5. Комплексы цинка BDPMB-Zn и Zn(BTZ)₂.

Примеры источников красного (BDPMB-Zn; $\Phi_F = 67\%$) и белого света ($Zn(BTZ)_2$) приведены на рис. 3-5.

В заключении к этому разделу отметим, что среди всех комплексов металлов наибольшее распространение и применение в структуре ОЭЛУ получили комплексы алюминия, бериллия и цинка с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота, и сопряженные ароматические фрагменты.

2.2. Основные способы управления фотолюминесцентными характеристиками флуоресцентных комплексов s-, p-, d- элементов.

К настоящему моменту накоплено огромное количество экспериментальных и теоретических данных, анализ которых позволяет выявить основные правила управления фотофизическими характеристиками различных классов люминофоров. Для флуоресцентных комплексов, люминесценция которых связана с переносом заряда между уровнями органического лиганда (перенос заряда лиганд-лиганд, ligand-to-ligand charge transfer, LLCT), основными способами управления их фотолюминесцентными характеристиками являются:

- 1) модификация органического лиганда за счет введения различных по природе заместителей;
- 2) замена центрального атома металла.

Следствием изменения состава и строения молекулы является изменение ее электронного строения, то есть положения и топологии граничных орбиталей HOMO и LUMO, что позволяет варьировать:

- 1) положение максимума излучения – цвет люминесценции;
- 2) квантовый выход люминесценции – интенсивность излучения;
- 3) время жизни люминесценции – длительность излучения.

На примерах хорошо изученных комплексов рассмотрим способы управления фотофизическими свойствами молекул.

Комплексообразование.

Как правило, *депротонирование органических лигандов и образование комплексных соединений* приводит к уменьшению энергетической щели между HOMO и LUMO ($\Delta(\text{HOMO-LUMO})$), а, следовательно, к *батохномному сдвигу максимума излучения* в спектрах люминесценции. На рисунке 3-6 приведены кристаллические структуры, спектры фотолюминесценции и значения $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ для 1H-[1,10]фенантролин-2-она (Nophen) и его комплекса цинка. Видно, что максимум излучения в спектре

люминесценции комплекса имеет батохромный сдвиг (489 нм) по сравнению с исходным лигандом (420 нм).

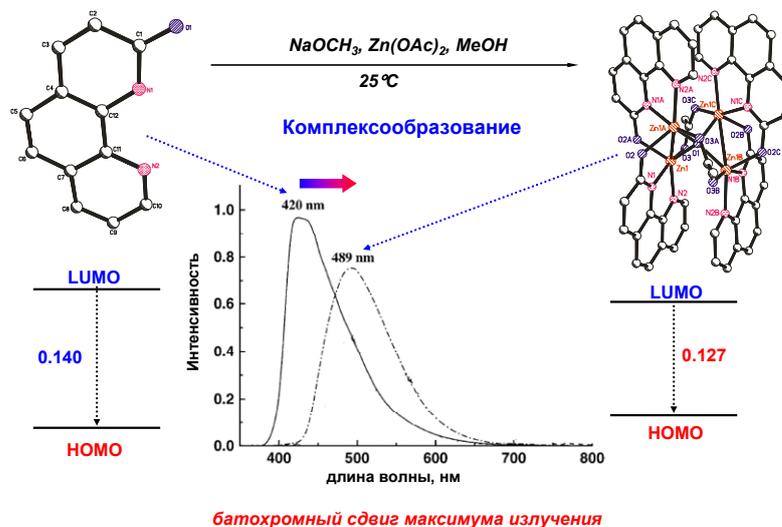


Рис. 3-6. Спектры фотолуминесценции Norphen (1Н-[1,10]фенантролин-2-он) и его комплекса цинка $[Zn_4O(orphen)_4(OAc)_2] \cdot 4H_2O$ (твёрдый образец, $\lambda_{возб.} = 325$ нм; 298 К).

Однако такая зависимость наблюдается не для всех комплексов. Например, в случае комплексов с основаниями Шиффа¹ (рис. 3-7) и производными бензимидазола наблюдается обратная зависимость: максимумы излучения в спектрах фотолуминесценции комплексов цинка(II) имеют гипсохромный сдвиг по сравнению с исходными лигандами (рис. 3-8).

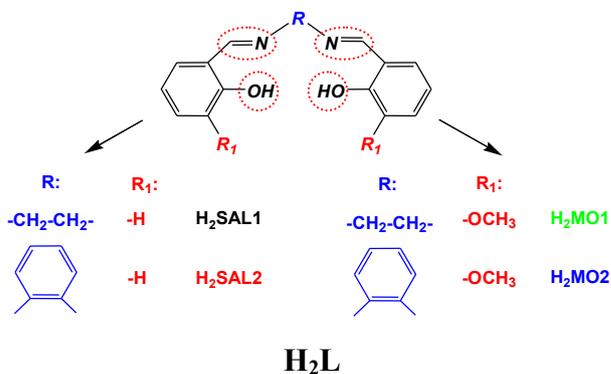


Рис. 3-7. Структурные формулы оснований Шиффа (H_2L).

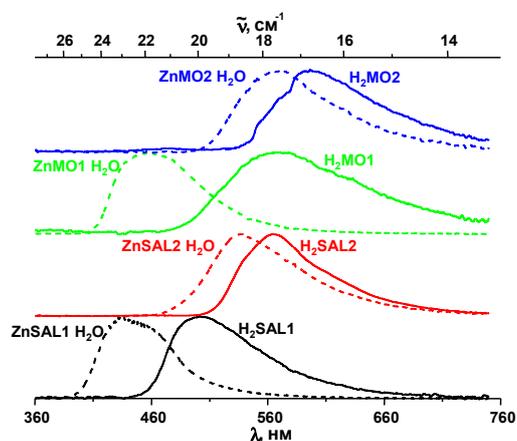


Рис. 3-8. Спектры фотолуминесценции оснований Шиффа и комплексов цинка (твёрдый образец, $\lambda_{возб.} = 337$ нм; 298 К).

Почему это происходит? В молекуле основания Шиффа, находящейся в возбужденном состоянии, происходит внутримолекулярный перенос протона (рис. 3-9), что приводит к образованию низкоэнергетической таутомерной формы и, как следствие, значительному батохромному сдвигу максимума излучения фотолуминесценции H_2L .

¹ Основания Шиффа – соединения, содержащие в своем составе двойную C=N связь и образующиеся обычно в результате конденсации альдегида с соответствующим диамином.

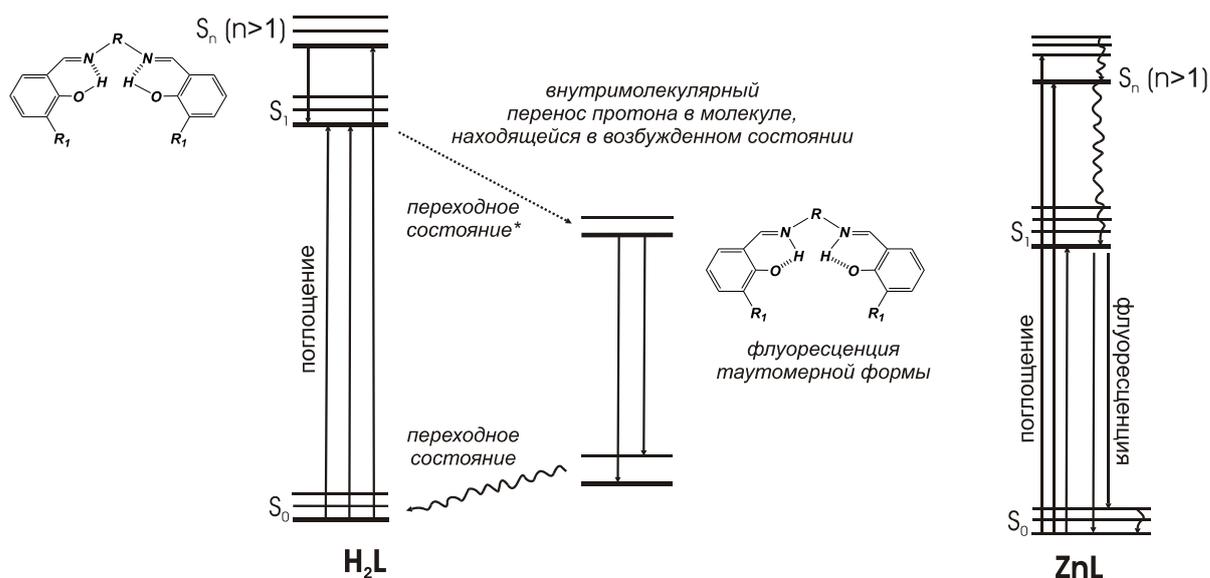


Рис. 3-9. Диаграмма расположения граничных орбиталей оснований Шиффа и комплексов цинка(II) (по результатам теоретического моделирования).

Введение заместителей в структуру органического лиганда.

Поскольку для рассматриваемых нами в настоящем разделе флуоресцентных комплексов s-, p-, d- металлов поглощение энергии и ее излучение происходит за счет переходов между уровнями органического лиганда (НОМО–LUMO), то, варьируя природу заместителей входящих в состав органического лиганда, возможно изменять величину $\Delta(\text{НОМО–LUMO})$, а, следовательно, положение максимума излучения флуоресценции.

Среди огромного количества известных флуоресцентных комплексов – ЭЛ материалов, бесспорным лидером является трис(8-оксихинолинат) алюминия(III) (AlQ_3 , рис. 3-1). Это соединение используется как ЭЛ материал ($\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ нм}$), так и как электрон-транспортный слой в структуре ЭЛУ. Известно, что в этой молекуле π связывающие орбитали (НОМО) локализованы на феноксидной части лиганда, тогда как π^* разрыхляющие (LUMO) на пиридинильной части (рис. 3-10).

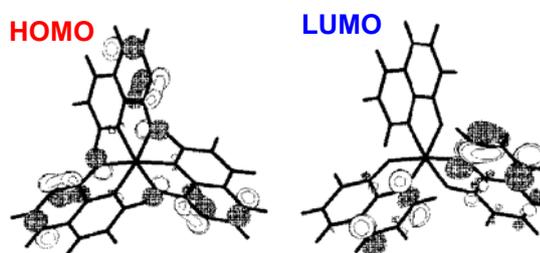


Рис. 3-10. Высшая занятая (НОМО) и низшая свободная молекулярные орбитали (LUMO) AlQ_3 . Введение различных заместителей в каждую из этих частей 8-оксихинолинатного лиганда изменяет положение НОМО и LUMO на шкале энергий. Так, введение электрон-акцепторных заместителей в положение C5 (феноксидная часть лиганда) приводит к

гипсохромному сдвигу максимума излучения, тогда как введение электрон-донорных заместителей имеет обратный эффект – батохромный сдвиг (рис. 3-11).

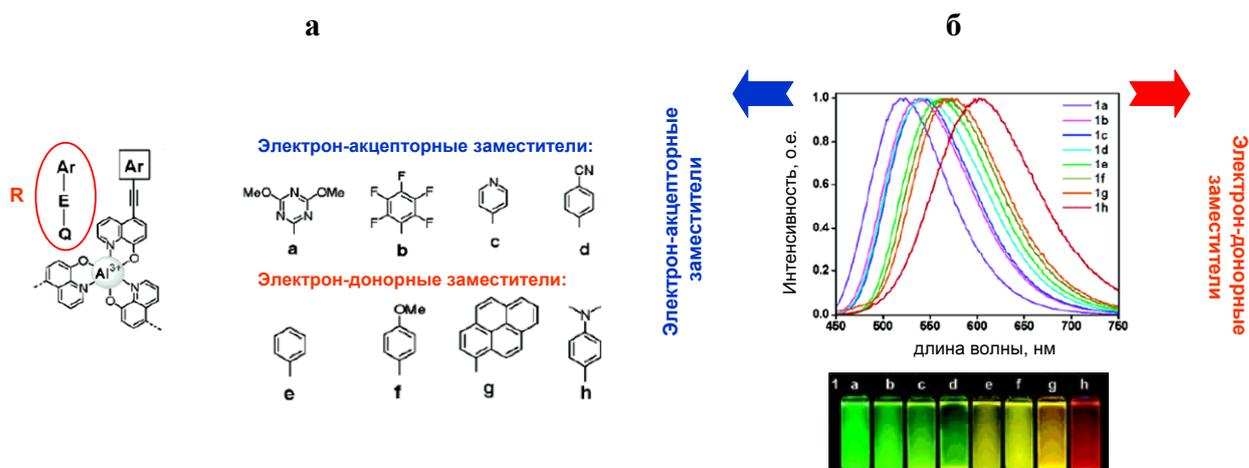


Рис. 3-11. (а) Структурные формулы и (б) спектры фотолуминесценции растворов комплексов алюминия ($\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ нм}$, 298 К).

На примере комплексов цинка с основаниями Шиффа также можно проследить зависимость изменения положения максимума излучения от природы заместителей, входящих в состав органического лиганда (H_2L , рис. 3-7). Так, замена этилендиаминового мостика на *o*-фенилендиаминовый в парах $\text{ZnSAL1}\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSAL2}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnMO1}\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{ZnMO2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (увеличение сопряжения), а также введение донорных метокси-групп в парах $\text{ZnSAL1}\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{ZnMO1}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSAL2}\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{ZnMO2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ приводит к значительному уменьшению разницы между HOMO и LUMO. Теоретически рассчитанное изменение положения HOMO и LUMO при увеличении сопряжения и введении донорных групп находится в соответствии с экспериментальными данными: в спектрах фотолуминесценции $\text{ZnL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы испускания (рис. 3-12).

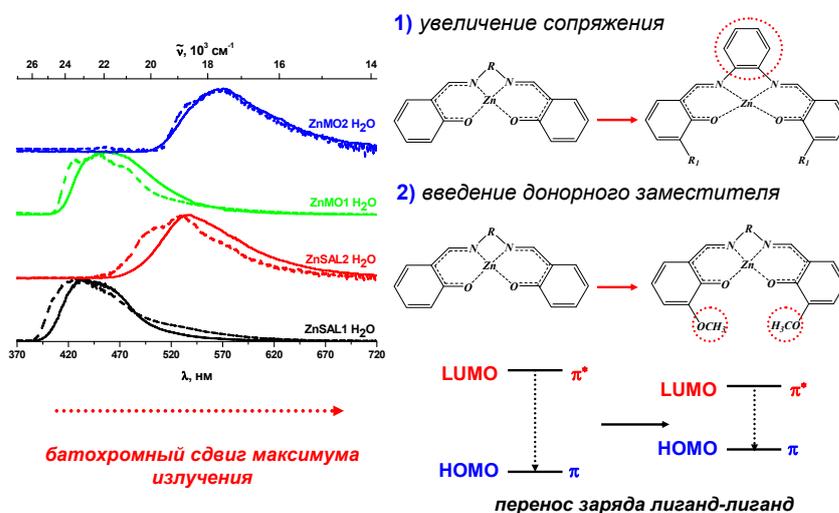


Рис. 3-12. Спектры фотолуминесценции комплексов цинка (твердый образец, $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$, — 298 К, --- 77 К).

Изомерия комплексных соединений, упаковка молекул и межмолекулярные взаимодействия.

Изомерия́ (от греч. – *izos* – равный и *meros* – доля, часть) – существование соединений, одинаковых по элементному составу и молекулярной массе, но различных по физическим и химическим свойствам. Такие соединения называются изомерами. Для координационных соединений существует множество различных типов изомерии. В случае октаэдрических комплексов MN_3O_3 (где М – трехвалентный металл, а N и O – донорные атомы органического лиганда) возможно образование фациальных (*fac*-изомер, с лигандами, расположенными на лицевой стороне; *facial* – лицевой) и меридиональных (*mer*-изомер, конфигурация с тремя одинаковыми лигандами, которые расположены вдоль одного меридиана; *meridional* – меридиональный) изомеров. Для уже упоминавшегося в настоящем курсе комплекса AlQ_3 возможно образование таких изомеры (рис. 3-13).

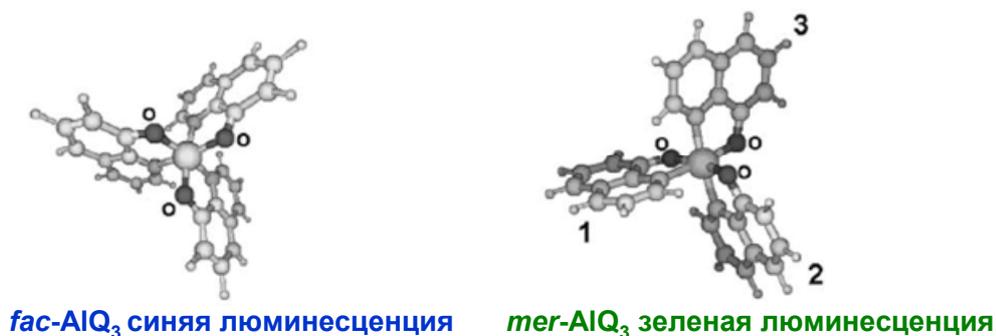


Рис. 3-13. Изомерия комплекса AlQ_3 .

В случае *fac*- AlQ_3 три атома кислорода и три атома азота расположены на противоположных гранях октаэдра – точечная группа симметрии C_3 . Меридиональный изомер обязательно несимметричен – точечная группа C_1 , несимметричные лиганды в таком соединении могут быть пронумерованы 1–3 (рис. 3-13). Используя экспериментальные данные и результаты теоретического моделирования, известные для этих двух изомеров, можно сказать, что *mer*- AlQ_3 является на 4.9 ккал/моль более термодинамически стабильным, чем *fac*- AlQ_3 . По данным теоретического моделирования величина $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ для *mer*- AlQ_3 составляет 3.27 эВ, а для *fac*- AlQ_3 – 3.52 эВ. Исследование фотолюминесцентных свойств разбавленных растворов и твердых образцов *fac*- и *mer*- AlQ_3 (рис. 3-14) показало, что максимум излучения для *fac*- AlQ_3 находится в синей области видимого спектрального диапазона, тогда как *mer*- AlQ_3 – в зеленой области. В разбавленных растворах молекулы можно рассматривать как изолированные, что позволяет сделать вывод о том, что расположение лигандов в молекуле комплекса влияет на электронное строение. В твердом состоянии необходимо учитывать также влияние изомерии на упаковку молекул, поскольку она, в свою очередь, изменяет

положение граничных орбиталей (HOMO, LUMO) и тем самым влияет на фотофизические характеристики соединения.

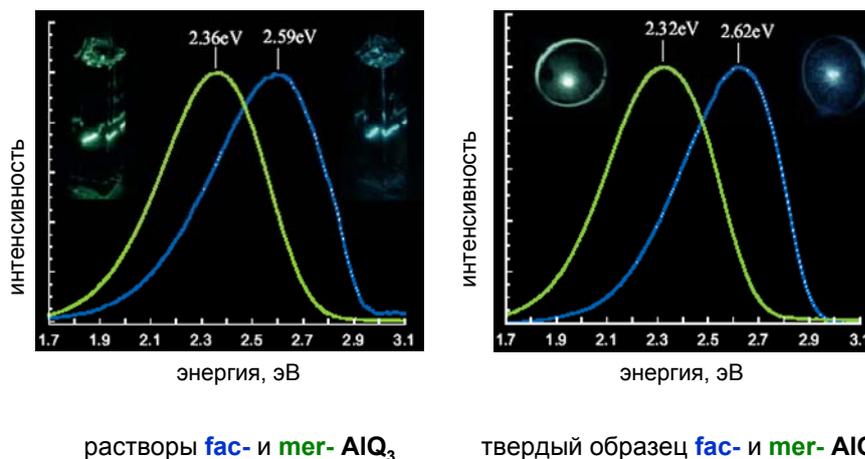


Рис. 3-14. Спектры фотолуминесценции растворов и твердых образцов *mer*- и *fac*-AIQ₃

($\lambda_{\text{возб.}} = 363 \text{ нм}, 298 \text{ К}$).

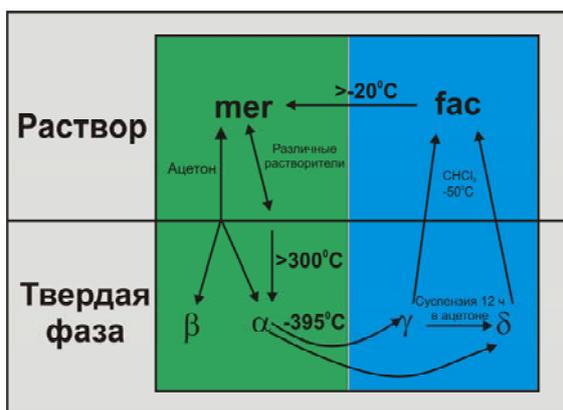


Рис. 3-15. Изомерия и возможные фазовые состояния *mer*- и *fac*-AIQ₃.

На рисунке 3-15 изображена схема, отражающая возможные изомеры и фазовые переходы AIQ₃ в растворе и твердой фазе. Так, *mer*-AIQ₃ в кристаллическом состоянии может существовать в виде α , β фаз, а *fac*-AIQ₃ – в виде γ и δ фаз. Кристаллические структуры α , β фаз (рис. 3-16) состоят из молекул *mer*-AIQ₃, а δ фаза (рис. 3-17) – из молекул *fac*-AIQ₃. Главное различие упаковок молекул – различная степень π - π

стекинга, которая увеличивается при переходе от δ к α и β фазам.

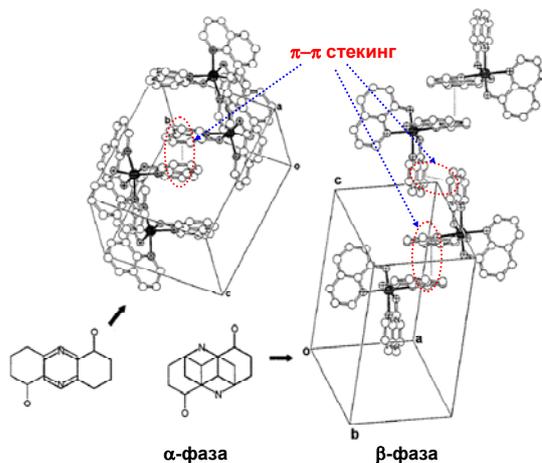


Рис. 3-16. α и β фазы *mer*-AIQ₃.

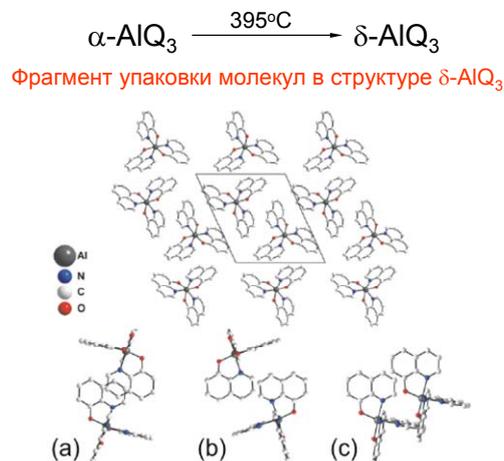


Рис. 3-17. δ фаза *fac*-AIQ₃.

Исследования фотолюминесцентных свойств и электронного строения этих соединений показывает, что π - π стекнинг между сопряженными фрагментами ароматических лигандов приводит к уменьшению $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$, а, следовательно, к батохромному сдвигу максимума излучения.

На примере комплексов цинка с основаниями Шиффа рассмотрим влияние π - π стекнинга в кристаллической структуре их молекул на положение максимума излучения и интенсивность фотолюминесценции. На рис. 3-18 приведены кристаллические структуры комплексов цинка с основаниями Шиффа: (а) $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и (б) $[\text{ZnL}^2_2]$, который является структурным аналогом предыдущего, составляя половину его структуры.

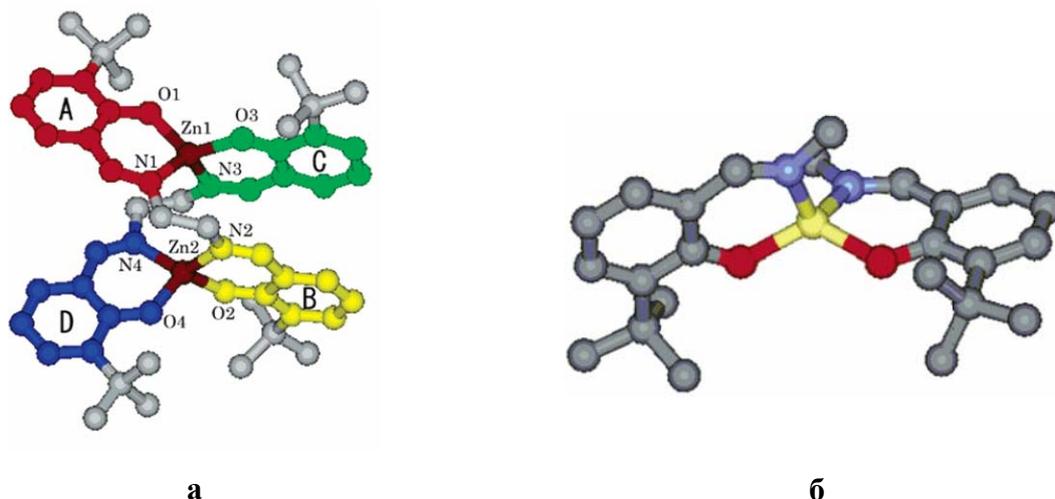


Рис. 3-18. (а) Кристаллическая структура димерного $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и (б) мономерного $[\text{ZnL}^2_2]$.

Из спектров фотолюминесценции растворов $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и $[\text{ZnL}^2_2]$ (рис. 3-19) видно, что максимум излучения в спектре фотолюминесценции $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ имеет батохромный сдвиг по сравнению с $[\text{ZnL}^2_2]$.

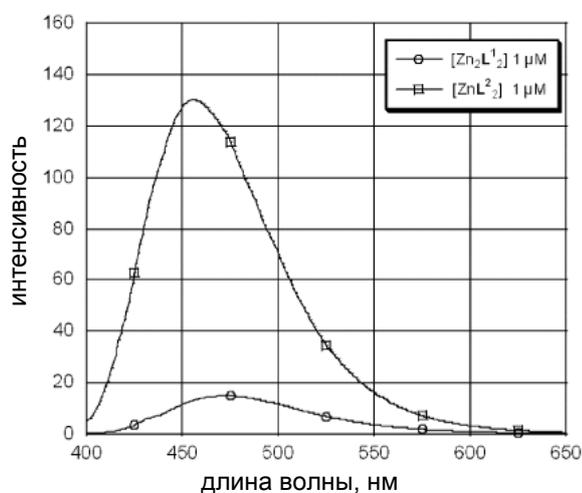


Рис. 3-19. Спектры фотолюминесценции растворов $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и $[\text{ZnL}^2_2]$ (ацетонитрил, $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$, 298 К).

Кроме того, интенсивность излучения $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ ниже, чем у $[\text{ZnL}^2_2]$: абсолютный квантовый выход флуоресценции составляет 0.017 для $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и 0.24 для $[\text{ZnL}^2_2]$. Наибольшее различие в кристаллических структурах $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ и $[\text{ZnL}^2_2]$ связано с тем, что $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ имеет геликоидальное строение. В нем каждая хромофорная часть расположена одна над другой, тогда как в случае $[\text{ZnL}^2_2]$ они практически ортогональны. На рис. 3-18а обозначены хромофорные гетероциклы молекулы $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$: А (красный), В (желтый), С (зеленый) и D (голубой). Они образуют пары, которые взаимодействуют друг с другом – внутримолекулярный π - π стекинг (А–D и В–С). Расстояния между N1–N4 и N2–N3 равны 3.284 и 3.217 Å, соответственно, что практически эквивалентно расстояниям между плоскостями А–D и В–С. В данном случае bathochromный сдвиг максимума излучения и уменьшение интенсивности излучения для соединения со структурой $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]$ по сравнению с $[\text{ZnL}^2_2]$ связан с возникновением π - π взаимодействия внутри геликоидальной димерной структуры.

Таким образом, возникновение π - π стекинга в структуре флуоресцентных комплексов обычно приводит к уменьшению величины $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ – bathochromному сдвигу максимума излучения, и тушению интенсивности флуоресценции за счет появления дополнительных колебательных уровней.

Влияние центрального атома металла.

Как уже обсуждалось выше, образование комплексных соединений приводит к изменению положения максимума излучения в спектрах фотолюминесценции. Повторим, что обычно, депротонирование органических лигандов и образование комплексных соединений приводит к уменьшению $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ и, как следствие, bathochromному сдвигу максимума излучения по сравнению с исходными органическими лигандами. В зависимости от природы центрального атома металла – комплексообразователя возможно проявление различного пространственного расположения лигандов вокруг него. На примере комплексов d^{10} металлов 12 группы – цинка, кадмия и ртути с 1*H*-[1,10]фенантролин-2-оном (Phen) рассмотрим влияние координационного центра на строение образующегося комплекса и его люминесцентные характеристики.

Схема синтеза этих комплексов и их кристаллические структуры приведены на рис. 3-20. Комплекс ртути (2) мооядерный, ион Hg(II) координирует четыре атома азота двух лигандов phen, координационный полиэдр центрального атома – искаженный тетраэдр. Такой координационный полиэдр характерен для комплексов ртути с координационным числом 4 (см. пункт 2.1). В случае же кадмия происходит образование триядерной молекулы, которая содержит три кристаллографически независимых атома Cd(II), координационный полиэдр каждого из которых – искаженный октаэдр (КЧ = 6).

Образование такого окружения и КЧ = 6 характерно для кадмия(II) (см. пункт 2.1). В случае комплекса цинка происходит образование тетраядерных молекул, содержащих Zn_4O центры, координационный полиэдр иона цинка – квадратная пирамида, в данном случае не происходит образование тетраэдрического окружения, которое наиболее характерно для иона цинка(II).

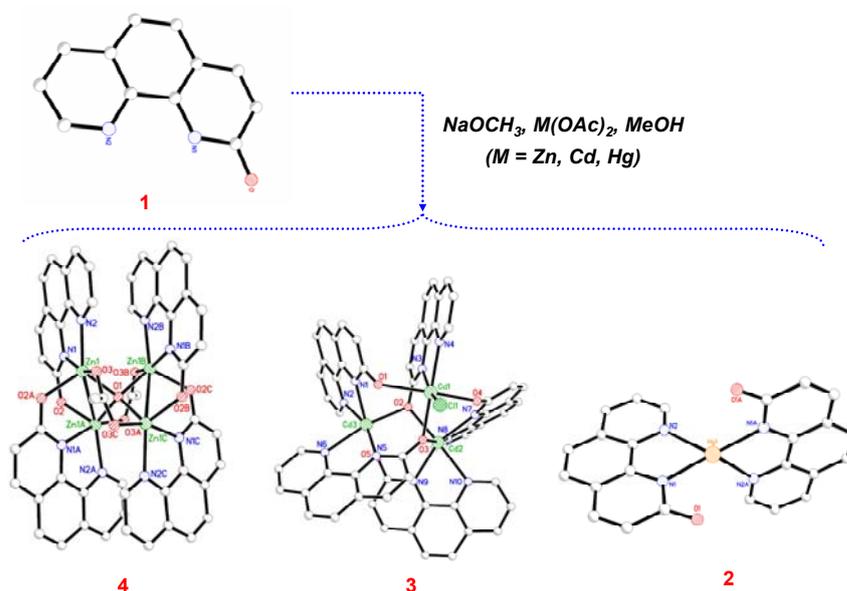


Рис. 3-20. Схема синтеза и кристаллические структуры комплексов цинка (4), кадмия (3) и ртути (2) с Hopen.

Спектры фотолюминесценции твердых монокристаллических образцов этих комплексов представлены на рисунке 3-21.

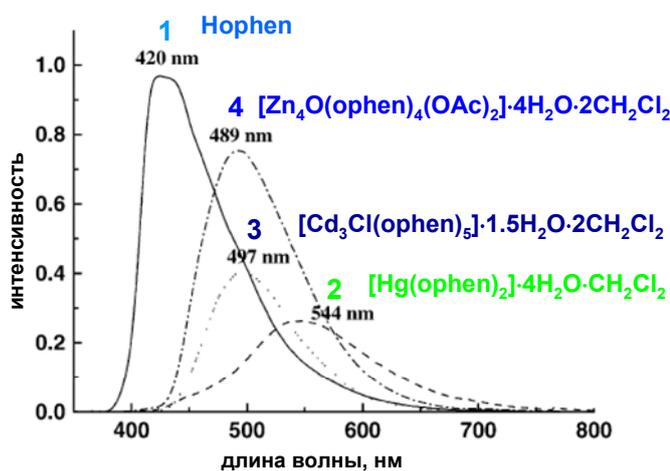


Рис. 3-21. Спектры фотолюминесценции твердых монокристаллических образцов комплексов цинка (4), кадмия (3) и ртути (2) с Hopen ($\lambda_{возб.} = 355$ нм, 298 К).

Максимум излучения в спектре органического лиганда Hopen (1) – 420 нм, при комплексообразовании со всеми металлами происходит bathochromic shift максимума флуоресценции. Для комплекса цинка (4) максимум излучения наблюдается на длине волны 489 нм, а для кадмия (3) и ртути (2) при 497 и 544 нм, соответственно.

Если рассматривать положение максимума излучения по ряду комплексов с различными металлами видно, что при переходе от комплекса цинка (4) к комплексу кадмия (3), а затем к комплексу ртути (2) наблюдается батохромный сдвиг максимума излучения. Естественно предположить, что изменение энергетической структуры лигандов, а именно, уменьшение величины $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ при переходе от комплекса (4) к (2) связано с различием их кристаллических структур. Кроме того, следует принимать во внимание известные для водорода, а также используемых металлов значения величин электроотрицательности: H (2.20), Zn (1.90), Cd (1.69) и Hg (1.65). В соответствии с этим, плотность отрицательного заряда для лиганда *orphen* при комплексообразовании должна увеличиваться. Так, при переходе от комплекса цинка (4) к комплексу кадмия (3) и затем ртути (2) происходит увеличение значения энергии уровня HOMO и уменьшение величины $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$, а, следовательно, батохромный сдвиг максимума излучения флуоресценции. Таким образом, хотя электроны металла комплексообразователя не участвуют в переносе энергии, но, в зависимости от своей природы, они по-разному координируют лиганды и, тем самым, изменяют электронную структуру образуемого комплексного соединения.

Несмотря на известные закономерности и огромный массив экспериментальных данных, позволяющих предсказать изменение положения максимума излучения люминесценции и ее интенсивности, при поиске новых материалов в каждом конкретном случае изучение влияния природы заместителей входящих в состав органических лигандов на состав и функциональные свойства КС на их основе является предметом отдельного исследования.

3. Примеры применения флуоресцентных комплексов в структуре ОЭЛУ.

Рассматриваемые в настоящем разделе координационные соединения s-, p-, d-металлов применяются в структуре ОЭЛУ главным образом в качестве ЭЛ материалов. Кроме этого, они могут быть использованы в качестве проводящих слоев. В рамках настоящего курса лекций мы будем рассматривать примеры применения флуоресцентных комплексов в ЭЛУ только в качестве ЭЛ материалов.

Источники зеленого света

Для источников зеленого излучения Международной комиссией по освещению 1931 г. (МКО; Commission International d'Eclairage, *CIE*) (см. раздел II, лекция №4) установлен стандарт, согласно которому зеленому цвету соответствуют координаты (0.30, 0.60). Среди комплексов s-, p-, d-металлов наиболее широко применяемым и эффективным ЭЛ материалом для создания ОЭЛУ, излучающим в зеленой области

электромагнитного спектра, до сих пор остается комплекс AlQ_3 (рис. 3-1), который был впервые применен для создания ОЭЛУ в 1987 году. На рисунке 3-22 показана наиболее часто применяемая структура ОЭЛУ, в которой материалом с электронной проводимостью (ETL) и одновременно ЭЛ материалом является AlQ_3 . Такая структура устройства используется, например, фирмой Kodak для создания ОЭЛУ мониторов.

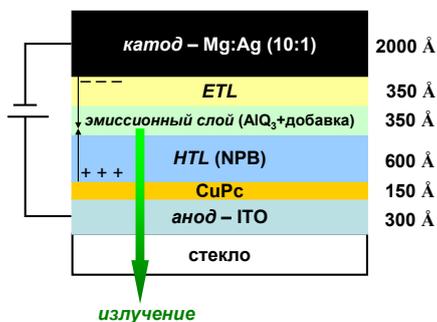


Рис. 3-22. Многослойная структура ОЭЛУ на основе AlQ_3 .

При этом для увеличения эффективности излучения комплекса в состав эмиссионного слоя вносится $\sim 1\%$ добавки органического красителя. В качестве материала с дырочной проводимостью (HTL) используется α -нафтилфенилбифенил амин (NPB). Кроме того, между слоями анода и слоя с дырочной проводимостью наносится слой фталоцианина меди(II) (CuPc), толщина которого обычно составляет 300 Å для уменьшения поверхностного сопротивления анода ($R_s(CuPc) = 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$). Все слои в таком устройстве наносятся при осаждении материалов из газовой фазы в вакууме со скоростью $4 \text{ Å}\cdot\text{с}^{-1}$. Для того, чтобы избежать негативного влияния кислорода, влаги и пыли, содержащихся в воздухе на продолжительность времени работы устройства его покрывают слоем капсулирующего материала в инертной атмосфере. Яркость стандартного устройства на основе AlQ_3 , даже без использования материалов добавок, составляет $510 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при плотности тока $20 \text{ мА}\cdot\text{м}^{-2}$. Координаты CIE для такого устройства составляют (0.30, 0.65).

Кроме AlQ_3 , еще одним лидером, обладающим излучением в зеленой области электромагнитного спектра, среди реально применяющихся материалов является комплекс бора, структурная формула которого приведена на рис. 3-23.

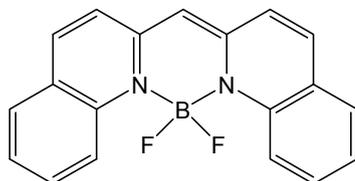


Рис. 3-23. Структурная формула комплекса бора ($\lambda_{\text{макс.}} = 520 \text{ нм}$).

Источники красного света

Согласно стандартам Международной комиссии по освещению для источников красного света координаты CIE составляют ($\geq 0.62, \leq 0.37$). Среди флуоресцентных комплексов, люминесцирующих в красной области видимого диапазона, лидирующее

место по эффективности ОЭЛУ занимает устройство, созданное на основе комплекса цинка(II) с тетрадентатным основанием Шиффа – BDPMB-Zn, структурная формула которого представлена на рис. 3-5. Квантовый выход флуоресценции этого комплекса составляет 67%. Это устройство имеет структуру ITO/TPD/TPD:BDPMB-Zn/AlQ₃:BDPMB-Zn/AlQ₃/Mg:Ag, причем излучение люминесценции комплексом BDPMB-Zn происходит за счет передачи энергии по механизму донор-акцептор-донор. В качестве материала с дырочной проводимостью используется TPD, а комплекс AlQ₃, обладая, кроме высокой эффективности люминесценции, проводимостью, используется в качестве материала с электронной проводимостью. Устройство демонстрирует следующие характеристики: 1) положение по шкале CIE (0.67, 0.32); 2) яркость – 2260 Кд·м⁻² при напряжении 20 В и 3) КПД по току 0.46 Кд·А⁻¹ (при 20 мА·см⁻²). В дополнение отметим, что спектр электролюминесценции не изменяется при изменении концентрации BDPMB-Zn (добавки) в интервале 0.5–3%.

Источники синего света

В случае источников синего цвета, установленными координатами стандарта CIE являются (0.14–0.16, 0.11–0.15). Наибольшее применение в качестве ЭЛ материалов, излучающих в синей области спектра, получили производные AlQ₃ с различными заместителями. Компания Kodak запатентовала основные структуры возможных источников синего света, производных AlQ₃ (рис. 3-24).

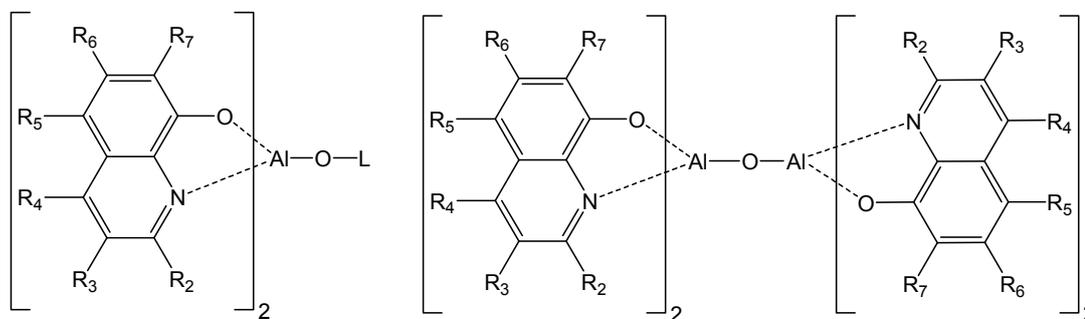


Рис. 3-24. Структурные формулы комплексов, производных AlQ₃ – источников излучения в синей области видимого диапазона (патент Kodak).

Первый комплекс, источник синей люминесценции, использованный в ОЭЛУ – это разнолигандный комплекс алюминия с фенолятным лигандом и двумя R₂-8-хинолилатными лигандами. Следующим был также комплекс алюминия: бис(R₂-8-хинолилат)алюминия(III)-μ-оксо-бис(R₂-8-хинолилат)алюминия(III).

На рисунке 3-25 приведены примеры метил-замещенных комплексов, производных AlQ₃ – синих люминофоров.

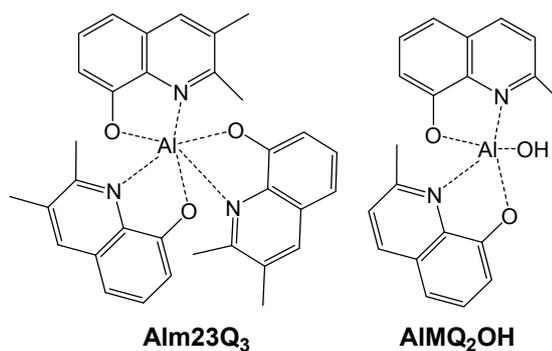


Рис. 3-25. Комплексы, производных AlQ_3 – источники синей люминесценции.

Комплекс трис(2,3-диметил-8-оксихинолилат)алюминия ($Alm23Q_3$) (рис. 3-25) люминесцирует в синей области спектра, максимум излучения для этого соединения равен 470 нм. Эффективность излучения ОЭЛУ со структурой ITO/TPD/ $Alm23Q_3$ /Mg:Ag равна $0.62 \text{ Лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$, максимальная яркость этого устройства равна $5400 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при напряжении 19 В. Бис(2-метил-8-оксихинолилат)алюминия гидроксид, содержащий в своем составе только два оксихинолилатных лиганда (рис. 3-25) также является примером синего люминофора ($\lambda_{\text{макс.}} = 485 \text{ нм}$). Устройство со структурой ITO/CuPc/NPD/ $AlMQ_2OH$ /LiF/Al обладает максимальной яркостью $14000 \text{ Кд}\cdot\text{см}^{-2}$ при $480 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Замена алюминия в этом соединении на бор приводит к образованию комплекса $LiB(qm)_4$ (рис. 3-4), который также излучает в синей области видимого спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 470 \text{ нм}$). ОЭЛУ на основе этого соединения имеет структуру ITO/TPD:PVK/ $LiB(qm)_4$ /Mg:Ag и начинает работать уже при напряжении 5 В. Эффективность люминесценции для него составляет $1.3 \text{ Лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$, а величина максимальной яркости равна $6900 \text{ Кд}\cdot\text{см}^{-2}$.

Комплекс бериллия – бис[2-(2-гидроксифенил)-пиридин]бериллия (BeQ_2 , рис. 3-3) также применяют для создания ОЭЛУ. Так, например, максимум излучения для устройства со структурой ITO/NPD/ BeQ_2 /LiF/Al составляет 465 нм, максимальная эффективность люминесценции $3.43 \text{ Лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ ($3.8 \text{ Кд}\cdot\text{А}^{-1}$), величина яркости соответствует $15000 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$.

5,5'-бис(диметилборил)-2,2'-битиофен (BMB-2T, рис. 3-26) образует стабильные аморфные стекла и обладает эффективной синей фотолюминесценцией с квантовым выходом 86% (раствор в тетрагидрофуране). Однако, спектр электролюминесценции ОЭЛУ на его основе (ITO/m-MTDATA/TPD/BMB-2T/Mg:Ag) имеет широкую полосу излучения за счет образования эксиплекса (см. раздел I) с материалом подслоя (TPD). Это может быть предотвращено введением дополнительного слоя ТВВ (трис(бифенил-4-ил)бензол) между TPD и BMB-2T, что приводит к получению источника синей люминесценции. Анализ данных литературы позволяет сказать, что комплексы бора очень

легко образуют эксиплексы с большинством используемых материалов слоев с дырочной проводимостью.

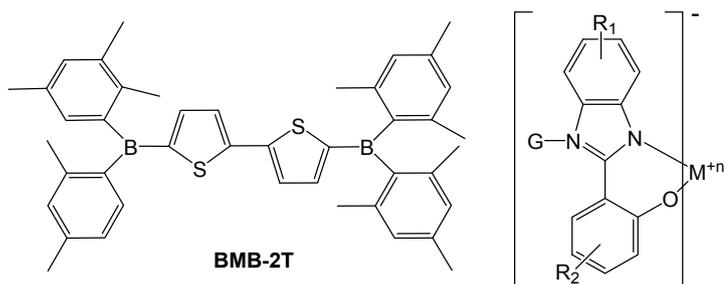


Рис. 3-26. Источники синей люминесценции – комплексы бора, алюминия и бериллия.

Необходимо отметить комплексы металлов с лигандами, производными бензимидазола, которые, также как и производные 8-оксихинолина, запатентованы фирмой Kodak. Известно достаточно большое число комплексов, излучающих в синей области видимого диапазона электромагнитного спектра, координаты *CIE* для них находятся в интервале (0.15–0.16, 0.12–0.17).

Источники “белого света”

Источники белого излучения имеют обширное применение, включающее в себя темновое излучение в структуре экранов на основе жидких кристаллов, для создания полноцветных ОЭЛУ мониторов и как источники света для освещения помещений. На шкале *CIE* координаты белого света установлены и равны (0.313, 0.329).

Наиболее простым методом создания ОЭЛУ – источников белого света, является комбинация в его структуре трех основных цветов люминесценции: синего, зеленого и красного. Многослойная структура такого устройства может быть представлена следующим образом: ITO/TPD/*p*-EtTAZ/AlQ₃/AlQ₃:Нильский красный/AlQ₃/Mg:Ag в котором люминесценция в синей области видимого спектра наблюдается за счет электрон-дырочной рекомбинации в слое TPD, зеленая – в слое AlQ₃, а красная – в слое красителя Нильского красного. Формирование белого источника излучения происходит за счет тщательного контроля зон рекомбинации зарядов и модуляции уровня добавок. Яркость выше 2200 Кд·м⁻² наблюдается при напряжении ~16 В. Кроме того, источники белого излучения могут быть созданы при комбинации синей и оранжево-красной люминесценции.

Кроме описанной выше комбинации излучений, источники белого света могут быть получены на основе некоторых флуоресцентных соединений. Широкие спектры люминесценции некоторых из них удовлетворяют требованиям, предъявляемым к таким источникам. Например, комплекс бис(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолат)цинка

($Zn(BTZ)_2$, рис. 3-27) является самым лучшим к настоящему моменту ЭЛ материалом для создания белых источников излучения на основе ОЭЛУ.

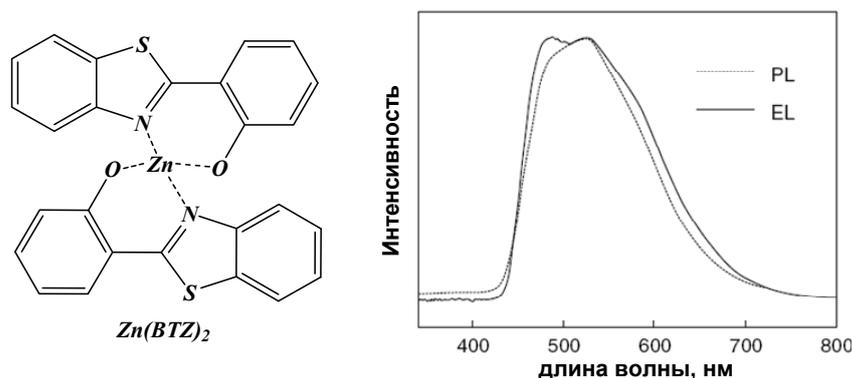


Рис. 3-27. Структурная формула $Zn(BTZ)_2$, его спектр фотолюминесценции и спектр электролюминесценции ОЭЛУ на его основе.

Так, ОЭЛУ со структурой ITO/TPD/ $Zn(BTZ)_2$ /OXD-7/Mg:In обладает зеленовато-белым излучением (CIE (0.246, 0.363)), полуширина полосы испускания составляет 157 нм (рис. 3-27). Максимальная яркость этого устройства достигает $10190 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при напряжении 8 В. Обнаружено, что молекулы $Zn(BTZ)_2$ в твердом состоянии склонны к образованию димерной структуры $[Zn(BTZ)_2]_2$ и электрон-транспортные характеристики этого комплекса выше, чем таковые для AlQ_3 .

Другим примером комплекса – источника белой люминесценции является гидроксифенилпиридин бора (($mdppu$)BF), структурная формула которого приведена на рис. 3-28.

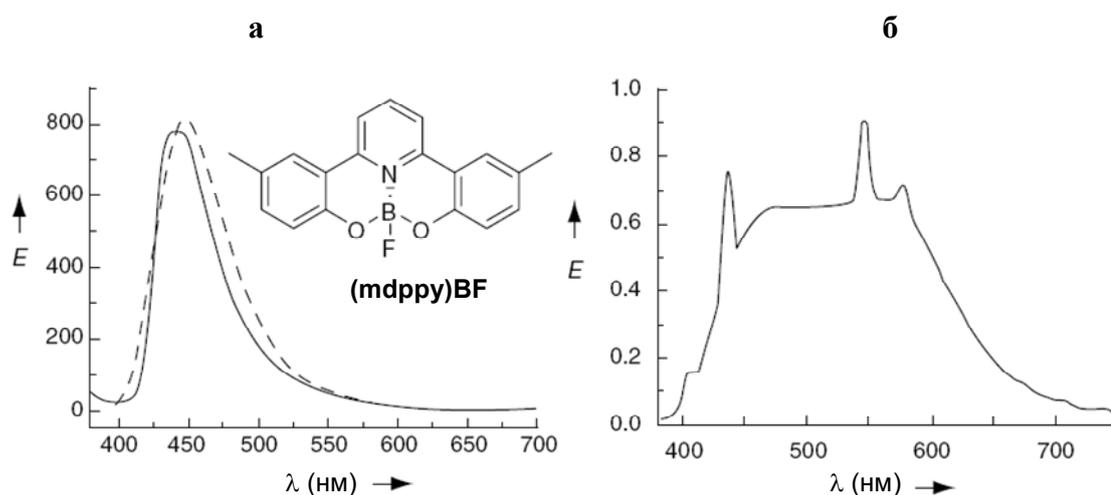


Рис. 3-28. (а) Спектры фотолюминесценции тонкой пленки ($mdppu$)BF (—) и NPD (---), (б) спектр люминесценции ОЭЛУ ITO/NPD/($mdppu$)BF/Al.

Максимум в спектре фотолюминесценции этого комплекса наблюдается при длине волны 450 нм – это источник синей люминесценции. Однако, спектр электролюминесценции ОЭЛУ со структурой ITO/NPD/($mdppu$)BF/LiF/Al представляет собой широкую полосу излучения (CIE (0.30, 0.36)) (рис. 3-28). По-видимому, это происходит за счет образования

эксиплекса между NPD и (mdppy)BF. Эффективность люминесценции такого устройства составляет $3.6 \text{ Лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ ($6.5 \text{ Кд}\cdot\text{А}^{-1}$), достигнутая величина яркости равна $110 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при напряжении 5.5 В.

Здесь приведены лишь некоторые примеры ОЭЛУ на основе флуоресцентных комплексов, что позволяет получить лишь базовые представления о возможных структурах устройств, используемых и разрабатываемых в настоящее время.

Рекомендуемая литература:

- [1] Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина “Химия координационных соединений” // **2007**, Издательский центр “Академия”, Москва. 352 с.
- [2] С.Н. Chen, J. Shi “Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence” // *Coord. Chem. Rev.*, **171** (1998) 161–174
- [3] S. Wang “Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes” // *Coord. Chem. Rev.*, **215** (2001) 79–98
- [4] H. Meng, Z.R. Li “Organic light-emitting materials and devices” // **2006**, RSC Press. 672 p.

Задания для самостоятельной работы:

1. Основные требования, предъявляемые к материалам, которые используются как добавки в слои ЭЛ материала. Необходимость использования таких добавок на примере флуоресцентных комплексов.
2. Электрон-транспортные свойства комплексных соединений.
3. Обзор зарегистрированных патентов: основные классы координационных соединений s-, p-, d- металлов, используемых в качестве ЭЛ материалов и структуры ОЭЛУ на их основе.

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит особенность механизма излучения флуоресцентных комплексов?
2. Назовите основные группы металлов, являющихся координационными центрами флуоресцентных комплексов. Каковы координационные возможности этих металлов?
3. Каковы основные способы управления фотолюминесцентными характеристиками флуоресцентных комплексов?
4. Почему в случае оснований Шиффа комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу максимума излучения флуоресценции?
5. Приведите примеры флуоресцентных комплексов – материалов ОЭЛУ.