

На правах рукописи



Брага Елена Владимировна

**КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-
ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж
2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
«Крымский федеральный университет им. В. И Вернадского»

Научный руководитель: **Гусев Алексей Николаевич**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Сидоров Алексей Анатольевич**
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН), лаборатория химии
координационных полиядерных
соединений, главный научный сотрудник

Бурлов Анатолий Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный
университет», научно-исследовательский
институт физической и органической
химии, главный научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет». г.
Казань**

Защита состоится 13 апреля 2023 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета
24.2.288.04 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г.
Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>
Автореферат разослан 21 февраля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последнее десятилетие поиск новых материалов для электроники вызывает все больший интерес ученых и инвесторов по всему миру. Особое внимание уделяется созданию новых оптических и магнитных материалов, необходимых для развития цифровых технологий. Традиционные неорганические и органические материалы, несмотря на имеющиеся преимущества, вышли на известный предел функциональных возможностей. Поэтому все больше научных центров обращают свое внимание на так называемые гибридные металлорганические материалы, представляющие по своей химической природе координационные соединения, обладающие функциональными свойствами. Комбинация в таких молекулах неорганического компонента (катионы металлов и неорганические анионы), определяющего структурную жесткость и функциональность материала, с органическим компонентом, позволяющим настраивать и модифицировать свойства, существенно расширяет возможности материаловедения. При этом, несмотря на большое количество описанных классов координационных соединений, примеров реального их использования в электронике до последнего времени было крайне мало. Это связано с междисциплинарным характером исследований, требующим привлечения специалистов разных профилей, что редко реализуется в пределах одной научной школы.

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка материалов для развития цифровых технологий и, в частности, для создания полноцветных органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ или OLED). Анализ литературных данных показывает, что координационные соединения являются идеальными кандидатами для решения данной задачи. Обязательным требованием для создания OLED является получение источников трех основных цветов: синего, зеленого и красного. Проблема двух последних цветов практически решена – на сегодняшний день известно большое количество люминофоров различной природы, отвечающих высоким требованиям (яркость, эффективность, долговечность и доступность) к использованию их в промышленности. Дизайн источников синей эмиссии является перспективной областью исследований. Описанные в литературе люминофоры обладают высокой стоимостью (комплексы Ir, Pt), не обладают достаточной яркостью и цветовыми характеристиками (комплексы Zn, B, Mg), быстро деградируют под действием электрического тока при использовании (органические люминофоры). В связи этим целенаправленный поиск новых объектов, которые могут быть использованы для решения «проблемы синего цвета» является актуальной задачей химии координационных соединений.

Настоящая работа выполнена в контексте решения вышеуказанных проблем и является частью плановых научных исследований, проводимых на кафедре общей химии КФУ им. В.И. Вернадского, в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ проект №10.1622.2017/PP, гранта Президента РФ для молодых ученых №MD-1765.2019.3 (исполнитель),

государственного задания Министерства образования и науки РФ проект №3874.

Цель диссертационного исследования

Молекулярный дизайн, синтез и исследование свойств координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов как потенциальных эмиттеров синего излучения в электролюминесцентных устройствах.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Синтезировать азометиновые производные на основе 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
2. Определить оптимальные условия синтеза координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
3. Синтезировать координационные соединения цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
4. Установить состав и строение синтезированных комплексов.
5. Установить факторы, определяющие люминесцентные свойства координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
6. Получить ОЭЛУ на основе синтезированных комплексов и оценить их характеристики в качестве эмиттера или проводящего слоя.

Научная новизна работы

1. Разработаны и оптимизированы условия синтеза координационных соединений цинка с различными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.
2. Получены и охарактеризованы по данным элементного анализа, ЯМР, РСА, ТГ, ИК- и масс-спектрологии, циклической вольт-амперометрии 25 новых координационных соединений, проявляющих интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра.
3. На основе синтезированных в работе комплексов цинка получены 4 электролюминесцентные ячейки с рекордными, для соединений данного класса показателями эффективности и яркости.
4. Сформулированы рекомендации по методам улучшения световых параметров изготовленных устройств.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Полученные в ходе работы данные о строении, составе и физико-химических свойствах органических лигандов и координационных соединений цинка с основаниями Шиффа позволяют реализовывать целенаправленный молекулярный дизайн люминофоров, излучающих в заданном спектральном диапазоне и осуществлять тонкую настройку фотофизических параметров (квантовый выход, время жизни положение максимума излучения).

Полученные в результате работы соединения показали себя перспективными материалами для создания синих электролюминесцентных устройств с рекордными для азометиновых комплексов показателями яркости.

Полученные комплексы могут быть рекомендованы для промышленного использования при создании синих OLED.

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулярный дизайн, методики синтеза, структурные и спектральные данные 25 координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, демонстрирующих в твердом состоянии интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра.

2. Дискретное молекулярное строение координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в сочетании с высокой термической стабильностью позволяет использовать вакуумное напыление для создания тонких пленок на их основе.

3. Наличие водородных связей и стэкинг-взаимодействий приводит к реализации эксимерных переходов, что проявляется в виде появления дополнительных полос в спектре и смещении положения максимумов излучения при изменении длины волны возбуждения.

4. Многослойные OLED устройства, созданные на основе синтезированных комплексов, проявляют интенсивную электролюминесценцию в синей области спектра, и демонстрируют рекордные для данного класса эмиттеров показатели эффективности и яркости.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на всероссийском кластере конференций по неорганической химии с международным участием «InorgChem-2018» (Астрахань, 2018); XIV, XV, XVI, XVII, Международных конференциях "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2017, 2018, 2019, 2020). XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2021).

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя заключается в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, и участии в разработке плана исследования. Синтез лигандов и координационных соединений на их основе, монокристаллов для РСА, а также их исследование методами элементного анализа, ИК, УФ-спектроскопии, люминесцентного анализа и термогравиметрии выполнены автором.

Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с д.х.н. профессором РАН М. А. Кискиным (ИОНХ РАН, г. Москва) и М. А. Крюковой (СПбГУ Санкт-Петербург).

Квантово-механические расчеты проводились совместно с Ph.D. Глебом Барышниковым (Королевский технологический институт КТН).

Изготовление OLED устройств проводилось совместно с Кристиной Иванюк (Национальный университет «Львовская политехника»).

Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. доцентом А. Н. Гусевым при участии д.х.н., профессора В. Ф. Шульгина.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Основные положения работы представлены на 5 конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 118 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и двух приложений, содержит 53 рисунка, 13 таблиц и список литературы (108 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **«Введении»** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

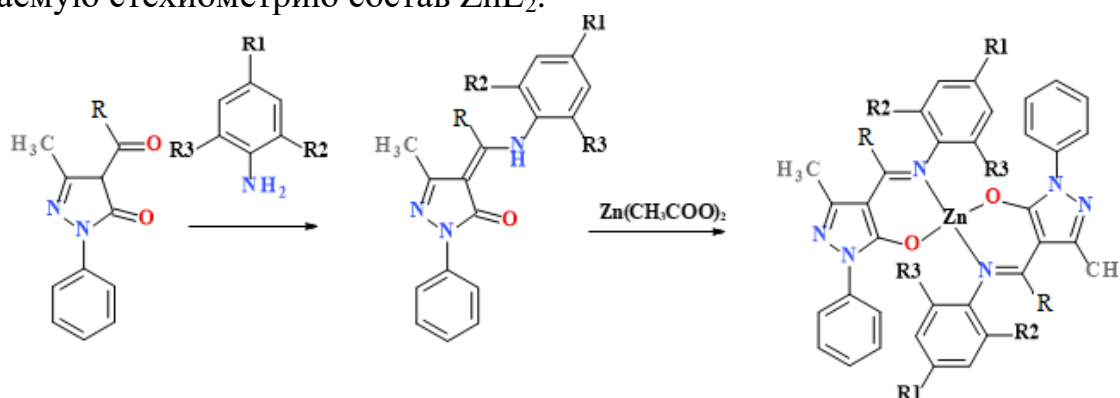
Глава 1 **«Обзор литературы»** включает обобщение литературных данных об азометинах, способах их координации, и свойствах координационных соединений цинка на их основе.

Глава 2 **«Материалы и методы исследования»** описывает методики синтеза лигандов и координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, описание исследований синтезированных соединений методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа, электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, спектроскопии возбуждения и люминесценции, электрохимических характеристик и электролюминесценции).

Глава 3 **«Обсуждение результатов»** содержит результаты синтеза, исследования структуры и свойств новых соединений.

Анализ литературных данных показал, что хелатные комплексы цинка с лигандами на основе азометинов, проявляющие ярко-выраженные люминесцентные свойства, привлекают внимание в качестве материалов, используемых для создания активных слоев электролюминесцентных устройств, благодаря доступности, термической стабильности, широкой вариабельности структур, электрон-транспортной способности, легкой сублимации в вакууме. Особый интерес представляют соединения, проявляющие люминесценцию в диапазоне 400-450 нм – так называемые – «синие люминофоры», благодаря тому, что они являются наименее доступными составляющими белых излучателей в оптоэлектронике и полноцветных OLED. Варьирование люминесцентных свойств комплексов цинка с азометинами легко реализуется за счет модификации органических лигандов. В диссертационной работе описаны два типа координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов: на основе ароматических аминов и на основе алифатических и ароматических диаминов.

Исходные лиганды первого типа HL¹-HL¹⁵ легко получают путем конденсации ацилпиразолона и соответствующих ароматических аминов в спиртовом растворе (Схема 1). Азометины представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета с температурой плавления от 150 °С до 172 °С. Строение лигандов установлено на основании элементного анализа, ИК, ¹H -ЯМР спектроскопии. Бисхелатные комплексы цинка **1-15** синтезировали кипячением в этаноле соответствующего азометина и дигидрата ацетата цинка в мольном отношении 2:1 (Схема 1). Все комплексы являются мелкокристаллическими веществами от белого до светло-желтого цвета. По данным элементного анализа и масс-спектрологии комплексы **1-15** имеют ожидаемую стехиометрию состав ZnL₂.



1 – R = R1 = R2 = R3 = H; **2** – R1 = F, R = R2 = R3 = H; **3** – R1 = CH₃, R = R2 = R3 = H; **4** – R1 = CH₃O, R = R2 = R3 = H; **5** – R1 = C(CH₃)₃, R = R2 = R3 = H; **6** – R = R1 = R3 = H, R2 = F; **7** – R = R1 = R3 = H, R2 = CH₃O, **8** – R = H, R1 = R2 = R3 = CH₃, **9** – R = Phen, R1 = H, **10** – R = Phen – R1 = CH₃, **11** – R = Phen, R1 = F, **12** – R = Phen, R1 = CH₃O, **13** – R = Phen, – R1 = (CH₃)₃C, **14** – R = Phen, R1 = NH₂, **15** – R = Phen, R1 = NO₂

Схема 1. Синтез азометинов HL¹-HL¹⁵ и комплексов цинка **1-15**

Поскольку полученные вещества рассматривались как кандидаты для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств была исследована их термическая стабильность. Термическую стабильность образцов определяли экспериментально по кривым потери массы в атмосфере азота. Установлено, что все комплексы устойчивы вплоть до температур 300 °С и выше.

В ИК-спектрах комплексов цинка **1-15** регистрируются малоинтенсивные полосы валентных колебаний групп C_{ар}-H в области 3090-3010 см⁻¹ и CH₃-групп в области 2980-2850 см⁻¹. В области 1610-1400 см⁻¹ наблюдается серия валентно-деформационных колебаний ароматических и гетероциклических колец. Наиболее показательным в ИК-спектрах комплексов является исчезновение полосы Амид-I в области 1660-1672 см⁻¹. Вместо этого появляется полоса, отсутствующая в ИК-спектре свободных лигандов с максимумом при 1335-1353 см⁻¹, характерная для колебаний C–O, и полоса азометиновой группы

C=N, в области 1612-1622 cm^{-1} . В низкочастотной области спектров комплекса **1-15** выделены полосы, отвечающие колебаниям Zn-O и Zn-N, соответственно, в областях и 432-438 cm^{-1} и 621-633 cm^{-1} . Таким образом, можно предположить, что координация азотсодержащих лигандов происходит через атомы азота и кислорода.

Молекулярная и кристаллическая структура комплексов **1**, **6**, **8** и **10** установлена по данным РСА (Рисунок 1). Соединения имеют молекулярное строение и кристаллизуются в триклинной сингонии. Катион цинка находится в тетраэдрическом окружении. Координационная сфера образована атомами кислорода и азота двух молекул лиганда в депротонированной форме. Длины связей координационного полиэдра близки к стандартным значениям.

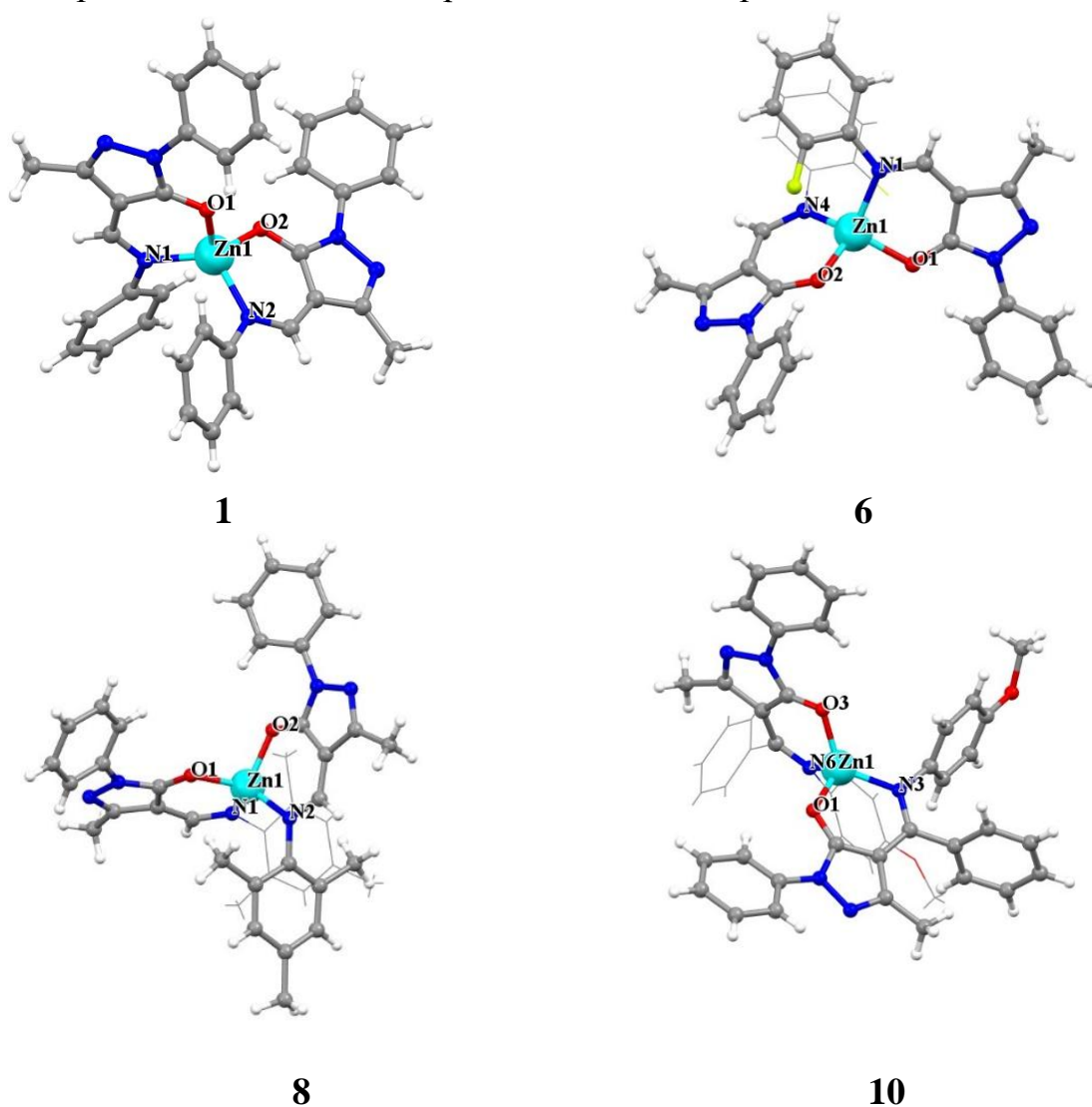


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов **1**, **6**, **8**, **10** (РСА)

В лигандах второго типа (HL^{16} - HL^{25}) были использованы диамины, (Схема 2), которые «сшивают» две молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Варьирование типа мостиковой группы, позволяет легко настраивать люминесцентные свойства соединений. Целевые комплексы

получали конденсацией 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и соответствующего диамина в метаноле (2 : 1) с последующим добавлением дигидрата ацетата цинка и двух эквивалентов триэтиламина, для полного депротонирования лиганда (Схема 2). Комплексы охарактеризованы методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК, ЯМР- и масс-спектрологии. В масс-спектрах **16-25** комплексов наблюдается интенсивный пик, соответствующий катионам ZnL^+ , что подтверждает образование моноядерных молекулярных комплексов с соотношением металл-лиганд 1:1.

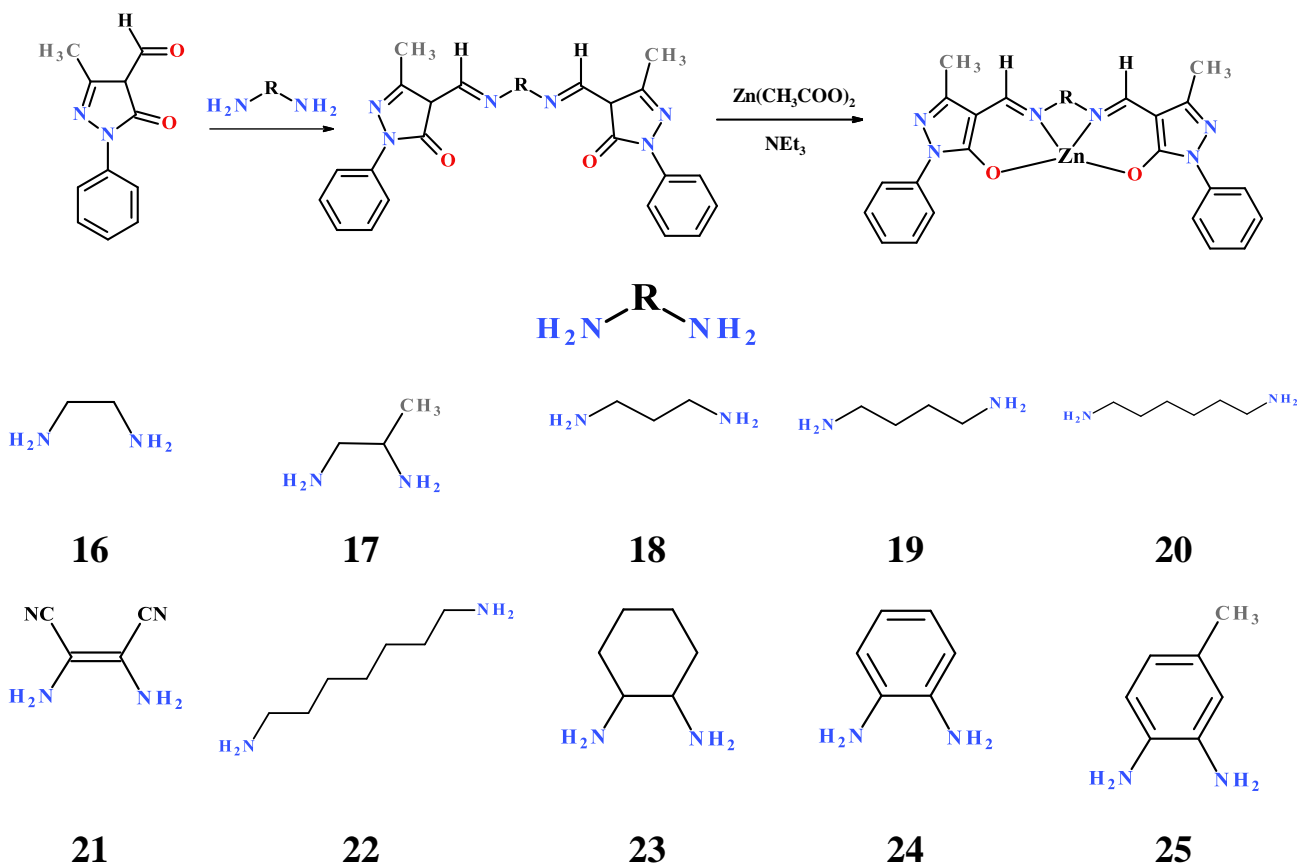


Схема 2. Синтез азометинов HL^{16} - HL^{25} и комплексов цинка **16-25**

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии азометины координируются в депротонированной иминовой форме. ИК спектры соединений **16-25** в целом близки между собой. В спектрах комплексов исчезают полосы валентных колебаний $=CH-NH-$ фрагмента, присутствующие в спектре лигандов и появляются интенсивные полосы в области $1609-1639\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям азометинового фрагмента $C=N$ координированного лиганда. Кроме того, в спектрах комплексов **16-25** появляется новая интенсивная полоса поглощения с максимумом $1331-1377\text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентным полосам $C_{pyr}-O$, подтверждая образование депротонированной иминовой формы лиганда при координации. Это предположение подтверждается данными ЯМР, которые показывают отсутствие сигналов

протонов NH и появление сигналов $\text{HC} = \text{N}$ (при 8,18 – 8,83 м.д.) в виде типичного синглета.

Для соединения **16**, методом функционала плотности (DFT) был получен полный набор реальных частот колебаний (Рисунок 2) совпадающий с набором полос, полученных экспериментально. В рассчитанном ИК-спектре комплекса **16** исчезают полосы NH и $\text{C}=\text{O}$. Появляется новая интенсивная полоса при 1609–1639 cm^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$ основания Шиффа. Следует отметить, что деформационное колебание молекулы воды $\text{H}-\text{O}_3-\text{H}$ также вносит значительный вклад в интенсивность полосы при 1634 cm^{-1} . Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ фенильных колец находятся при 1597 cm^{-1} .

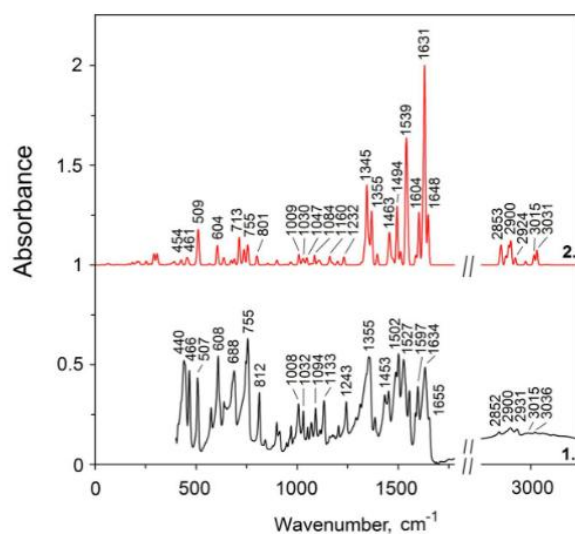


Рис. 2. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) ИК-спектры комплекса **16**

Комплексы **16** и **25** являются молекулярными, и кристаллизуются в моноклинной сингонии. Катион цинка комплекса пентакоординирован за счет двух атомов азота и двух атомов кислорода полностью депротонированной тетраденатной молекулы лиганда. Пятое место в координационной сфере обоих комплексов занимает атом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр представляет искаженную квадратную пирамиду.

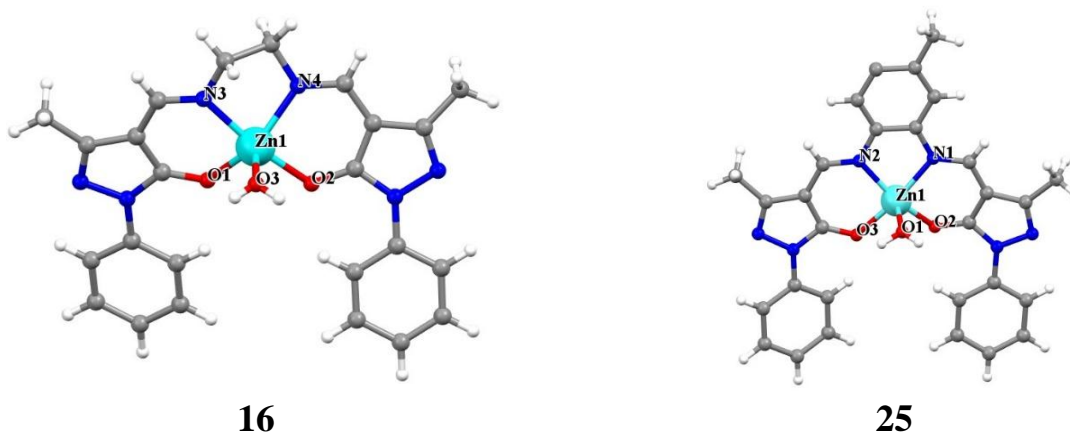


Рис. 3. Молекулярная структура комплексов **16** и **25**

Фотофизические характеристики всех комплексов были исследованы для кристаллических образцов и растворов. Электронные спектры поглощения растворов всех комплексов записаны для твердых образцов. Общий вид спектров поглощения комплексов **1-15** однотипен. В диапазоне от 250 до 600 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 340–352 нм, соответствующая внутримолекулярным $\pi-\pi^*$ переходам азометиновой группы и внутримолекулярным переходам металл – лиганд.

В спектрах растворов комплексов **16-20** и **22** с алифатическим линкером наблюдаются три полосы поглощения. Удлинение алифатического линкера и введение заместителей в мостик не оказывают существенного влияния на спектр поглощения. Первая полоса с центром 285–288 нм может быть отнесена к $\pi-\pi^*$ переходу в фенильных кольцах (рисунок 4). Вторую полосу в диапазоне длин волн 295–301 нм можно отнести к внутримолекулярным электронным переходам $n-\pi^*$ несвязывающих электронов атомов азота пиразольных колец и азометиновых групп. Последнюю полосу поглощения в диапазоне 337–346 нм можно отнести к внутримолекулярным взаимодействиям металл – лиганд в пределах всего комплекса.

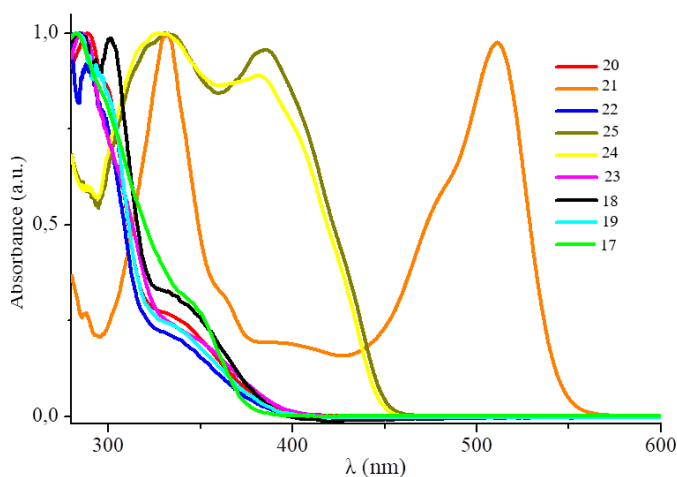


Рис. 4. Электронные спектры поглощения твёрдых образцов комплексов **17-25**

Так как данные соединения рассматривались как кандидаты для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств в первую очередь были исследованы фотофизические характеристики их кристаллических образцов (таблица 1).

Комплексы **1-8** демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра (таблица 1). Спектры имеют вид широкой полосы с максимумом излучения от 436 до 485 нм (Рисунок 5а). Визуально люминесценция комплексов воспринимается как синяя. Наиболее «чистое» синее излучение с координатами CIE ($x = 0,140$, $y = 0,146$) демонстрирует комплекс **5**. Следует отметить, что однозначной зависимости положения максимумов излучения от электрон-донорной способности заместителей в

фенильном кольце не выявлено. Обычно положение максимума излучения батохромно смещается при введении электрон-донорных групп и гипсохромно при введении электрон-акцепторных. На рисунке 5 а видно, что введение электрон-донорных метильных или трет-бутильных заместителей приводит к сдвигу максимума излучения как в коротковолновой области (комплексы **5** и **8**), так и в длинноволновой области (комплекс **3**) относительно спектра незамещенного образца. Спектры комплексов **9-15**, содержащих фенильных заместителей в целом батохромно смещены по сравнению с незамещенными аналогами. Наибольшее смещение в красную область характерно для комплекса **15**, содержащего заместитель NO_2 демонстрирующего оранжевую эмиссию (CIE 0,485; 0,505).

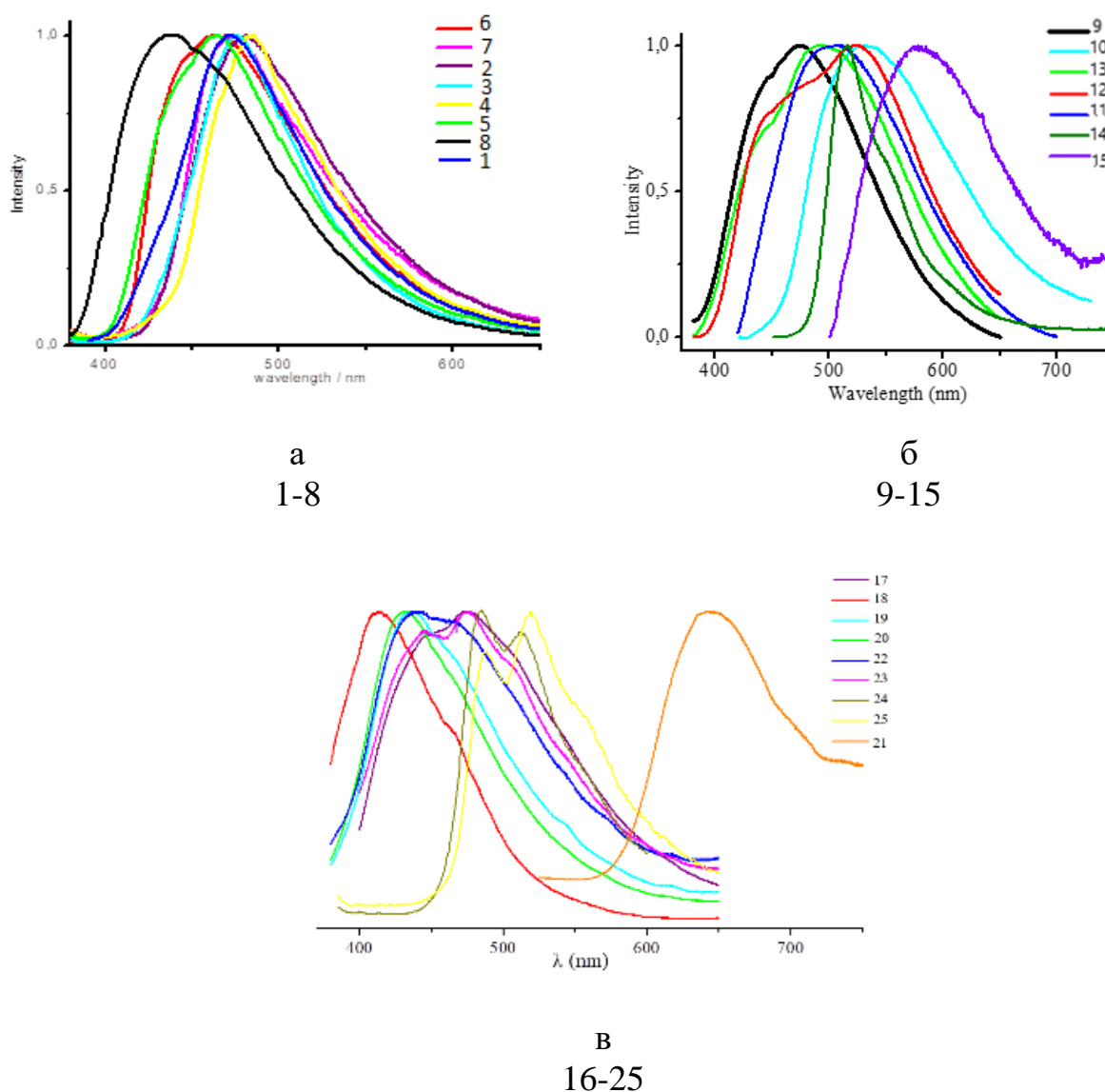


Рис. 5. Нормализованные спектры люминесценции комплексов **1-25** в кристаллическом состоянии при комнатной температуре

Результаты исследования люминесценции кристаллических образцов исследуемых комплексов

Комплекс	Максимум эмиссии, λ_{\max} , нм	QY, %	CIE	Время жизни, нс
1	471	55,3	0,179;0,225	2,45
2	480	41,7	0,206;0,288	2,16
3	485	17,7	0,166;0,229	2,16
4	485	9,6	0,164;0,268	2,32
5	464	16,9	0,140;0,146	2,18
6·EtOH	465	35,4	0,17;0,18	1,88
6·CH ₃ CN	465	73,1	0,17;0,20	1,86
6	460	8,4	0,17;0,19	1,85
7	473	10,5	0,199;0,245	2,13
8	436	54,5	0,158;0,127	1,98
9	474	23,6	0,175;0,209	12,8
10	533	11,2	0,348;0,530	9,0
11	495, 508	21,1	0,240;0,378	9,5
12	470 (sh), 523	49,2	0,200;0,304	10,8
13	490	30,9	0,204;0,297	10,2
14	515	12,2	0,284;0,645	7,8
15	577	3,1	0,485;0,505	6,5
16	419, 433, 468	5,1	0,182 0,223	3,1
17	448, 475	24,4	0,190 0,24	11,3
18	413	55,0	0,16 0,112	10,3
19	436	29,4	0,151 0,152	9,9
20	430	23,6	0,151 0,121	9,3
21	643	4,8	0,689 0,302	14,2
22	441 464	16,3	0,148 0,171	8,7
23	444, 477	10,5	0,149 0,182	8,9
24	487, 518	8,4	0,239 0,611	14,5
25	484, 512	7,1	0,231 0,578	14,1

Значительная вариабельность в спектрах люминесценции наблюдается также для комплексов **16-25**. При переходе от алифатического к ароматическому спейсеру (Рисунок 5в) наблюдается плавное смещение максимума эмиссии в красную область спектра, что согласуется с электронодонорной способностью и сопряжением в соответствующих лигандах (таблица 1).

Комплексы **1–25** в твердом состоянии демонстрируют квантовые выходы от 3 до 73%, что делает их перспективными кандидатами в качестве синих эмиттеров для OLED. Кривые затухания люминесценции хорошо аппроксимируются биэкспоненциальными функциями. Времена жизни люминесценции в твердом состоянии ($\tau_{av} = 1,85-14,5$ нс) больше, чем в растворе

($\tau_{av} = 4,5-8,2$ нс), что может быть связано с их менее полярной природой в кристаллическом состоянии.

Интересные данные получены при анализе спектров люминесценции 10^{-5} М растворов комплексов **1-8** (рисунок 6). При возбуждении светом с длиной волны 410 нм растворы соединений **1-7** в хлороформе демонстрируют эмиссию с одним максимумом при 467–480, а спектр комплекса **8** содержит два максимума при 481 и 506 нм. Согласно правилу Каша, положение максимума эмиссии не должно зависеть от длины волны возбуждения, но для исследуемых соединений наблюдается отклонение от этого правила.

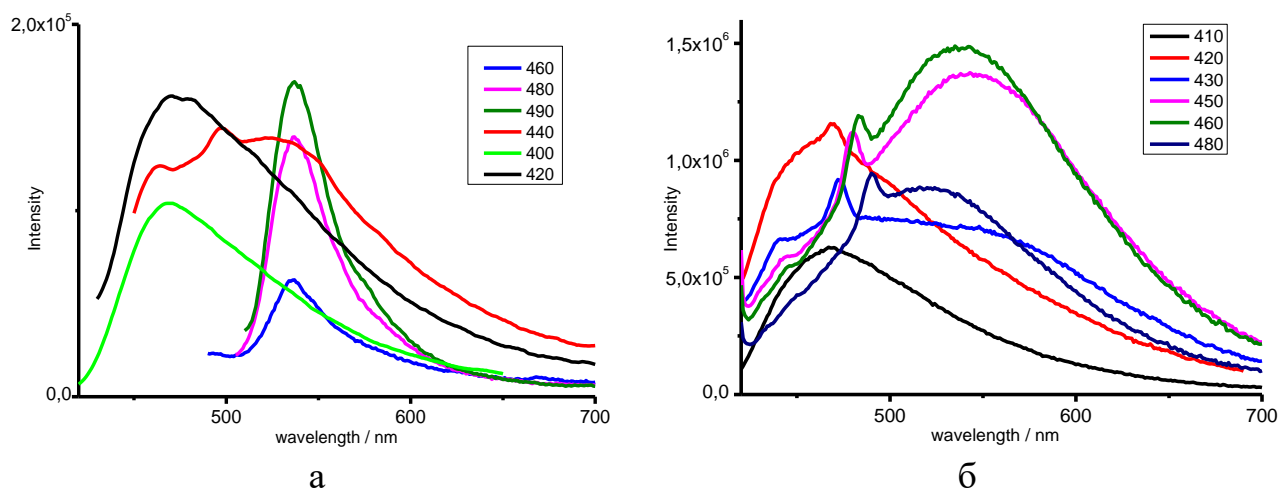


Рис. 6. Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в CHCl_3 (а), и в THF (б) при различных длинах волны возбуждения

При изменении длины волны возбуждения от 410 до 480 нм максимум люминесценции раствора комплекса **1** в хлороформе плавно смещается в красную область спектра от 468 до 537 нм. Примечательно, что в интервале длин волн возбуждения 400-420 нм смещения максимума эмиссии не наблюдается. При возбуждении излучением с длиной волны 440 нм полоса эмиссии становится шире и содержит три локальных минимума при 464, 498 и 531 нм, а при возбуждении светом с длиной волны 460 нм полоса люминесценции сужается и содержит один максимум при 537 нм, максимальная интенсивность которого наблюдается при возбуждении при λ_{ex} 490 нм.

Аналогичное смещение наблюдается для раствора комплекса **1** в ТГФ (Рисунок 6 б). Соединение демонстрирует сильное флуоресцентное излучение в области 460-475 нм при возбуждении 410-430 нм. Полосы излучения содержат два максимума, которые при изменении длины волны возбуждения постепенно смещаются в красную область спектра. При дальнейшем увеличении длины волны возбуждения полоса излучения батохромно смещается вплоть до 540-600 нм при 460-490 нм. Длинноволновые излучения содержат несколько локальных максимумов. Возможной причиной аномального поведения комплексов в растворе может служить реализация эксимерной люминесценции. С целью

проверки данной гипотезы были изучены спектры эмиссии комплекса **1** в ТГФ при разных концентрациях (от 10^{-3} до 10^{-7} М), при возбуждении светом с длиной волны 410 и 460 нм (Рисунок 7). Установлено, что с уменьшением концентрации интенсивность длинноволновой полосы резко уменьшается, тогда как для коротковолновой полосы интенсивность полосы меняется незначительно. Такое поведение указывает на то, что длинноволновая полоса соответствует эмиссии эксимеров.

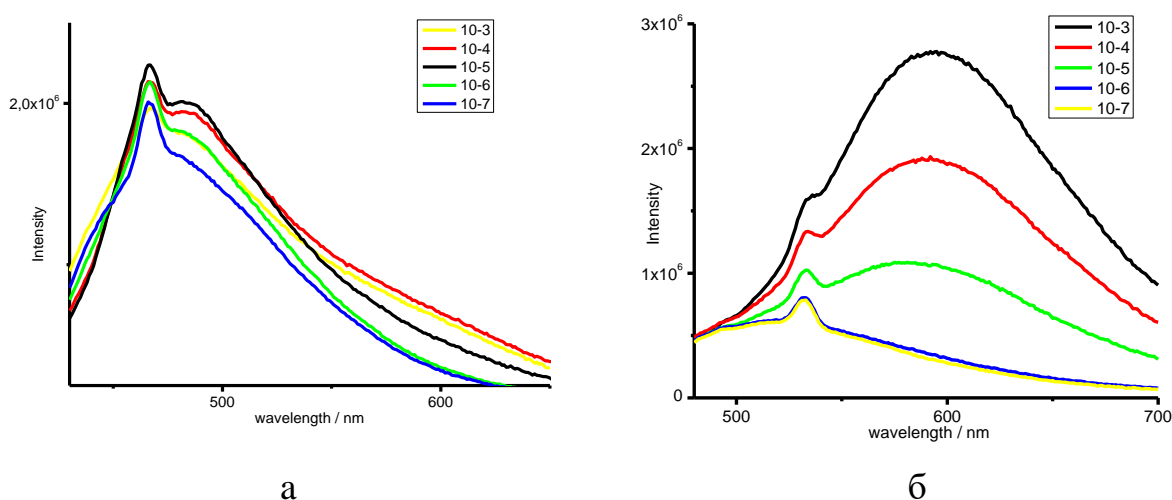


Рис. 7. Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в ТГФ при разных концентрациях при λ_{ex} 410 нм (а) и 460 (б)

Растворы комплексов **17-25** в ДМСО и CHCl_3 при 298К демонстрируют сходные полосы эмиссии с максимумами при 433-590 нм. Диаминовые фрагменты оказывают сильное влияние на положение максимумов излучения. Комплексы с алифатическим линкером проявляют люминесценцию от синего до зеленого цвета с длинами волн излучения от 433 нм до 496 нм (Рисунок 8). Примечательно, что наиболее синее излучение характерно для раствора комплекса **19** в CHCl_3 . Положение максимумов излучения растворов образцов в CHCl_3 на 38-61 нм смещено в синюю область спектра по сравнению с положением максимумов в растворе ДМСО из-за менее полярной природы растворителя и специфической сольватации комплексов. Эффект сопряжения в комплексах с ароматическим линкером (**24-25**) приводит к батохромному сдвигу максимума излучения относительно растворов образцов с алифатическим диамином в роли линкера (**16-20**, **22**). При облучении комплексов **24** и **25** светом с длиной 483-487 нм в спектре наблюдается хорошо разрешённая полоса с максимумами излучения при 507-512 нм. В отличие от комплексов с алифатическим линкером, положение максимумов эмиссии ароматических аналогов не зависит от полярности растворителя. Яркая оранжевая эмиссия с максимумом при 568-571 нм наблюдается для комплекса **21**.

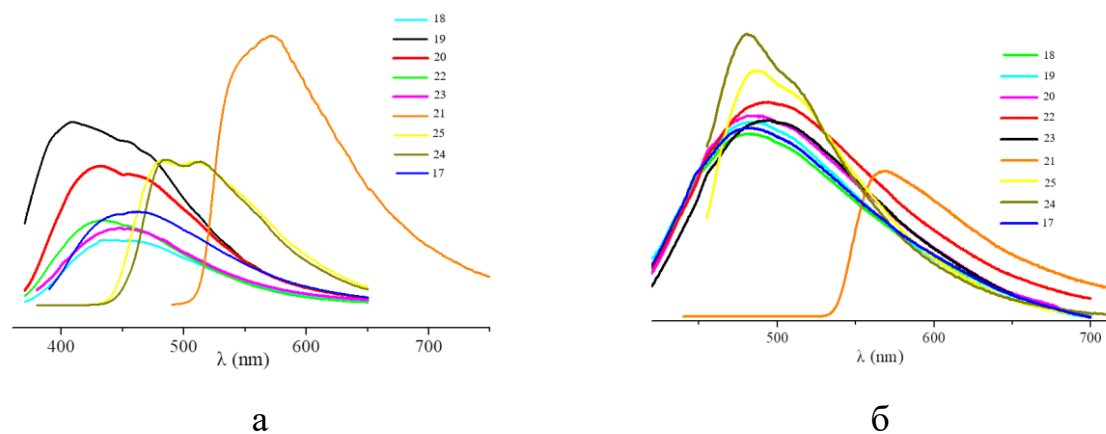


Рис. 8 Спектры люминесценции растворов комплексов **17-25** в CHCl_3 (а) и в ДМСО (б) при 298 К

Учитывая высокие показатели яркости и эффективности фотолюминесценции исследуемых комплексов и их высокую термостабильность ряд образцов (комплексы **1**, **5**, **8** и **16**) были выбраны в качестве тестовых для создания электролюминесцентных ячеек.

Общая структура изготовленных OLED: ITO/CuI/3CzNC/1,5,8/TSPO1/TPBi/Ca:Al (комплексы **1**, **5** и **8** использовались в устройствах с обозначением устройствам А, В и С соответственно). Слой CuI использовался в качестве источника инжекции «дырок». Слой N2,N4-бис(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-6-метокси-N2,N4-диметил-1,3,5-триазин-2,4-диамина (2CzNC) выполнял роль дырочной проводимости и экситона одновременно, вследствие очень высокого значения уровня LUMO (0,87 эВ, рисунок 9). Материалы TSPO1 и TPBi использовались в качестве слоев, блокирующих «дырки» и транспортирующих электроны, соответственно, для обеспечения оптимального баланса носителей заряда в излучающем слое (Рисунок 10). Сплав Ca:Al используется в качестве типичного катода для OLED-устройств такого типа.

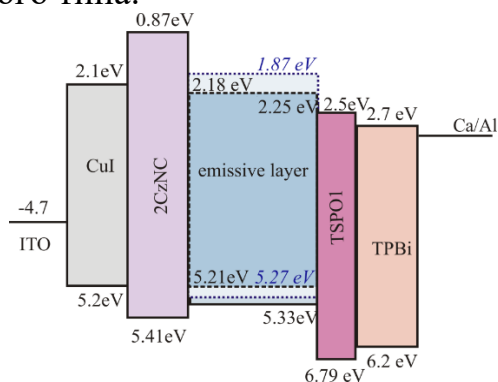


Рис. 9. Энергетическая диаграмма устройств А, В и С

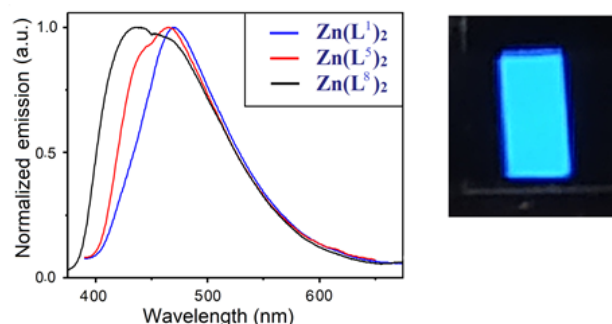


Рис. 10. Спектры электролюминесценции комплексов **1**, **5**, и **8** и генерация синего свечения на основе $\text{Zn}(\text{L}^8)_2$

При исследовании электролюминесцентных свойств структур А, В, С выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется синее свечение (Рисунок 11). Интенсивность электролюминесценции резко увеличивалась при незначительном повышении напряжения свыше порогового значения ($U_{\text{пор}} = 3,2-4$ В). Спектры электролюминесценции устройств А, В, С аналогичны спектрам фотолюминесценции соединений **1**, **5**, **8** в твердом состоянии.

Параметры люминесценции разработанных OLED А, В, С близки с параметрами наиболее эффективных синих люминесцентных OLED, опубликованных в литературе. Наиболее важные показатели представлены в таблице 2. Зависимость внешней квантовой эффективности (EQE) от плотности тока подтверждает устойчивость устройств А, В и С обладающих стабильным EQE в широком диапазоне режимов плотности тока (0-350 мА см⁻²). Этот факт свидетельствует о сбалансированности разработанных OLED и соответствующей общей конструкции устройства. С точки зрения химической стабильности излучающих слоев, можно сказать, что исследованные комплексы Zn стабильны, но, при работе OLED происходит постепенная деградация эмиттера, вызванная капсулированием и пассивацией, но не внутренней нестабильностью излучателя.

Таблица 2

Параметры электролюминесценции устройств А-С

Устройство	Пороговое напряжение В	Максимальная яркость Кд/м ²	Максимальная эффективность по току Кд/А	Максимальная энергоэффективность Лм/Вт	Внешняя квантовая эффективность, %	Координаты цветности CIE (x, y)
А	4.0	5550	4.2	1.8	2.1	0.21; 0.29
В	3.2	4300	6.6	2.9	3.3	0.18; 0.28
С	4.0	11600	4.3	1.8	2.5	0.24; 0.28

Таким образом, экспериментально установлено, что комплексы **1**, **5** и **8**, и в сэндвич-структуре ITO/CuI/3CzNC/комплекс/TSP01/TPBi/Ca:Al люминесцируют с достаточно низким пороговым напряжением (~4 В), и электролюминесценция имеет флуоресцентную природу. Комплекс **1** и его аналоги являются перспективными электролюминесцентными веществами, поэтому их можно рекомендовать в качестве эмиттеров для ОЭЛУ. Вместе с тем не смотря на высокие показатели яркости, они все же уступали рекордным значениям классических органических синих люминофоров. В связи с этим дальнейшее внимание было направлено на комплекс **16**. Для оценки потенциального использования соединения **16** в качестве эмиттера, на его основе было создано два типа OLED-структур D и E, следующего типа: ITO/TPD (40 нм)/[ZnL] (20 нм)/PDB (40 нм)/Ca (20 нм)/Al (150 нм) (D) и ITO/TPD (40 нм)/20% [ZnL]: mCP (20 нм)/PDB (40 нм)/Ca (20 нм)/Al (150 нм) (E) (Рисунок 12). В качестве электрон-транспортного и электрон-инжекторного

слоя 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (PBD) и переноса дырок N,N'-бис-(3-метилфенил)-N и слой N'-дифенилбензидина (TPD) были включены в состав устройства. Слой Ca, покрытый слоем алюминия (Al) толщиной 150 нм, использовался в качестве катода, а ITO использовался в качестве материала анода. С целью предотвращения концентрационного тушения и повышения эффективности устройства в органических светодиодах часто используется прием легирования. В связи с этим разработаны два типа OLED – D и E, различаются излучающими слоями (EML) с нелегированными и легированными добавкой комплекса **16** в 1,3-бис(N-карбазолил)бензол (mCP), выполняющего роль хозяина соответственно. MCP был выбран в качестве материала-хозяина из-за хороших пленкообразующих свойств, транспортных характеристик и высокой термостойкости. Кроме того, спектр излучения (флуоресценции) материала-хозяина сильно перекрывается со спектром поглощения комплексов $[ZnL^{16}]$ (Рисунок 12 а), что полезно для эффективного резонансного переноса энергии Фёрстера (FRET). Фактически эффективность FRET достигает почти 100% при концентрации легирования $[ZnL^{16}]$ 10% и выше (20% для устройства E). Уровни энергии материалов, используемых в органических светодиодах D и E, показаны на рисунке 11.

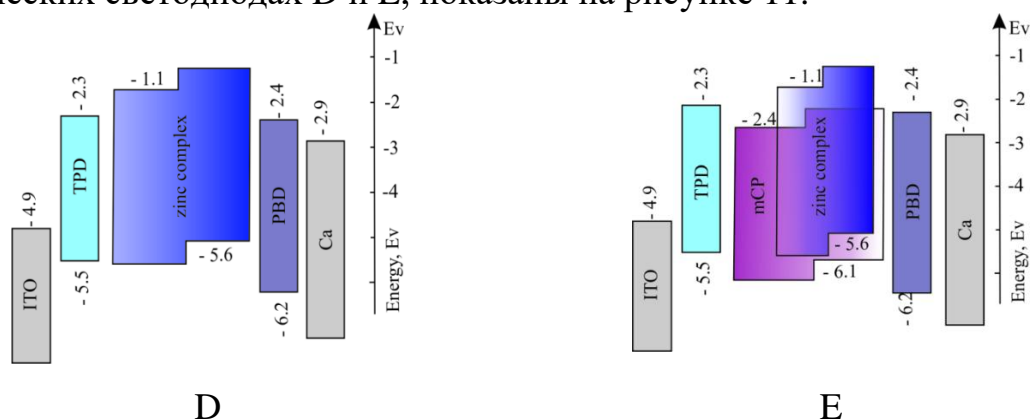


Рис. 11. Схема OLED ячеек D и E на основе КС **16**

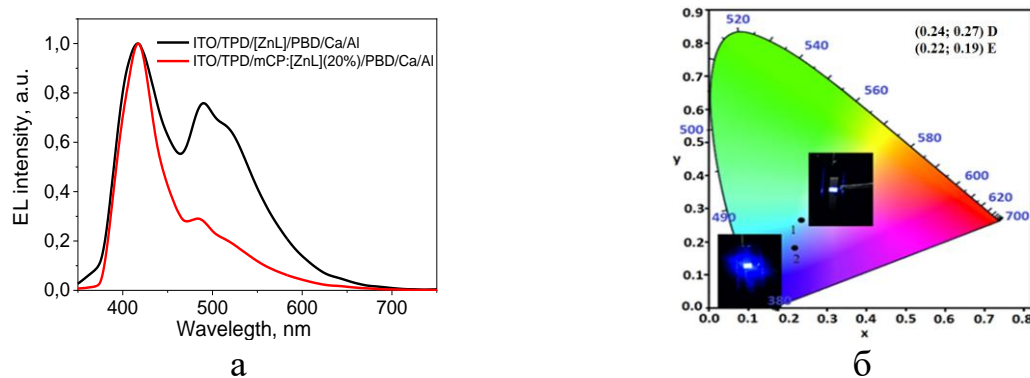


Рис. 12. (а) Спектр электролюминесценции однослойных (D) и легированных (E) органических светодиодов на основе КС **16**; (б) фотографии и координаты цветности OLED-ячеек D и E

В спектре электролюминесценции однослойного и легированного органических светодиодов (Рисунок 12 а) полосы излучения чистого цинкового комплекса, с максимумом при 419 нм, остаются аналогичными спектру фотолуминесценции кристаллического образца, включая эксимерное плечо излучения в области 480–490 нм. Эмиссия эксимера в области 430 нм отсутствует в спектре электролюминесценции обоих устройств. Вероятно, это связано с регулярной (однородной) структурой и малой толщиной пленок $[\text{ZnL}^{16}]$ и $[\text{ZnL}^{16}]$: mCP при термовакуумном осаждении. Важно отметить, что эксимерная полоса при 485 нм становится относительно слабой в спектре электролюминесценции OLED, легированного ZnL^{16} /mCP (E), по сравнению с нелегированным устройством (D); что ожидается из-за снижения концентрации эксимеров в смесях.

Обобщенные характеристики OLED показаны в таблице 3. Два типа OLED показали сходную синюю эмиссию. Цветовые координаты для устройств D и E были установлены на уровне (0,24; 0,27) и (0,22; 0,19) соответственно (Рисунок 12 б).

Таблица 3

Характеристики OLED на основе КС 16

Устройство	Макс. яркость, Кд/м ²	Макс. эффективность по току, Кд/А	Макс. энерго-эффективность, Лм/Вт	Внешняя квантовая эффективность, %	Координаты цветности CIE (x, y)
OLED D	13 000 (10В)	8.6	2.6	2.9	(0.24; 0.27)
OLED E	17 000 (14В)	13.8	7.6	5.0	(0.22; 0.19)

Нелегированное устройство D показало напряжение включения 7,5 В, в то время как легированное устройство показало меньшее напряжение включения – 5 В (при яркости 10 кд/м²). Устройства D и E продемонстрировали максимальную яркость 13 000 кд/м² (10 В) и 17 000 кд/м² (14 В), а максимальная эффективность тока составила 8,6 кд/А и 13,8 кд/А соответственно. Допированный OLED E демонстрирует максимальную квантовую эффективность, близкую к 5%, что выше аналогичного значения для недопированного OLED D. Этот факт можно объяснить более эффективным процессом рекомбинации экситонов в OLED E и переносом энергии гостя-хозяина. Эффективный перенос энергии Фёрстера от молекул хозяина mCP к молекулам $[\text{ZnL}^{16}]$ эмиттера обеспечил значительное улучшение световых характеристик устройства E по сравнению с недопированным устройством D. Можно сказать, что яркость и параметры EQE недопированного устройства E сравнимы с современными характеристиками родственных чисто флуоресцентных недопированных синих OLED, в то время как допированное

устройство E демонстрирует необычайную яркость около 17 000 кд/м² по сравнению с другими современными синими OLED.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований был синтезирован и охарактеризован новый тип люминофоров на основе координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов. Полученные соединения демонстрируют эффективную люминесценцию в видимой области спектра, как в твердом состоянии, так и в растворах. Высокие показатели яркости и эффективности, а также термическая стабильность позволяют рекомендовать данные соединения в качестве эмиттеров в тонкопленочных электролюминесцентных устройствах. Созданные на основе описанных соединений опытные OLED-ячейки демонстрируют рекордные показатели яркости синей электролюминесценции и могут быть рекомендованы для создания полноцветных мониторов.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны и реализованы эффективные методы синтеза координационных соединений цинка с азометиновыми производными 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-онов, проявляющих перспективные для современного материаловедения фото- и электролюминесцентные свойства.

2. Установлено, что синтезированные комплексы (25 соединений) имеют моноядерное молекулярное строение. При этом азометиновые производные координированы в депротонированной иминовой форме. Введение заместителей (-CH₃, -OCH₃, -C(CH₃)₃, -F), а также варьирование длины и типа спейсера приводят к изменению конформаций органических лигандов и степени делокализации электронной плотности, что в свою очередь позволяет регулировать положение максимума эмиссии.

3. Комплексы на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она анилинов и алифатических диаминов проявляют интенсивную фотолюминесценцию в синей области спектра, которая обусловлена π - π^* переходами в органическом лиганде.

4. Межмолекулярные взаимодействия в растворах и кристаллах (стэкинг-взаимодействия, водородные и галогенные связи, короткие контакты) способствуют генерации эксимерной фотолюминесценции, которая проявляется в виде дополнительных полос в спектре. Кроме того, эти взаимодействия приводят к смещению максимумов эмиссии при изменении длины волны возбуждения (нарушение правила Каша).

5. Отсутствие координированных молекул растворителя приводит к снижению роли безызлучательных процессов дезактивации возбужденного состояния комплексов, что в свою очередь повышает квантовый выход фотолюминесценции до 55%. Созданные на базе координационных соединений электролюминесцентные устройства демонстрируют рекордные среди цинковых комплексов показатели яркости (более 17000 Кд/м²) и эффективности (более 5%). Данные характеристики новых соединений в сочетании с их

высокой термической стабильностью делают синтезированные комплексы перспективными материалами для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с дальнейшей модификацией органических лигандов с целью получения координационных соединений, отвечающих высоким требованиям, предъявляемым к использованию их в промышленности.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Gusev A. Luminescent properties of zinc complexes of 4-formylpyrazolone based azomethine ligands: Excitation-dependent emission in solution / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, G. Starova, K. Lyssenko, I. Eremenko, W. Linert // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 202. – P. 370-376.

2. Gusev A. Synthesis and photophysical properties of Zn(II) Schiff base complexes possessing strong solvent-dependent solid-state fluorescence / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, I. Nemes, B. Minaev, G. Baryshnikov, Z. Trávníček, H. Ågren, I. Eremenko, K. Lyssenko, W. Linert // *Polyhedron*. – 2018. – V. 155. – P. 202-208.

3. Gusev A. Luminescent properties of Zn complexes based on tetradentate N2O2-donor pyrazolone schiff bases / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, W. Linert. // *Dyes and Pigments*. – 2020. – V. 183.

4. Gusev A. Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications / A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – № 18. – P. 11850-11859.

5. Gusev A. Photoluminescence of the Coordination Zinc Compounds with 3-Methyl-4-Formyl-1-Phenylpyrazol-5-one Acylhydrazones / A. Gusev, E. Braga, M. Kryukova, N. Lyubomirskii, E. Zamnius, V. Shul'gin // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2020. – V. 46. – № 4. – P. 251-259.

6. Gusev A. Synthesis, photoluminescence and electrical study of pyrazolone-based azomethine / A. Gusev, E. Braga, A. Tyutyunik, V. Gurchenko, M. Berezovskaya, M. Kryukova, M. Kiskin, W. Linert // *Materials*. – 2020. – V. 13. – № 24. – P. 1-12.

7. Gusev A. Schiff Base Zinc(II) Complexes as Promising Emitters for Blue Organic Light-Emitting Diodes / A. Gusev, M. Kiskin, E. Braga, M. Kryukova, G. Baryshnikov, N. Karaush-Karmazin, V. Minaeva, B. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2021. – V.3. – № 8. – P. 3436-3444.

Тезисы докладов в сборниках научных трудов и материалах научных конференций:

8. Braga E. В. Фотолюминесценция координационных соединений цинка и магния с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формил-5-

пиразолона и его аналогов / Е. В. Брага, А. Н. Гусев // Спектроскопия координационных соединений: сборник научных трудов XIV Международной конференции. 2017, Краснодар, 24-30 сент. 2017. – Краснодар, 2017. – С. 78-80.

9. Braga E. The zinc complexes of 4-formylpyrazolone based azomethine ligands / E. Braga, A. Gusev // Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «INORGCHEM 2018»: Сборник тезисов, Астрахань, 2018, 17-21 сент. 2018. – С. 207.

10. Шульгин В. Ф. Люминесценция координационных соединений цинка с тетрадентатными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, Е. В. Брага, А. Н. Гусев // Спектроскопия координационных соединений: сборник научных трудов XVII Международной конференции. 2020, Краснодар, 10-13 сент. 2020. – Краснодар, 2020. – С. 99-100.

11. Гусев А. Н. Координационные соединения азометиновых производных 4-ацилпиразолонов как основа оптических и магнитных материалов / А. Н. Гусев, Е. В. Брага, В. Ф. Шульгин, Ю. И. Балуда, В. Линерт // XVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Сборник тезисов XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», V Молодежной школы-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Москва, 2021, Туапсе, 03-08 окт. 2021. – С. 17.

12. Брага Е. В. Фото и электролюминесцентные материалы на основе комплексов цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / Е. В. Брага, А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин // XVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Сборник тезисов XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», V Молодежной школы-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Москва, 2021, Туапсе, 03-08 окт. 2021. – С. 501.