

*На правах рукописи*



**СУЛЕЙМАНОВА Альфия Флюровна**

**ДИЗАЙН *ОРТО*- И *НИДО*-КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ  
ДЛЯ ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Ag(I)**

02.00.03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Кожевников Дмитрий Николаевич**

**Официальные оппоненты:** **Артемьев Александр Викторович,**  
доктор химических наук, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров;

**Мостович Евгений Алексеевич,**  
кандидат химических наук, ФГАОУ «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, заведующий лабораторией органической оптоэлектроники

**Ведущая организация:** Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «18» июня 2018 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, пр. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=278116>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Активные исследования в области люминесцентных комплексов переходных металлов прежде всего обусловлены коммерческой привлекательностью данных материалов в качестве эмиттеров в органических светоизлучающих диодах (OLED). Кроме того, такие соединения интересны в качестве оптических сенсоров и люминесцентных маркеров.

Важнейшей характеристикой эмиттера, используемого в OLED, является способность реализовать оба типа экситонов, образующихся в испускающем слое OLED, триплетные и синглетные. Поэтому популярными материалами являются фосфоресцентные комплексы тяжелых переходных металлов, такие как комплексы Ir(III), Pt(II) и Os(II), в которых наличие тяжелого атома способствует эффективной интеркомбинационной конверсии (ISC) между синглетным и триплетным состояниями и открывает путь излучательной релаксации  $T_1 \rightarrow S_0$ . Однако ограничением часто становится низкий квантовый выход фосфоресценции, а в случае комплексов Pt(II), с плоско-квадратичной геометрией координационного центра, также межмолекулярные взаимодействия и концентрационное тушение.

Альтернативой триплетным эмиттерам в OLED-ах являются соединения, проявляющие эффект термически активированной отложенной флуоресценции (TADF), в которых энергия как синглетных, так и триплетных экситонов может реализоваться в виде эмиссии через синглетное состояние ( $S_1$ ). TADF материалы представлены гораздо более дешевыми комплексами Cu(I) и даже чисто органическими соединениями. Несмотря на то, что представлено огромное количество комплексов Cu(I), проявляющих TADF, примеров комплексов Ag(I) с TADF свойствами совсем немного. В тоже время дизайн комплексов Ag(I) с TADF свойствами может позволить получать материалы с уникальными фотофизическими характеристиками.

**Цель диссертационной работы.** Дизайн структуры органических лигандов для получения высоколюминесцентных материалов на основе комплексов Pt(II) и Ag(I). Исследование фотофизических свойств полученных материалов. Проведение теоретического анализа электронной структуры и ее связи с фотофизическими свойствами комплексов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтез тридентатного лиганда с координирующей *орто*-карборановой группой и получение комплексов Pt(II) на его основе с различными вспомогательными лигандами.
2. Изучение фотофизических свойств полученных комплексов Pt(II).
3. Исследование взаимосвязи люминесцентных свойств комплексов Pt(II) с их структурой с привлечением теоретических методов.
4. Получение электродонорного лиганда с жесткой структурой с использованием карборанового кластера и синтез комплексов Ag(I) на его основе в сочетании со вторым менее донорным лигандом.
5. Изучение фотофизических свойств полученных комплексов Ag(I), в том числе при криогенных температурах.
6. Теоретическое обоснование результатов фотофизических исследований на основе взаимосвязи электронных свойств комплекса со структурными и электронными параметрами использованных лигандов.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

1. Впервые показан синтез органического комплекса Pt(II) на основе тридентатного лиганда  $C^N^C$  типа, где свободная C-H группа *орто*-карборанового кластера выступает

как координирующая группа. Показано, что координирующая *орто*-карборановая группа в составе органического лиганда позволяет получить комплексы с высокой жесткостью молекулярной структуры и заметно снизить реорганизацию молекулярной геометрии в возбужденном состоянии. Это позволило получить комплексы Pt(II) с квантовым выходом эмиссии более 80% даже при относительно низкой скорости излучательного перехода.

2. В работе впервые показано использование дифосфин-*нидо*-карборанового лиганда для получения комплексов Ag(I), проявляющих эффект TADF. Сильный электронодонорный характер данного лиганда позволяет дестабилизировать d-орбитали иона Ag<sup>I</sup> и, при правильном подборе второго лиганда, получить комплекс с низшими возбужденными состояниями с переносом заряда, что является ключевым условием для проявления TADF эффекта.

3. Впервые исследовано и показано, что геометрия координационного центра комплексов Ag(I), проявляющих TADF, имеет значительное влияние на величину силы осциллятора перехода  $S_0 \leftrightarrow S_1$ ,  $f(S_0 \leftrightarrow S_1)$ . Найдено, что наибольшее значение  $f(S_0 \leftrightarrow S_1)$  достигается при относительно небольшой реорганизации молекулярной геометрии в испускающем состоянии.

4. В работе показано, что направленный подбор лигандов для увеличения внутримолекулярного пространственного взаимодействия в комплексах Ag(I) позволяет снижать реорганизацию молекулярной геометрии в возбужденном состоянии и скорость безызлучательной релаксации в основное состояние. Таким образом, показано, что эффективность TADF в комплексах Ag(I) может определяться как структурными, так и электронными характеристиками лигандов.

#### **Практическая значимость работы:**

1. В работе представлена стратегия получения высоколюминесцентных комплексов Pt(II) на основе *орто*-карборанилсодержащих тридентатных органических лигандов. Данные комплексы интересны в качестве эмиттеров для осветительных панелей OLED. Высокий квантовый выход фосфоресценции полученных комплексов Pt(II) при долгом времени затухания позволяет рекомендовать их в качестве оптических сенсоров на молекулярный кислород.

2. Представленная в работе стратегия получения комплексов Ag(I) с TADF свойствами позволила получить первый TADF эмиттер, который по фотофизическим характеристикам превосходит некоторые фосфоресцентные комплексы Ir(III), используемые в OLED. Безусловно, огромный потенциал практического применения имеют как сами TADF материалы, полученные в работе, так и синтетическая стратегия позволившая их получить.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В работе развивается методология создания органических лигандов для высоколюминесцентных комплексов переходных металлов с фокусом на *орто*-карборанилсодержащие пиридины и *нидо*-карборанилсодержащие фосфины. Используется методология прямой C—H функционализации положения C(5) 1,2,4-триазинов, позволяющая ввести карборановый кластер в структуру лиганда. Синтез дифосфин-*орто*-карборанового прекурсора лиганда проводится через литиирование *орто*-карборана по положениям C(1) и C(2) с последующей реакцией нуклеофильного замещения с хлорфосфином.

Оптико-сенсорные качества одного из полученных в работе комплексов Pt(II) в отношении молекулярного кислорода определяются методом вычисления константы тушения Штерна-Фольмера. Для определения основных фотофизических характеристик, определяющих проявление TADF свойств комплексов Ag(I), был применен метод,

основанный на измерении времени затухания эмиссии в широком диапазоне температур ( $15 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) с последующим анализом данных по методу двухуровневой системы с равновесием Больцмановского типа.

Теоретические методы, а именно метод функционала электронной плотности, применялся для анализа электронной структуры полученных комплексных соединений, а также для анализа реорганизации молекулярной геометрии в низших возбужденных состояниях.

**Достоверность полученных данных.** Исследования, представленные в работе, проведены с использованием стандартных и ранее опробованных методов. Все новые химические соединения охарактеризованы не менее, чем двумя физико-химическими методами анализа. Измерения физико-химических и фотофизических характеристик проведены на сертифицированном оборудовании на базе Института Органического Синтеза им. И.Я. Постовского, Уральского Федерального Университета им. первого Президента России Ельцина Б.Н. и Университета Регенсбурга (Universität Regensburg).

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Синтез тридентатного пиридинового лиганда с координирующей *орто*-карборановой группой через 1,2,4-триазины как стратегия получения комплексов Pt(II) с высоким квантовым выходом эмиссии при относительно долгом времени затухания эмиссии.

2. Использование отрицательно заряженных дифосфин-*нидо*-карборановых лигандов в сочетании с менее электронодонорным лигандом для получения комплексов Ag(I), проявляющих TADF.

3. Дизайн лигандов, в том числе направленный на увеличение жесткости молекулярной структуры, позволяющий получать эффективные TADF материалы на основе гетеролептических комплексов Ag(I).

**Личный вклад соискателя.** Вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных, постановке целей работы и практических задач, планировании и проведении синтетических работ. Соискатель принимал участие в теоретическом и фотофизическом исследовании полученных комплексных соединений, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

**Апробация работы.** Материалы работы были представлены на двух международных конференциях: в 42-ой международной конференции по координационной химии в городе Брест во Франции (42<sup>nd</sup> Conference on Coordination Chemistry (2016), Brest, France) и в весенней встрече общества по исследованию материалов 2017 года в городе Феникс в США (2017 Material Research Society Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, USA).

**Публикации.** Содержание работы опубликовано в 8 научных работах, в том числе в 5 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов, полученных в ходе диссертационных исследовательских работ, 1 главе книги и 2 тезисах докладов на международных научных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа выполнена на 124 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), основных результатов работы и их обсуждения (глава 2), экспериментальной части (глава 3), списка сокращений и условных обозначений, заключения и списка литературы. Работа содержит 23 схемы, 7 таблиц, 34 рисунка. Библиографический список цитируемой литературы состоит из 355 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулирована цель и задачи исследования. В **обзоре литературы** (глава 1) описываются методы получения, свойства и применение дикарба-*клозо*-додекаборанов, в частности их арил-, гетероарил- и фосфиновых производных и их комплексов с металлами. Также в первой главе рассматриваются основы фотофизики люминесцентных материалов. **Основные результаты** работы приводятся во второй главе, где обсуждается подход к дизайну высоколюминесцентных органических материалов, описывается синтез карборанилсодержащих лигандов и комплексов Pt(II) и Ag(I) на их основе, а также результаты фотофизических исследований полученных материалов. В **экспериментальной части** описаны использованное оборудование, методы и методики проведения синтеза, фотофизические исследования и квантово-химические расчеты.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 2.1. Новые высоколюминесцентные комплексы Pt(II) с карборанилфенилпиридиновым лигандом

В данной главе описан синтез и фотофизические свойства трех высоколюминесцентных комплексов Pt(II), **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3**, с новым жестким C<sup>N</sup>C-циклометаллирующим лигандом **L-1** (Рисунок 2.1). *Орто*-карборан способствует повышенной молекулярной жесткости и окислительно-восстановительной устойчивости полученных комплексов.

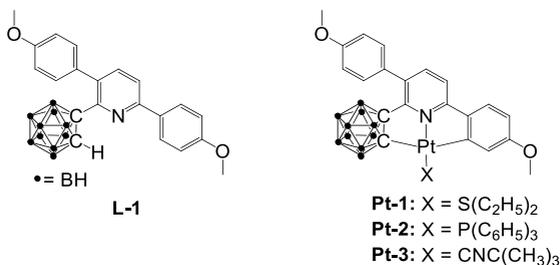


Рисунок 2.1. Структуры **L1** и комплексов **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3**.

#### 2.1.1. Синтез 3,6-ди(4-метоксифенил)-2-карборанилпиридина (**L-1**) и Pt(II)-комплексов на его основе

Лиганд **L-1** был синтезирован через 1,2,4-триазин, который был функционализирован карборановым фрагментом и далее трансформирован в соответствующий пиридин, представляющий целевой лиганд **L-1**. На первой стадии был получен 3,6-ди-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин **III** через конденсацию  $\alpha$ -бром-4-метоксиацетофенона **I** с двумя эквивалентами 4-метоксибензилгидраза **II** (Схема 2.1).

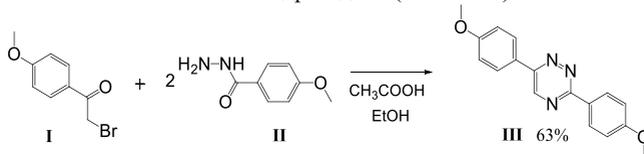


Схема 2.1

Введение *орто*-карборанового каркаса в пятое положение 1,2,4-триазинового цикла было осуществлено с использованием методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода ( $S_N^H$ ). На первом этапе предварительно приготовленный 1-литий-*орто*-карборан реагирует с 3,6-ди-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазином **III** с образованием  $\sigma^H$ -аддукта **IV** (Схема 2.2), который был выделен и охарактеризован с помощью  $^1H$  ЯМР спектроскопии.

Полученный  $\sigma^H$ -аддукт **IV** далее подвергся ароматизации в присутствии мягкого окислителя 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинона с образованием 3,6-ди(4-метоксифенил)-5-(*орто*-карборан-1-ил)-1,2,4-триазина **V** с выходом 90% (Схема 2.2).

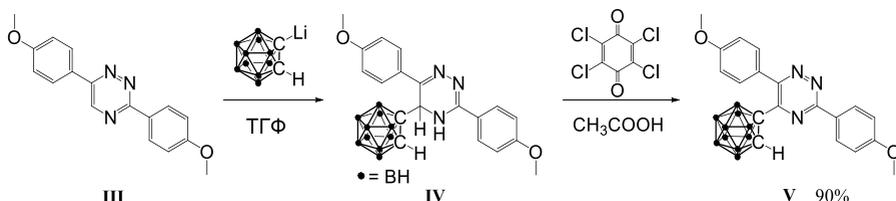


Схема 2.2

На последней стадии синтеза лиганда, в результате реакции аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном, триазин **V** трансформируется в 3,6-ди(4-метоксифенил)-2-карборанилпиридин, представляющий собой целевой лиганд **L-1** (Схема 2.3).

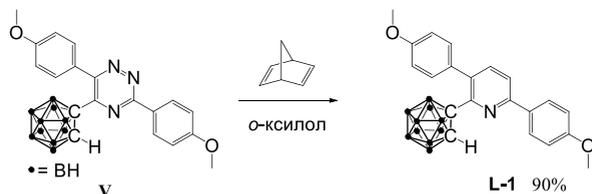


Схема 2.3

Литирирование лиганда **L-1**, проходящее по C-H группе карборанового кластера с последующей реакцией с комплексом  $[PtCl_2(S(C_2H_5)_2)_2]$  позволяет получить комплекс **Pt-1**. Комплекс **Pt-1** легко трансформируется в комплексы **Pt-2** и **Pt-3** в ходе реакции лигандного обмена с трифенилфосфином или *трет*-бутилизоцианидом соответственно, практически с количественными выходами (Схема 2.4).

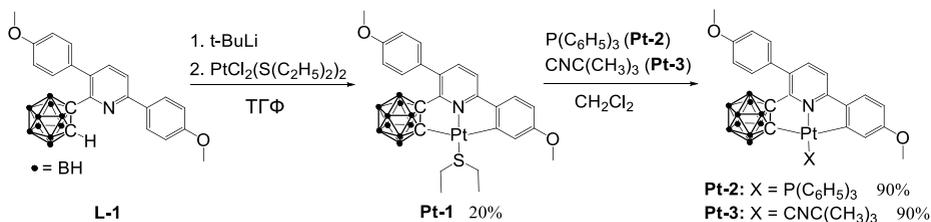


Схема 2.4

Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, элементного анализа и PCA (для комплекса **Pt-3** монокристалл получить не удалось) (Рисунок 2.2). Самые короткие межмолекулярные расстояния Pt-Pt, найденные для комплексов **Pt-1** и **Pt-2**, равны 7.05 и 7.40 Å соответственно. Это может свидетельствовать о том, что лиганд **L-1**, содержащий объемный фрагмент *орто*-карборана, предотвращает сближение  $\text{Pt}^{\text{II}}$  центров в твердой фазе, делая невозможным образование димерных или цепных структур, часто характерных для комплексов Pt(II).

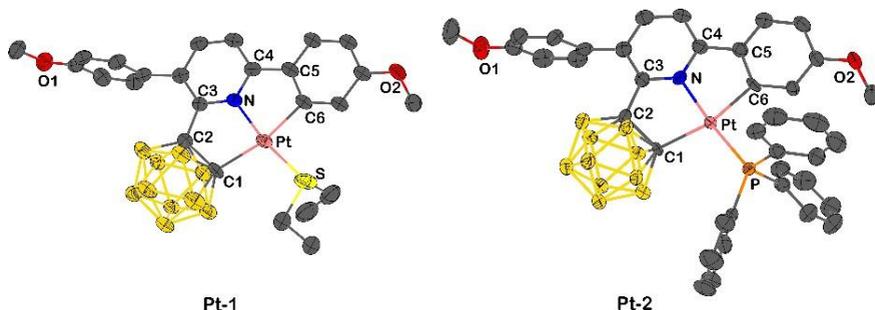


Рисунок 2.2. Структуры комплексов **Pt-1** и **Pt-2** по данным PCA.

### 2.1.2. Абсорбционные и эмиссионные свойства комплексов **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3**

Спектры абсорбции комплексов **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3**, состоящие из нескольких интенсивных полос поглощения в области  $\lambda < 350$  нм, соответствуют спектрально перекрывающимся лиганд-центрированным ( $^1\text{LC}$ )  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам на лиганде **L-1**, а также  $\pi$ - $\pi^*$  переходам на лиганде  $\text{PPh}_3$  в случае комплекса **Pt-2**. Более слабые полосы поглощения в пределах 350 – 450 нм отнесены к переходам  $^1\text{MLCT}$  характера.

Комплексы **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3** проявляют интенсивную зеленую фотолюминесценцию с очень высокими квантовыми выходами как в растворе, так и в пленке полиметилметакрилата (ПММА). В частности, при комнатной температуре комплекс **Pt-3** показывает квантовый выход фотолюминесценции  $\Phi_{\text{PL}} = 82\%$  в дегазированном растворе 2-метилтетрагидрофурана (MeTHF) и в пленке ПММА, что является лучшим показателем среди представленных Pt(II) комплексов. Фотофизические данные комплексов представлены в таблице 2.1, электронные спектры комплекса **Pt-3** показаны на рисунке 2.3.

Положения и формы полос спектров эмиссии, соответствующие частично разрешенному переходу  $T_1 \rightarrow S_0$  (фосфоресценция), похожи на таковые

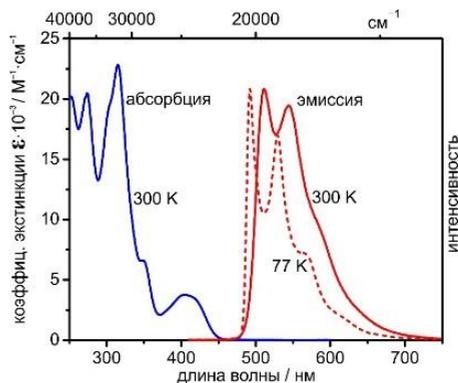


Рисунок 2.3. Спектры абсорбции и эмиссии комплекса **Pt-3** в 2-метилтетрагидрофуране ( $c = 5 \times 10^{-5}$  M) при комнатной температуре (300 K) и при 77 K.

других циклометаллированных Pt(II) комплексов с лигандами с 2-фенилпиридиновым ядром. Это сходство означает, что люминесцентные свойства представленных комплексов могут быть отнесены в основном к Pt-фенилпиридиновому фрагменту. Можно предположить, что *орто*-карборан не вносит существенного вклада в образование низших возбужденных состояний. Это также подтверждается результатами расчетов TD-DFT, выполненных для соединения **Pt-3**. Данные расчеты предполагают, что электронный переход  $S_0 \rightarrow T_1$  сосредоточен на фенилпиридиновой части лиганда **L-1** с незначительным вкладом металла и *трет*-бутилизонитрила.

**Таблица 2.1.** Фотофизические данные комплексов **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3** при температурах 300 К и 77 К (данные в скобках) в растворе 2-метилтетрагидрофурана (MeТГФ) и в пленке полиметилметакрилата (ПММА).

Вещество	Среда	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\Phi_{PL}$ (%)	$\tau$ (мкс)
<b>Pt-1</b>	MeТГФ	512 (492)	37 (91)	13 (32)
<b>Pt-1</b>	ПММА	505	77	31
<b>Pt-2</b>	MeТГФ	508 (495)	1.6 (91)	0.9 (39)
<b>Pt-2</b>	ПММА	502	85	36
<b>Pt-3</b>	MeТГФ (p(O <sub>2</sub> )=0 гПа)	511 (492)	82 (89)	42 (43)
<b>Pt-3</b>	MeТГФ (p(O <sub>2</sub> )=210 гПа)	511	0.7	0.32
<b>Pt-3</b>	MeТГФ (p(O <sub>2</sub> )=1000 гПа)	511	0.15	0.062
<b>Pt-3</b>	ПММА	506	90	42
<b>Pt-3</b>	этоксидцеллюлоза (ЭЦ)	509	90	42

Значения скоростей излучательных переходов  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $k^f = \Phi_{PL}/\tau$ ), измеренные в растворе MeТГФ при комнатной температуре, составляют  $2.8 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  (**Pt-1**),  $1.8 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  (**Pt-2**) и  $2.0 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  (**Pt-3**), что на порядок меньше, чем таковые для некоторых аналогичных комплексов Pt(II) и Ir(III) с 2-фенилпиридиновым лигандом (ppy) без *орто*-карборанового кластера, например, Pt(ppy)(dpm) (dpmH - дипивалоилметан) ( $k^f = 1.4 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ) и Ir(ppy)<sub>3</sub> ( $k^f = 6.9 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ). Это свидетельствует о более слабом спин-орбитальном взаимодействии состояния  $T_1$  с состояниями <sup>1</sup>MLCT в комплексах **Pt-1**, **Pt-2** и **Pt-3**, по сравнению с комплексами Pt(ppy)(dpm) и Ir(ppy)<sub>3</sub>.

Скорость безызлучательной релаксации состояния  $T_1$  ( $k^m = (1 - \Phi_{PL})/\tau$ ) комплекса **Pt-3** в ПММА и этоксицеллюлозе (ЭС) очень мала ( $2.4 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ). Это связано с жесткой молекулярной структурой и, возможно, с относительно жесткой структурой полимерных пленок, что ограничивает изменение геометрии молекулы. Однако в растворе MeТГФ при комнатной температуре значение  $k^m$  повышается лишь незначительно. При стекловании растворителя при температуре 77 К значение  $k^m$  снижается всего в 1.6 раза. Данные факты свидетельствуют о том, что основным фактором, способствующим низкой скорости безызлучательной релаксации состояния  $T_1$  в полученных комплексах, является жесткость молекулярной структуры. Надо отметить, что наблюдаемые высокие значения  $\Phi_{PL}$  в том числе являются результатом относительно малых значений  $k^m$ .

Можно сделать вывод, что в представленных комплексах Pt(II) реорганизация молекулярной геометрии между состояниями  $T_1$  и  $S_0$  очень мала. Влияние структурных изменений возбужденного состояния на безызлучательные процессы и квантовый выход люминесценции  $\Phi_{PL}$  рассматривается далее в разделе 2.1.4.

### 2.1.3. Характеристика низшего триплетного состояния комплекса Pt-3

Анализ динамики затухания люминесценции при разных температурах позволяет обосновать природу испускающего состояния комплекса Pt-3 как  $^3\text{LC}$ . При температуре 1.3 К эмиссия комплекса Pt-3 имеет трехэкспоненциальный профиль затухания со значениями  $\tau_I = 205$  мкс,  $\tau_{II} = 47$  мкс и  $\tau_{III} = 21$  мкс (Рисунок 2.4).

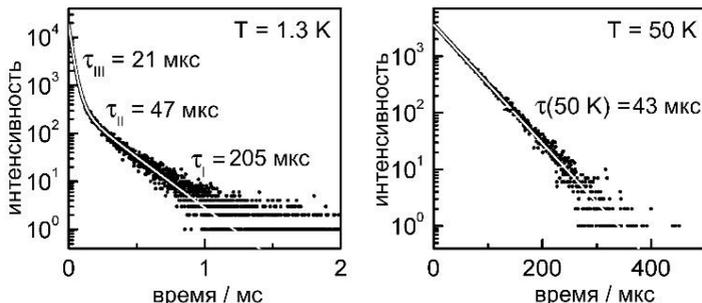


Рисунок 2.4. Кривые затухания эмиссии комплекса Pt-3 в MeTГФ при 1.3 К и 50 К.

Расщепление лиганд-центрированного триплетного состояния ( $^3\text{LC}$ ) на подуровни I, II, III, как правило, характеризуется значениями ZFS (расщепление в нулевом поле) порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  или меньше. При таком слабом расщеплении состояния  $T_1$  спин-решеточная релаксация между триплетными подсостояниями I, II и III при температуре ниже 2 К становятся заметно медленнее, чем излучательные переходы из каждого подсостояния в основное состояние (I,II,III $\rightarrow$ S $_0$ ). В результате при такой температуре можно наблюдать эмиссию каждого из них (Рисунки 2.4 и 2.5). Измеренные времена затухания  $\tau_I$ ,  $\tau_{II}$  и  $\tau_{III}$  соответствуют временам жизни подсостояний I, II и III соответственно (Рисунок 2.5). При более высоких температурах, выше 15 К, спин-решеточная релаксация между подсостояниями становится достаточно быстрой, чтобы они пребывали в термическом равновесии. Поэтому при таких температурах эмиссия затухает моноэкспоненциально с усредненным временем жизни ( $\tau_{av}$ ). Для соединения Pt-3 при 1.3 К усредненное время жизни составляет  $\tau_{av} = 41$  мкс.

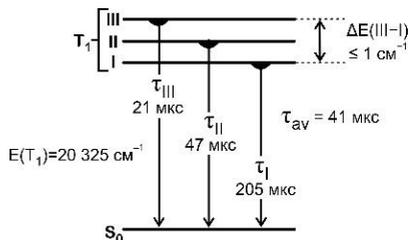


Рисунок 2.5. Энергетическая диаграмма состояний  $S_0$  и  $T_1$  комплекса Pt-3 в MeTГФ.

### 2.1.4. Жесткая молекулярная структура и безызлучательная релаксация

Высокие квантовые выходы фотолюминесценции комплексов Pt-1, Pt-2 и Pt-3 выгодно отличают их от других Pt(II) комплексов с циклометаллированными лигандами C $^N$  $^C$ -типа, таких как, например, Pt(dpp)(CO) и Pt(dpp)(бензоизонитрил) (dppH $_2$  = 2,6-дифенилпиридин), которые практически не люминесцируют при комнатной температуре. Низкий квантовый выход фотолюминесценции этих комплексов связан со значительными структурными изменениями, происходящими в возбужденном состоянии  $T_1$ . В основном электронном состоянии ( $S_0$ ) лиганд dpp в данных комплексах имеет плоскую геометрию. Однако, согласно расчетам, в низшем триплетном состоянии ( $T_1$ ) ароматические кольца dpp

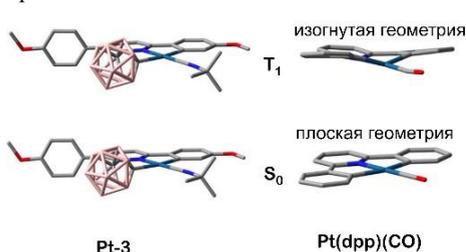
лиганда принимают изогнутую геометрию (Рисунок 2.6). Подобное изменение геометрии в состоянии  $T_1$  усиливает колебательное перекрытие с основным состоянием и способствует эффективной безызлучательной релаксации  $T_1 \rightarrow S_0$ .

Однако такой механизм неэффективен для комплекса **Pt-3** с относительно жесткой молекулярной геометрией (Рисунок 2.6), который люминесцирует в растворе с квантовым выходом 82%. С другой стороны, люминесценция комплекса **Pt-2** в значительной степени гасится в растворе ( $\Phi_{PL} = 1.6\%$ ). Значительная безызлучательная релаксация комплекса **Pt-2**, вероятно, связана с наличием громоздкого вспомогательного лиганда  $P(C_6H_5)_3$ , в отличие от относительно небольших лигандов диэтилсульфида и *трет*-бутилизоцианида в комплексах **Pt-1** и **Pt-3** соответственно. Изменения

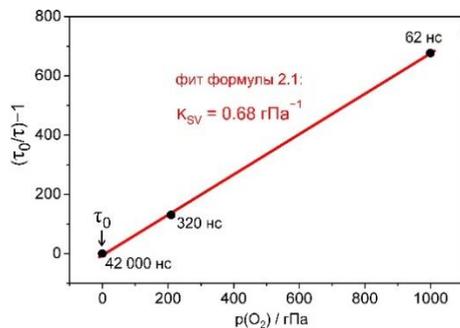
геометрии молекулы **Pt-2** в возбужденном состоянии облегчаются отталкивающими взаимодействиями между объемными лигандами  $P(C_6H_5)_3$  и **L-1**. Важно отметить, что в ПММА пленке комплекс **Pt-2** показывает очень высокий квантовый выход фотолюминесценции ( $\Phi_{PL} = 85\%$ ). Это значит, что в относительно жесткой матрице полимерной пленки реорганизация молекулярной геометрии заторможена, и безызлучательная релаксация  $T_1 \rightarrow S_0$  происходит гораздо менее эффективно.

### 2.1.5. Комплекс **Pt-3** как оптический сенсор на $O_2$

Высокие квантовые выходы люминесценции с долгими временами затухания при комнатной температуре предполагают возможность использования изученных соединений в качестве оптических сенсоров на кислород. Динамика тушения фосфоресценции была изучена на примере раствора комплекса **Pt-3** в МеТГФ. Как показано на рисунке 2.7, время затухания люминесценции уменьшается на три порядка, когда парциальное давление кислорода увеличивается от  $p(O_2) = 0$  гПа ( $\tau = 42$  мкс) до  $p(O_2) = 1000$  гПа ( $\tau = 62$  нс). При этом квантовый выход люминесценции уменьшается от 82% ( $p(O_2) = 0$  гПа) до 0.15% ( $p(O_2) = 1000$  гПа). Для определения эффективности тушения эмиссии была определена константа Штерна-Фольмера ( $K_{SV}$ ) по формуле 2.1,



**Рисунок 2.6.** Геометрии молекул комплексов **Pt-3** и  $Pt(dpp)(CO)$ , оптимизированные (B3LYP/631G\*+SDD-ECP) в основном ( $S_0$ ) и низшем триплетном ( $T_1$ ) состояниях.



**Рисунок 2.7.** Диаграмма Штерна-Фольмера для тушения эмиссии комплекса **Pt-3** в растворе МеТГФ. Измерения проводились при концентрации раствора  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  М.

где  $\tau$  – это время затухания эмиссии при известном парциальном давлении кислорода  $p(O_2)$ ;  $\tau_0$  – это время затухания эмиссии в дегазированном растворе ( $p(O_2) = 0$ ).

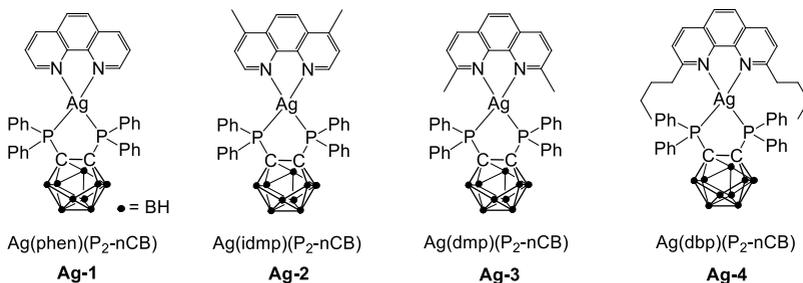
$$\left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1\right) = K_{SV} \cdot p(O_2) \quad (2.1)$$

Согласно формуле 2.1 на экспериментальные значения времени затухания люминесценции (Рисунок 2.7) значение константы Штерна-Фольмера для раствора **Pt-3** в MeTГФ составило  $K_{SV} = 0.68 \text{ гПа}^{-1}$ .

Интересно отметить, что комплекс **Pt-3** остается люминесцентным даже при высоких концентрациях кислорода. Значит данный материал можно использовать для обнаружения кислорода в широком диапазоне  $p(O_2)$ . Это позволяет разрабатывать новые высокоэффективные сенсоры на основе **Pt-3** в матрицах с подходящей проницаемостью газов.

## 2.2. Дизайн органических комплексов Ag(I), проявляющих термически активированную отложенную флуоресценцию (TADF)

Учитывая условия получения высокоэффективных TADF эмиттеров (структурная жесткость молекулы, высокая скорость перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $k^i(S_1)$ ) и малая энергетическая щель  $\Delta E(S_1-T_1)$ ), в качестве основного лиганда для новых комплексов серебра мы использовали бис(дифенилфосфин)-*нидо*-карборан ( $P_2$ -*n*CB). Фосфин носит существенный электронодонорный характер, который дополнительно усиливается отрицательным зарядом *нидо*-карборанового каркаса. Кроме того, *нидо*-карборан, являясь структурно жестким кластером, снижает скорость безызлучательной релаксации возбужденного состояния. В сочетании с хромофорным лигандом на основе 1,10-фенантролина можно получить нейтральные комплексы Ag( $N^{\wedge}N$ )( $P_2$ -*n*CB) типа (Рисунок 2.8).



**Рисунок 2.8.** Структурные формулы полученных Ag(I)-комплексов **Ag-1** – **Ag-4**.

### 2.2.1. Синтез и структура комплексов Ag-1 – Ag-4

Каждый комплекс из серии **Ag-1** – **Ag-4** был синтезирован в два этапа (Схема 2.5). На первом этапе гексафторфосфат серебра (I) перемешивали с бис(дифенилфосфин)-*орто*-карбораном ( $P_2$ -*o*CB) в этаноле при комнатной температуре в течение часа. Затем к смеси добавляли второй лиганд, 1,10-фенантролин или его производное, после чего кипятили реакционную смесь в течение одного часа. Процесс кипячения в этаноле очень важен для деградации *орто*-карборанового кластера в отрицательно заряженный *нидо*-карборановый с отщеплением одной борной вершины. Таким образом, нейтральный лиганд бис(дифенилфосфин)-*орто*-карборан ( $P_2$ -*o*CB) трансформируется в отрицательно заряженный лиганд бис(дифенилфосфин)-*нидо*-карборан ( $P_2$ -*n*CB).

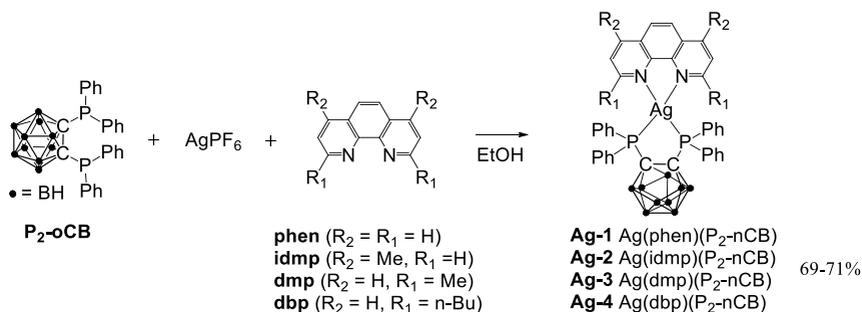


Схема 2.5

Исходный лиганд P<sub>2</sub>-oCB получали по известной методике в две стадии (Схема 2.6). На первой стадии из коммерчески доступных *орто*-карборана и *n*-бутиллития получали дважды литированный *орто*-карборан **VI**. На второй стадии дилитированный *орто*-карборан **VI** реагировал с дифенилфосфинхлоридом в тетрагидрофуране, что позволило получить целевой лиганд P<sub>2</sub>-oCB.

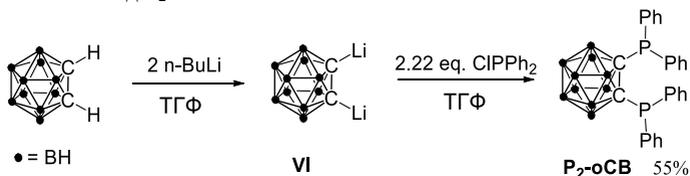


Схема 2.6

В качестве второго лиганда были использованы 1,10-фенантролин (phen) и его коммерчески доступные производные 2,9-диметил-1,10-фенантролин (dmp) и 4,7-диметил-1,10-фенантролин (idmp) (Схема 2.5). Кроме того, был синтезирован лиганд 2,9-ди-*n*-бутил-1,10-фенантролин **VIII** (dbp). Для синтеза dbp лиганда удобным оказался метод прямой C-H функционализации 1,10-фенантролина с использованием методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода (S<sub>N</sub><sup>H</sup>). В данном случае в качестве нуклеофила выступал бутил-анион *n*-бутиллития. Образующийся на первой стадии σ-аддукт **VII** был окислен оксидом марганца (IV) на активированном углеводе (Схема 2.7).

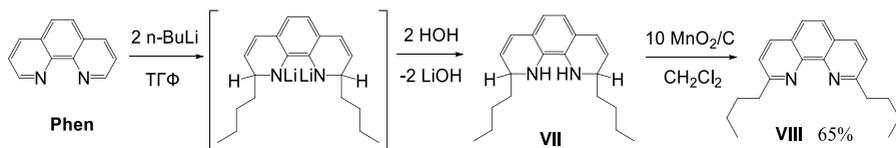


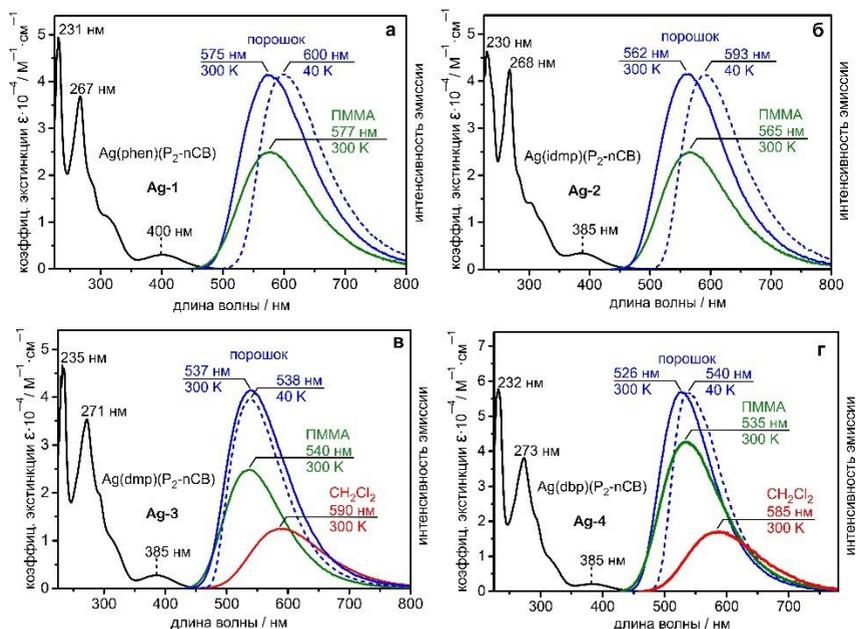
Схема 2.7

Полученные комплексы **Ag-1** – **Ag-4** были охарактеризованы методами элементного анализа (C, H, N), <sup>31</sup>P ЯМР (Рисунок 2.9) и РСА. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР данных комплексов малоинформативны.



### 2.2.3. Фотофизические свойства комплексов Ag-1, Ag-2, Ag-3 и Ag-4

Спектры абсорбции комплексов **Ag-1**, **Ag-2**, **Ag-3** и **Ag-4** ожидаемо похожи (Рисунок 2.11). На каждом спектре наблюдаются несколько интенсивных полос поглощения в пределах 230 - 275 нм, которые относятся к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам на фенантролиновом лиганде и фенильных группах P<sub>2</sub>-нСВ лиганда. Также на каждом спектре присутствует широкая неразрешенная полоса поглощения около 385-400 нм, которая носит MLL'CT характер.



**Рисунок 2.11** Спектры поглощения в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (показаны черным) и спектры эмиссии (показаны цветными) комплексов **Ag-1** (а), **Ag-2** (б), **Ag-3** (в) и **Ag-4** (г).

Спектры эмиссии комплексов **Ag-1** – **Ag-4** имеют широкую и неразрешенную форму. Это характерно для эмиссии из состояния с характером переноса заряда. Эмиссионные свойства комплексов **Ag-1**, **Ag-2**, **Ag-3** и **Ag-4** показывают характерное поведение TADF. В частности, скорости испускания ( $k^r = \Phi_{PL}/\tau$ ) возрастают примерно на три порядка при повышении температуры от 77 К до 300 К (Таблица 2.2). При низких температурах ( $T < 70$ К) комплексы проявляют фосфоресценцию ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) с временами затухания, достигающими до миллисекунды и даже больше. При увеличении температуры до комнатной, состояние  $S_1$  эффективно заполняется из состояния  $T_1$ , так как термической активация состояния  $T_1$  становится достаточной для эффективной RISC (обратной интеркомбинационной конверсии). При комнатной температуре, в добавок к переходу  $T_1 \rightarrow S_0$ , открывается еще один очень эффективный путь излучательной релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$ , представляющий собой процесс TADF. Это резко сокращает время затухания люминесценции, так как переход  $S_1 \rightarrow S_0$  разрешен по спину. Изменение излучательного состояния из  $T_1$  в  $S_1$  при повышении температуры обычно приводит к небольшому синему сдвигу максимума испускания, что наблюдается для комплексов **Ag-1**, **Ag-2**, **Ag-3** и **Ag-4** (Рисунок 2.11).

**Таблица 2.2.** Фотофизические параметры комплексов **Ag-1** – **Ag-4**, измеренные в разных средах и при разной температуре.

	<b>Ag-1</b>		<b>Ag-2</b>		<b>Ag-3</b>		<b>Ag-4</b>	
	<b>порошок</b>	<b>ПММА</b>	<b>порошок</b>	<b>ПММА</b>	<b>порошок</b>	<b>ПММА</b>	<b>порошок</b>	<b>ПММА</b>
$\lambda_{\max}$ (300 K)	575 нм	577 нм	562 нм	565 нм	537 нм	540 нм	526 нм	535 нм
$\Phi_{PL}$ (300 K)	36 %	26 %	45 %	38 %	78 %	75 %	100 %	85 %
$\tau$ (300 K)	2.0 мкс		1.7 мкс		2.8 мкс		1.4 мкс	
$k^r$ (300 K)	$1.8 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$		$2.6 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$		$2.8 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$		$7.1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	
$k^{nr}$ (300 K)	$3.2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$		$3.2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$		$7.9 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$		$< 2.1 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1b}$	
$\Phi_{PL}$ (77 K)	15 %		20 %		68 %		87 %	
$\tau$ (77 K)	270 мкс		310 мкс		804 мкс		1300 мкс	
$k^r$ (77 K)	$5.6 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$		$6.5 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$		$8.5 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$		$6.7 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	
$k^{nr}$ (77 K)	$3.1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$		$2.6 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$		$3.9 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$		$1 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	
$\tau$ (T <sub>1</sub> , 40 K)			475 мкс		885 мкс		1570 мкс	
$k^r(S_1 \rightarrow S_0)^a$					$2.8 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$		$5.6 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$	
$\Delta E(S_1-T_1)^a$					650 см <sup>-1</sup>		650 см <sup>-1</sup>	
$f(S_1 \rightarrow S_0)^b$	0.0258		0.0270		0.0423		0.0536	

<sup>a</sup> Определено из фита экспериментальных значений времени затухания эмиссии, согласно формуле 2.2. <sup>b</sup> Значения силы осциллятора рассчитанные в для оптимизированной геометрии состояния T<sub>1</sub> в условиях газовой фазы. <sup>c</sup> Определено для  $\Phi_{PL} = 97 \%$ , исходя из 3% ошибки измерения.

Спектр эмиссии комплекса **Ag-3** заметно сдвинут в синюю область по сравнению с изоэлектронным комплексом **Ag-2** несмотря на то, что полосы поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$  наблюдаются при той же длине волны ( $\lambda_{\max} = 385$  нм). Кроме того, квантовый выход фотолуминесценции **Ag-3** при комнатной температуре  $\Phi_{\text{PL}}(300\text{K}) = 78\%$ , что заметно больше, чем у изоэлектронного комплекса **Ag-2** со значением  $\Phi_{\text{PL}}(300\text{K}) = 45\%$ . Такая разница между изоэлектронными комплексами связана с разной степенью реорганизации молекулярной геометрии в излучающем состоянии. Метильные группы в положениях 2 и 9 1,10-фенантролина действуют как «внутримолекулярные якоря», поскольку они имеют близкое пространственное взаимодействие с фенильными группами лиганда  $P_2$ -nCB. Это делает молекулярную структуру **Ag-3** менее подвижной и ограничивает изменения в геометрии в состояниях  $S_1$  и  $T_1$ . В случае комплекса **Ag-2** две метильные группы в положениях 4 и 7 фенантролина не могут действовать как «внутримолекулярные якоря», и геометрия остается более гибкой. Это приводит к энергетически более стабилизированным возбужденным состояниям и, следовательно, к красному смещению спектра излучения. Более высокая степень изменения геометрии в излучающем состоянии также приводит к увеличению колебательного перекрытия основного и возбужденного состояний и, следовательно, к увеличению скорости безызлучательной релаксации, что приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции. В случае комплекса **Ag-4** *n*-бутильные группы в положениях 2 и 9 1,10-фенантролина делают молекулярную структуру ещё жестче, чем метильные группы в комплексе **Ag-3** и, таким образом, эффективнее подавляют изменение молекулярной геометрии и безызлучательную релаксацию. Квантовый выход комплекса **Ag-4** достигает  $\Phi_{\text{PL}}(300\text{K})=100\%$ , а спектр эмиссии сдвинут в синюю область по сравнению с комплексом **Ag-3** (Рисунок 2.11).

Таким образом, увеличение квантового выхода в данном ряду комплексов является результатом двух эффектов: 1) увеличение скорости излучательного перехода  $k^i(S_1 \rightarrow S_0)$ ; 2) снижение скорости безызлучательной релаксации переходов  $k^{\text{nr}}(S_1 \rightarrow S_0)$ .

#### 2.2.4. Детальное исследование люминесцентных свойств комплекса **Ag-4**

Энергетическая щель  $\Delta E(S_1-T_1)$  и скорость перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $k^i(S_1 \rightarrow S_0)$  (скорость быстрой флуоресценции), являются важными параметрами TADF материалов, но их значения не могут быть определены прямым экспериментом. Однако значения данных параметров могут быть получены путем фитирования уравнения 2.2 на экспериментальное значение времени жизни люминесценции ( $\tau$ ) в широком диапазоне температур.

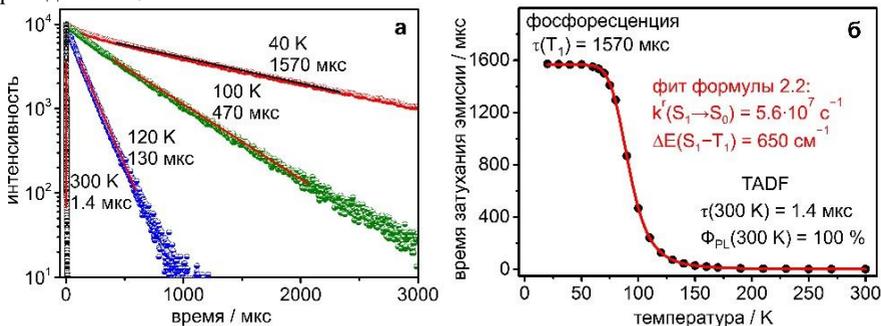
$$\tau(T) = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)}{3k(T_1) + k(S_1)\exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

где  $\tau(T)$  – функция времени затухания люминесценции от температуры,  $k(S_1)$  и  $k(T_1)$  – скорости излучательных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  соответственно,  $\Delta E(S_1-T_1)$  – энергетическая щель между состояниями  $S_1$  и  $T_1$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

На рисунке 2.12 (а) показаны кривые затухания люминесценции, измеренные при разных температурах. Используя значения квантовых выходов фотолуминесценции и значения соответствующих времен затухания (Таблица 2.2), можно определить скорость излучательной релаксации молекулы в основное состояние,  $k^i = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ . При увеличении температуры, значение  $k^i$  возрастает от  $k^i(40\text{ K}) = 5.5 \times 10^2\text{ c}^{-1}$  (принято  $\Phi_{\text{PL}}(40\text{ K}) = \Phi_{\text{PL}}(77\text{ K})$ ) до  $k^i(300\text{ K}) = 7.1 \times 10^5\text{ c}^{-1}$ . Это соответствует увеличению почти в 1300 раз. Очевидно, столь значительные изменения связаны с разными доминирующими излучательными

переходами при низких и высоких температурах. Эти переходы соответствуют эмиссии из состояний  $T_1$  и  $S_1$  в основное состояние. Отметим, что кривые затухания являются моноэкспоненциальными во всем диапазоне температур. Это значит, что состояния  $T_1$  и  $S_1$  находятся в быстром термическом равновесии, что не позволяет наблюдать отдельно профили затухания  $T_1 \rightarrow S_0$  и  $S_1 \rightarrow S_0$ . Однако вклады этих переходов меняются в зависимости от температуры.

На рисунке 2.12 (б) показана зависимость времени жизни люминесценции ( $\tau$ ) от температуры. При низких температурах (20–60 K) значение времени затухания не меняется и составляет  $\tau = 1570$  мкс, что соответствует времени затухания фосфоресценции  $\tau(T_1)$  для перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ .

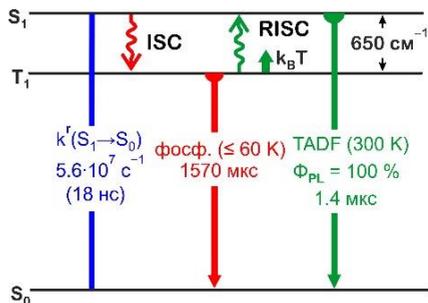


**Рисунок 2.12.** Кривые затухания эмиссии комплекса **Ag-4** при разных температурах и соответствующие времена затухания ( $\tau$ ), определенные фитом моноэкспоненциальной функции затухания (а), и график зависимости времени затухания эмиссии **Ag-4** от температуры (б). Для измерений был использован твердый образец комплекса **Ag-4**.

При увеличении температуры выше 60 K время жизни начинает быстро сокращаться из-за термического заселения вышележащего состояния  $S_1$  и последующей быстрой излучательной релаксацией  $S_1 \rightarrow S_0$ . График зависимости времени затухания эмиссии (Рисунок 2.12 (б)) от температуры имеет характерную S-образную форму кривой с точкой максимального наклона при 90 K,  $\tau(90 \text{ K}) = 870$  мкс. Выше 200 K значение  $\tau(T)$  меняется незначительно и при комнатной температуре достигает  $\tau(300 \text{ K}) = 1.4$  мкс.

Фит формулы 2.2 на экспериментальные значения времени затухания эмиссии в диапазоне температур 20 – 300 K (Рисунок 2.12 б) позволил определить значение энергетической щели  $\Delta E(S_1 - T_1) = 650 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно фиту, скорость быстрой флуоресценции составляет  $k^r(S_1 \rightarrow S_0) = 5.6 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ , что соответствует времени затухания  $\tau(S_1) = 18 \text{ ns}$ , однако она не наблюдается экспериментально, так как эффективность быстрого конкурирующего процесса  $ISC(S_1 \rightarrow T_1)$  достигает 100 %.

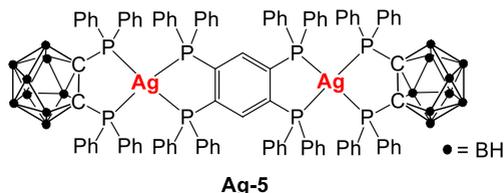
Фотофизические свойства твердого образца комплекса **Ag-4** обобщены в упрощенной энергетической диаграмме, показанной на рисунке 2.13



**Рисунок 2.13.** Фотофизические свойства твердого образца комплекса **Ag-4** обобщенные на упрощенной энергетической диаграмме.

### 2.3. Биядерный Ag(I) комплекс со свойствами TADF

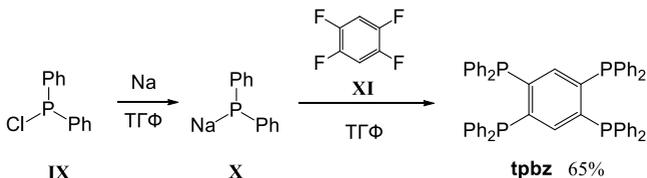
В этом разделе представлены синтез и фотофизические свойства нового биядерного комплекса **Ag-5**, проявляющего TADF свойства (Рисунок 2.14). Структура данного комплекса, при абсолютно симметричной геометрии, подразумевает локализацию ВЗМО на отрицательно заряженных лигандах P<sub>2</sub>-nCB и координационных центрах Ag<sup>I</sup>, тогда как НСМО локализована на электронейтральном и менее электронодонорном лиганде tpbz. Таким образом, можно ожидать, что граничные орбитали комплекса **Ag-5** будут хорошо разделены в пространстве, а значит низшие возбужденные состояния (S<sub>1</sub> и T<sub>1</sub>), вероятно, будут иметь характер переноса заряда. Такая электронная структура является очень хорошей предпосылкой для проявления TADF свойств.



**Рисунок 2.14.** Химическая структура биядерного комплекса Ag<sub>2</sub>(tpbz)(P<sub>2</sub>-nCB)<sub>2</sub> (**Ag-5**).

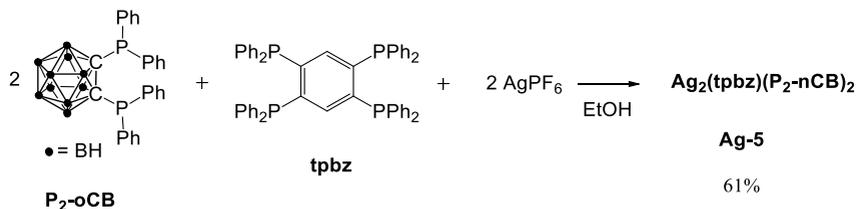
#### 2.3.1. Синтез и структура комплекса Ag-5

Центральный лиганд 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфин)-бензол (tpbz) был синтезирован из 1,2,4,5-тетрафторбензола **XI** и дифенилфосфинида натрия **X**, который был получен в результате реакции натрия с дидипенилфосфинхлоридом **IX** (Схема 2.8). Пролиганд 1,2-бис(дифенилфосфин)-*орто*-карборан (P<sub>2</sub>-oCB) был синтезирован методом, описанным ранее в разделе 2.2.1, через литиирование *орто*-карборана *n*-бутиллитием с последующим взаимодействием с дидипенилфосфинхлоридом.



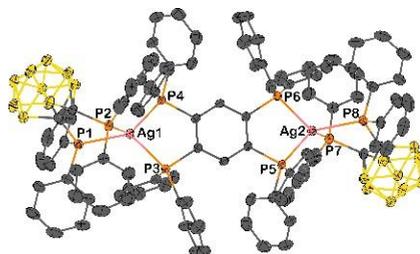
**Схема 2.8**

Для получения комплекса **Ag-5** пролиганд P<sub>2</sub>-oCB был добавлен к раствору гексафторфосфата серебра (AgPF<sub>6</sub>) в этаноле, полученная смесь перемешивалась в течение часа при нормальных условиях. Затем к смеси был добавляли мостиковый лиганд tpbz и смесь кипятилась в течение часа. Стехиометрическое соотношение реагентов, P<sub>2</sub>-oCB, AgPF<sub>6</sub> и tpbz, составляло 2:2:1 соответственно. При кипячении в этаноле пролиганд P<sub>2</sub>-oCB подвергается частичному деборированию и трансформируется в отрицательно заряженный лиганд 1,2-бис(дифенилфосфин)-*нидо*-карборан (P<sub>2</sub>-nCB), подобно тому как это было показано в разделе 2.2.1. Таким образом, образуется электронейтральный комплекс Ag<sub>2</sub>(tpbz)(P<sub>2</sub>-nCB)<sub>2</sub> (Схема 2.9, Рисунок 2.14).



**Схема 2.9**

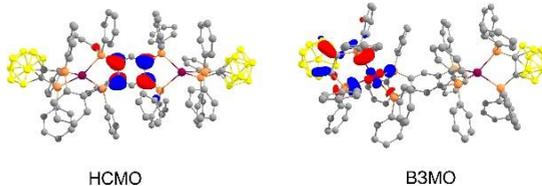
Структура комплекса была охарактеризована и подтверждена результатами элементного анализа (C, H, N), спектром ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  и с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла (Рисунок 2.15).  $^1\text{H}$  ЯМР в этом случае не является информативным из-за большого числа фенильных групп, взаимодействующих друг с другом.



**Рисунок 2.15.** Молекулярная структура комплекса **Ag-5** согласно результатам PCA.

### 2.3.2. Теоретические исследования электронной структуры комплекса **Ag-5**

Теоретический анализ электронной структуры комплекса **Ag-5** был проведен методом функционала электронной плотности (DFT) на теоретическом уровне M06/def2-SVP при оптимизации молекулярной геометрии в состояниях  $S_0$  и  $T_1$  и на уровне M062X/def2-SVP для расчетов нестационарной волновой функции (TD-DFT). Интересно, что геометрия координационного центра при атоме Ag1 (нумерация атомов согласно рисунку 2.15) в состоянии  $T_1$  реорганизуется в сторону уплощения геометрии относительно основного состояния. При этом геометрия второго координационного центра практически не изменяется. Подобная реорганизация характерна для состояний с характером переноса заряда, которые локализуются на координационном центре. На этом основании можно предположить, что образование низших возбужденных состояний затрагивает только один из координационных центров комплекса. Действительно, в геометрии состояния  $T_1$ , согласно TD-DFT расчетам, состояния  $T_1$  и  $S_1$  образованы преимущественно переходом ВЗМО→НСМО (более чем на 80 %), где ВЗМО локализовано на терминальном P2-nCB лиганде при атоме Ag1, а НСМО локализовано на мостиковом лиганде tpbz (Рисунок 2.16). Таким образом, согласно результатам расчетов комплекс **Ag-5** имеет низшие возбужденные состояния характера переноса заряда, что является важным для проявления TADF свойств.



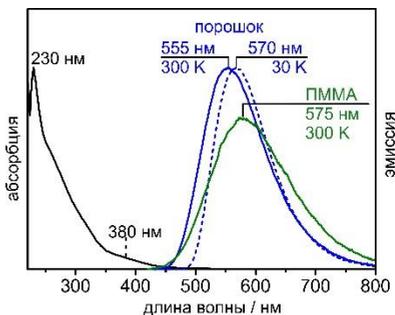
**Рисунок 2.16.** Изоповерхности (изо-значение = 0.05) граничных орбиталей комплекса **Ag-5** в геометрии состояния  $T_1$  (M062X/def2-SVP).

### 2.3.3. Фотофизическая характеристика комплекса Ag-5. Электронная спектроскопия

Спектр поглощения комплекса Ag-5 (Рисунок 2.17) состоит из перекрывающихся полос поглощения в области  $\lambda_{\text{max}} \approx 225\text{-}350$  нм, которые относятся к переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$  типа на лиганде tpbz и на фенильных группах P<sub>2</sub>-nCB лиганда. Также на спектре присутствует широкая полоса поглощения значительно более низкой интенсивности с максимумом в области  $\lambda_{\text{max}} \approx 380$  нм, которая относится к переходу (M+L)L'CT.

Эмиссия твердого образца комплекса Ag<sub>2</sub>(tpbz)(P<sub>2</sub>-nCB)<sub>2</sub> при комнатной температуре характеризуется широкой полосой испускания с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \approx 555$  нм без выраженной колебательной структуры (Рисунок 2.17). Спектр эмиссии такой формы характерен для возбужденного состояния с переносом заряда.

Спектр испускания комплекса Ag-5 в пленке ПММА смещен в красную область по сравнению со спектром твердого образца (Рисунок 2.17). При этом квантовый выход эмиссии снижается от  $\Phi_{\text{PL}} = 70\%$  для твердого образца до  $\Phi_{\text{PL}} = 35\%$  для допированной пленки ПММА (Таблица 2.3). Эти два эффекта, смещение спектра испускания в более длинноволновую область и уменьшение квантового выхода, связаны с более заметными изменениями геометрии в менее жесткой среде пленки ПММА по сравнению с твердым образцом. Спектр испускания твердого образца (порошка) комплекса Ag-5, измеренного при комнатной температуре (300 К), сдвинуто в синюю область по сравнению со спектром, измеренным при криогенных температурах, например, при T = 30 К. Такое поведение является типичным для TADF материалов.



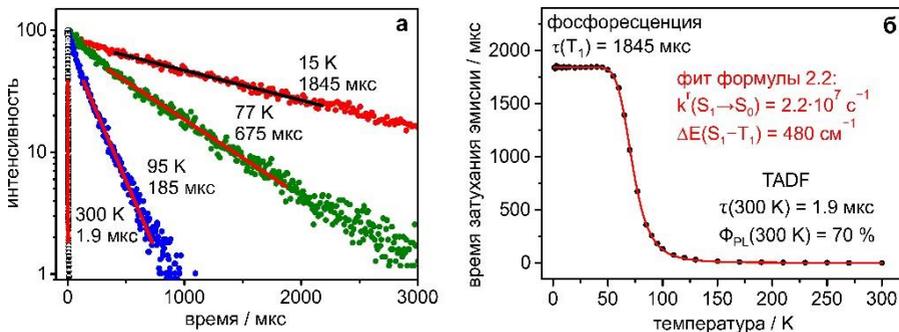
**Рисунок 2.17.** Спектр поглощения в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (показан черным) и спектры эмиссии (показаны цветными) комплекса Ag-5 в виде твердого образца (порошок) и в допированной пленке ПММА.

**Таблица 2.3.** Фотофизические данные комплекса Ag-5.

	Твердый образец	ПММА пленка
$\lambda_{\text{max}}$ (300 K)	555 нм	575 нм
$\Phi_{\text{PL}}$ (300 K)	70 %	35 %
$\tau$ (300 K)	1.9 мкс	
$k^{\uparrow}$ (300 K)	$3.7 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	
$\Phi_{\text{PL}}$ (77 K)	100 %	
$\tau$ (77 K)	675 мкс	
$k^{\uparrow}$ (77 K)	$1.5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$	
$k^{\text{nr}}$ (77 K)	$< 4.4 \cdot 10 \text{ c}^{-1}$	
$\tau(T_1, 40 \text{ K})$	1845 мкс	
$k^{\uparrow}(S_1 \rightarrow S_0)$	$2.2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ (45 нс)	
$\Delta E(S_1 - T_1)$	480 см <sup>-1</sup>	

### 2.3.4. TADF и зависимость времени затухания эмиссии от температуры

В интервале температур от 15 К до 50 К время затухания не меняется и образует плато со значением  $\tau = 1845$  мкс. В диапазоне от 50 К до 100 К время затухания эмиссии резко снижается. При температурах от 100 К до 300 К время затухания эмиссии сильно не меняется, образуя плато с  $\tau \approx 2$  мкс и достигая значения  $\tau = 1.9$  мкс при 300 К (Рисунок 2.18). Такое значительное уменьшение времени затухание при температурах выше 50 К объясняется резким увеличением скорости излучательной релаксации. Если принять, что при температурах ниже 77 К квантовый выход фотолуминесценции не меняется существенно ( $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = 100\%$ ), то скорость излучательной релаксации возрастает от  $k^r(15\text{ K}) = 5.4 \cdot 10^2\text{ c}^{-1}$  до  $k^r(300\text{ K}) = 3.6 \cdot 10^5\text{ c}^{-1}$ , то есть примерно на три порядка.



**Рисунок 2.18.** Времена затухания эмиссии ( $\tau$ ) твердого образца комплекса **Ag-5**, измеренные при разных температурах (а) и зависимость времени жизни люминесценции ( $\tau$ ) от температуры (б).

При низких температурах ( $T \leq 50$  К) время затухания не меняется, поскольку эмиссия представлена исключительно  $T_1 \rightarrow S_0$  переходом (фосфоресценция) с временем жизни  $\tau(T_1) = 1845$  мкс. Такое длительное время жизни состояния  $T_1$  связано с тем, что переход  $T_1 \rightarrow S_0$  запрещен по спину, и отражает слабое спин-орбитальное взаимодействие состояния  $T_1$  с синглетными состояниями. При температурах выше 50 К происходит термическое заселение состояния  $S_1$  из долгоживущего состояния  $T_1$ . Как следствие, активируется дополнительный путь испускания  $S_1 \rightarrow S_0$ , представляющий собой TADF.

При температурах выше 100 К TADF полностью доминирует над фосфоресценцией, а время затухания образует высокотемпературное плато (Рисунок 2.18). Поэтому при температурах, близких к комнатной, состояние  $T_1$  не успевает испускать, а служит в качестве «резервуара», передающего свою энергию возбуждения в состояние  $S_1$ . Смена испускающего состояния от  $T_1$  при низких температурах ( $T \leq 50$  К) на состояние  $S_1$  при комнатной температуре также отражается в незначительном синем сдвиге спектра испускания, как показано на рисунке 2.17 для твердого образца.

Фитование формулы 2.2 на экспериментальные значения времени затухания эмиссии в диапазоне температур от 15 К до 300 К позволило определить энергетическую щель между состояниями  $S_1$  и  $T_1$ , которая составила  $\Delta E(S_1 - T_1) = 480\text{ cm}^{-1}$  (60 мэВ). Эта разница в энергии относительно невелика и объясняет заселение состояния  $S_1$  и проявление TADF уже при температурах ниже 77 К. Кроме того, согласно фиту, скорость перехода равна  $k(S_1 \rightarrow S_0) = 2.2 \cdot 10^7\text{ c}^{-1}$ , что соответствует формальному времени затухания быстрой флуоресценции всего  $\tau(S_1) = 45$  нс. Эта величина заметно больше, чем у любого известного Cu(I) TADF комплекса со сравнимым значением параметра  $\Delta E(S_1 - T_1)$ . Очевидно, благодаря

высокой скорости перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  комплекс **Ag-5** характеризуется очень коротким временем затухания TADF всего  $\tau(300\text{ K}) = 1.9$  нс.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Предложен дизайн органических лигандов, позволяющий получать высоколюминесцентные материалы на основе комплексов Pt(II) и Ag(I). Специфика дизайна заключается в использовании структурных и электронных особенностей *орто*-карборанового и *нидо*-карборанового кластеров.

2. Выявлено, что введение *орто*-карборанового кластера в органический лиганд в качестве циклометаллирующей функции способствует увеличению молекулярной жесткости комплексов Pt(II), что позволяет получать материалы с очень высоким квантовым выходом люминесценции даже при относительно медленной скорости эмиссии. Используемая в работе стратегия введения карборанового кластера в 1,2,4-триазин с применением методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода  $S_N^H$  представляется удобным подходом для создания лигандов с жесткой структурой.

3. Показано, что трансформация *орто*-карборанового кластера в отрицательно заряженный *нидо*-карборановый значительно повышает электронодонорность бидентатного дифосфинкарборанового лиганда. Это позволяет дестабилизировать заполненные d-орбитали координирующего металла и получать материалы с низшими возбужденными состояниями с переносом заряда, которые проявляют TADF эффект.

4. Установлено, что увеличение пространственного внутримолекулярного взаимодействия лигандов позволяет значительно усилить жесткость молекулярной структуры комплексов Ag(I), что, наряду с электронными свойствами лигандов, является одним из ключевых условий для получения высокого квантового выхода TADF. Дизайн комплекса Ag(dbp)(P2-nCB) (**Ag-4**), направленный на усиление пространственного взаимодействия лигандов в молекуле, позволил получить TADF материал с рекордными фотофизическими характеристиками.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Представленная в работе стратегия дизайна жестких лигандов с использованием карборанового кластера позволяет в дальнейшем рассматривать получение лигандов самой разной структуры и координирующего типа. Это дает возможность получить целую серию комплексов переходных металлов с фотофизическими свойствами, заточенными под конкретное практическое применение. Это актуально для получения эффективных оптических сенсоров на ионы тяжелых металлов, люминесцентных биомаркеров и эффективных эмиттеров для OLED устройств.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК*

1. **Suleymanova, A.F.** Brightly Luminescent Pt(II) Pincer Complexes with a Sterically Demanding Carboranyl-Phenylpyridine Ligand: A New Material Class for Diverse Optoelectronic Applications / A. M. Prokhorov, T. Hofbeck, R. Czerwieniec, A. F. Suleymanova, D. N. Kozhevnikov, and H. Yersin // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – I. 27. – P. 9637–9642. DOI: 10.1021/ja503220w (0.38 п.л. / 0.19 п.л.)

2. **Suleymanova, A.F.** Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough / M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, R. Czerwieńiec, and H. Yersin // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – I. 4. – P. 1708–1715. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05175 (0.5 п.л. / 0.35 п.л.)
3. **Suleymanova, A.F.** Thermally Activated Delayed Fluorescence from Ag(I) Complexes: A Route to 100% Quantum Yield at Unprecedentedly Short Decay Time / M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, R. Czerwieńiec, and H. Yersin // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – I. 21. – P. 13274–13285. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02002 (0.75 п.л. / 0.27 п.л.)
4. **Suleymanova, A.F.** TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on Cu<sup>I</sup> and Ag<sup>I</sup> Complexes / H. Yersin, R. Czerwieńiec, M. Z. Shafikov, and A. F. Suleymanova // *ChemPhysChem.* – 2017. – V. 18. – I. 24. – P. 3508–3535. DOI: 10.1002/cphc.201700872 (1.75 п.л. / 0.44 п.л.)
5. **Suleymanova, A.F.** Dinuclear Ag(I) complex designed for highly efficient thermally activated delayed fluorescence / M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, A. Schinabeck, and H. Yersin // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – V. 9. – I. 4. – P. 702–709. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b03160 (0.5 п.л. / 0.35 п.л.)

#### *Глава в книге*

6. TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on Cu<sup>I</sup> and Ag<sup>I</sup> Complexes / H. Yersin, R. Czerwieńiec, M. Z. Shafikov, **A. F. Suleymanova** // In «Highly efficient OLEDs – Materials based on Thermally Activated Delayed Fluorescence», –Ed. H. Yersin, – Weinheim: Wiley-VCH, 2018. (1.75 п.л. / 0.44 п.л.)

#### *Тезисы конференций*

7. **Suleymanova, A.F.** Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence of Silver(I) Complexes / R. Czerwieńiec, M. Shafikov, A. Suleymanova, H. Yersin // International Conference on Coordination Chemistry, July 3-8, 2016, Brest, France, P.534. (0.10 п.л. / 0.05 п.л.)
8. **Suleymanova, A.F.** Photophysical Designing of Highly Efficient TADF Materials for OLEDs Based on Cu(I) and Ag(I) Compounds / H. Yersin, A. Suleymanova, M. Shafikov, R. Czerwieńiec // MRS Spring Meeting & Exhibit, April 17-21, 2017, Phoenix, Arizona. (0.10 п.л. / 0.05 п.л.)