

Балашова Ирина Олеговна

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4,-
ОКСАДИАЗОЛА**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии Учреждения Российской академии наук «Институт проблем химической физики РАН» г. Черноголовка и на кафедре органической и биологической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Клюев Михаил Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Анрианов Владимир Геннадьевич

кандидат химических наук
Спицына Наталья Германовна

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского», г. Ярославль

Защита состоится 30 мая 2011 г. в _____ ч. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д. 212.063.01

Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследования органических светоизлучающих диодов (ОСИД) интенсивно ведутся в последние два десятилетия во всем мире главным образом с целью создания плоских информационных экранов. Экраны на основе технологии ОСИД имеют ряд преимуществ перед экранами на основе жидких кристаллов: они самосветящиеся (не требуют дополнительной подсветки), характеризуются более широким углом обзора, могут работать в более широком температурном интервале. Другое возможное применение технологии ОСИД – создание энергосберегающих светодиодных плоских источников освещения.

В первом сообщении о практически значимом ОСИД в качестве светоизлучающего материала использовался хелатный металлокомплекс трис(8-гидроксихинолят) алюминия (AlQ_3). Хелатные комплексы металлов являются одним из основных типов люминесцентных материалов для ОСИД. Материалы данного типа проявляют высокую люминесценцию в твердой фазе, хорошие электронно-транспортные и дырочно-блокирующие свойства. Наиболее распространенные классы металлокомплексов, используемых в ОСИД – производные 8-гидроксихинолинов и бензазолов, а также комплексы с азометиновыми фрагментами, которые содержат хелатные циклы, включающие в себя цепочки C–O–M–N. Представляет интерес изучить возможность замены атомов кислорода в хелатном цикле этих комплексов на другие гетероатомы, например, на атомы азота. Недавно были обнаружены новые эффективные люминесцентные материалы – производные оксадиазола. Однако металлокомплексов на их основе известно очень мало. В связи с этим получение новых люминесцентных материалов на основе оксадиазола представляется весьма важным и актуальным.

Цель работы: получить люминесцентные материалы на основе металлокомплексов с сульфаминопроизводными оксадиазола, изготовить электролюминесцентные устройства и изучить их электрофизические параметры.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику и синтезировать новые производные оксадиазола, содержащие аминогруппу с сульфанильным заместителем.
2. Разработать методику и получить новые низкомолекулярные электропроводящие люминесцентные материалы на основе синтезированных хелатных комплексов цинка и лития с лигандами - сульфамиламинопроизводными оксадиазола.
3. Изучить спектральные и электролюминесцентные свойства нового класса металлокомплексов на основе оксадиазолов, содержащих в хелатном цикле атомы азота с сульфанильными заместителями.
4. Разработать методики изготовления электролюминесцентных устройств на основе новых металлокомплексов и изучить их электрофизические параметры.
5. Исследовать влияние взаимодействия между различными материалами, составляющими электролюминесцентные устройства, на спектральный состав излучения.

Научная новизна

Впервые синтезированы новые производные оксадиазола, содержащие аминогруппу с сульфанильным заместителем. На их основе получен новый класс металло-

комплексов. Получены и исследованы электролюминесцентные светодиодные устройства различных цветов свечения на основе новых хелатных металлокомплексов. В спектрах электролюминесценции этих материалов обнаружено появление новых полос излучения, связанных с образованием эксиплексов при взаимодействии возбужденных молекул металлокомплексов с молекулами дырочно-транспортного слоя. Обнаружена зависимость максимума полосы люминесценции от концентрации красителя в устройстве.

Практическая значимость работы

Разработаны методы синтеза и синтезированы новые электролюминесцентные материалы на основе хелатных комплексов металлов с оксадиазольными лигандами. Полученные электролюминесцентные устройства имеют различные цвета свечения (в том числе близкие к белому свету) с высокой яркостью излучения и низким энергопотреблением. Эти материалы могут быть использованы в современных оптических системах отображения информации на основе технологии ОСИД.

Работа выполнена при финансовой поддержке следующих целевых программ: программа Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", подпрограмма "Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники"; федеральная целевая программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 г.", государственный контракт № 02.523.11.3002-3 от 16 мая 2007 г. "Разработка технологии изготовления низкомолекулярных органических материалов для ОСИД", аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы», проект 2820 «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика» Ивановского государственного университета и Института проблем химической физики РАН».

Личный вклад автора

Все результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач, планировании и подготовке эксперимента. Автором синтезированы новые соединения на основе оксадиазола и комплексы цинка и лития на их основе, измерены спектры поглощения и фотолюминесценции изученных веществ, приготовлены электролюминесцентные структуры на их основе, измерены вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики структур и получены их спектры излучения. Обсуждение результатов эксперимента проведено совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты исследований, вошедших в диссертацию, были представлены на российских и международных конференциях: 6th, 7th and 8th International Conferences on Electronic Processes in Organic Materials (Украина, Ялта, 2006; Львов, 2008; Ивано-Франковск, 2010); 7th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (Германия, Дрезден, 2008); XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); Симпозиум «Нанопотоника» (Черноголовка, 2007); Фестивали студентов, аспирантов и молодых учёных (Иваново, 2007, 2008, 2009).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 91 наименование. Работа изложена на 107 страницах, содержит 27 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности работы, сформулированы ее цель и задачи, определены научная новизна и возможные области применения результатов проведенных исследований.

Глава 1 включает обзор литературы по теме диссертации и состоит из двух основных частей. В первой части рассматриваются физические принципы органической электролюминесценции, типичные схемы электролюминесцентных устройств и основные типы материалов, используемых в этих устройствах. Во второй части рассматриваются методы синтеза производных оксадиазола и металлокомплексов, предназначенных для применения в электролюминесцентных устройствах.

Глава 2 посвящена описанию экспериментов. Приведены методики приготовления электролюминесцентных структур, включая методы очистки подложек и способы нанесения органических слоев путем осаждения из растворов и методом испарения в вакууме. Изложены методы измерения вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик этих структур, методики измерения спектров поглощения и люминесценции изученных веществ и спектров электролюминесценции приготовленных структур. Электролюминесцентные структуры готовились по схеме, приведенной на рисунке 1.

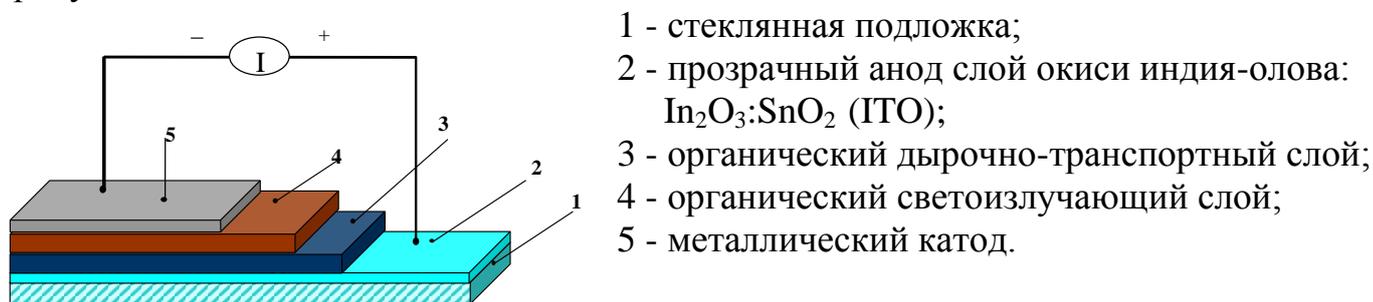


Рис 1. Схема электролюминесцентного устройства

Глава 3 содержит описание синтеза исследуемых соединений и подтверждение строения полученных соединений. Описан синтез нового класса электролюминесцентных металлокомплексов на основе оксадиазольных лигандов, содержащих сульфаниламиногруппу и имеющих в хелатном цикле цепочки C–N–M–N. Строение соединений L^1 , L^2 и I–III установлено данными элементного анализа, ^1H ЯМР, масс и ИК спектроскопии.

Синтез 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)фенила]-5-(4-третбутилфенила)-1,3,4-оксадиазола (L^1) основан на взаимодействии гидразида (полученного при взаимодействии ароматического эфира с гидразингидратом) с хлоангидридом, уже содержащим в своей структуре сульфоамино группу. Полученный в результате гидразин при взаимодействии с POCl_3 даёт необходимый оксадиазол, из которого затем получали соответствующий металлокомплекс (рис. 2), выход 70%.

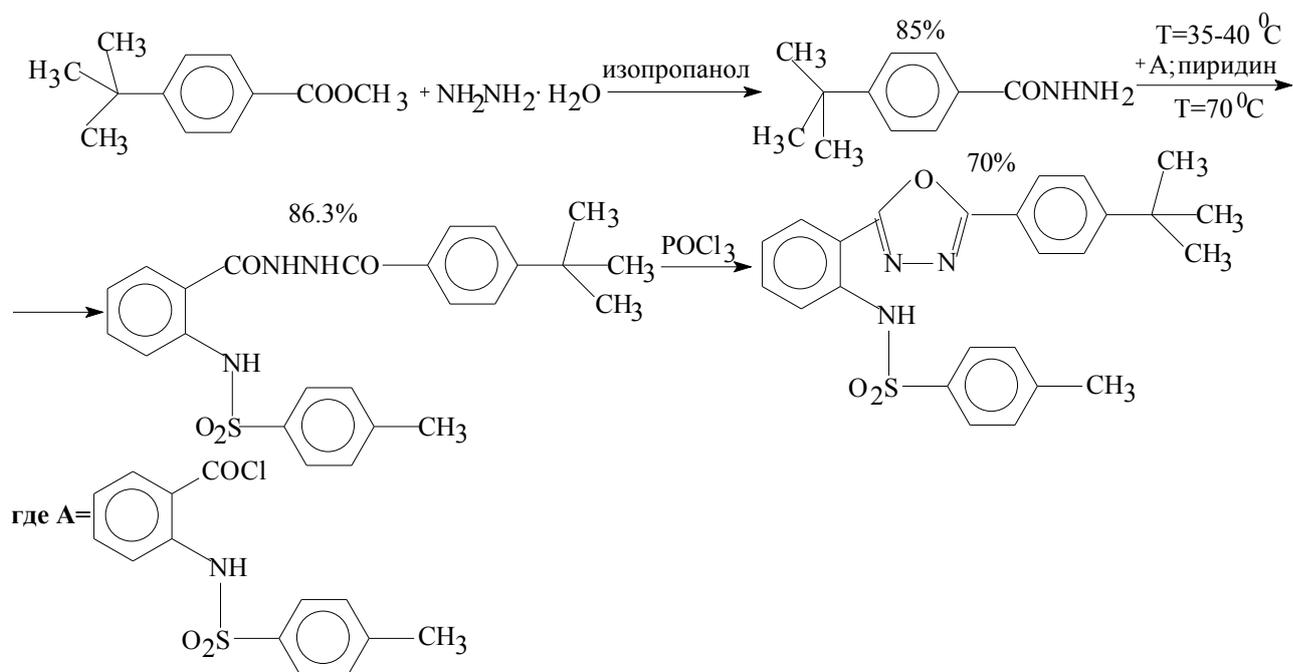


Рис. 2. Схема синтеза лиганда L^1

Синтез 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино) фенил]-5-(4-диметиламино-фенил)-1,3,4-оксадиазола (L^2) аналогичен синтезу лиганда L^1 (рис. 3). Метилловый эфир диметилбензойной кислоты смешивали с гидразин-гидратом и изопропанолом и кипятили с обратным холодильником. Далее к полученному гидразиду диаминобензойной кислоты прибавляли небольшими порциями хлорангидрид. Полученный гидразин растворяли в хлорокиси фосфора. Полученную суспензию перемешивали и кипятили с обратным холодильником. Избыток хлорокиси фосфора отгоняли при пониженном давлении, остаток обрабатывали смесью воды и льда. Реакционную массу подщелачивали 20 %-ным раствором гидроксида натрия до pH = 6. Образовавшийся осадок растворяли при нагревании в 50 мл хлороформа, затем разбавляли 200 мл гексана. Перекристаллизованный продукт промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход составил 75 % от теоретически возможного.

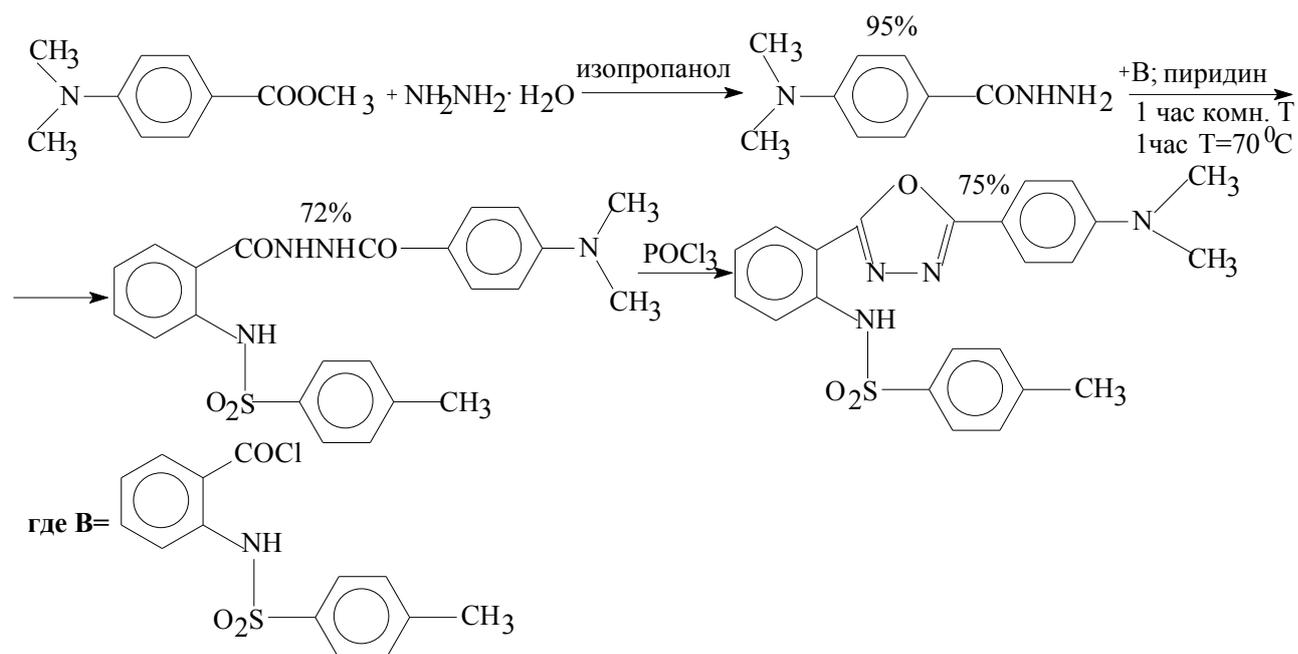


Рис. 3. Схема синтеза лиганда L^2

Синтез металлокомплекса I Цинк (II) бис 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)фенила]-5-(4-третбутилфенила)-1,3,4-оксадиазолатата. В суспензию лиганда L^1 в этаноле добавляли раствор этилата натрия в этаноле и перемешивали при комнатной температуре. Затем прибавляли суспензию хлорида цинка (II) в этаноле. Смесь перемешивали в течение трёх часов. После удаления основного количества этанола, при пониженном давлении к остатку прибавляли 50 мл воды. Отделяли полученный осадок фильтрованием, промывали его 20 мл этанола, сушили в вакууме над пентаоксидом фосфора. Для очистки продукт растворяли в горячем хлороформе, добавляли равный объем гексана и охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре этанолом, сушили в вакууме над пентаоксидом фосфора (рис. 4). Выход составил 95% от теоретически возможного.

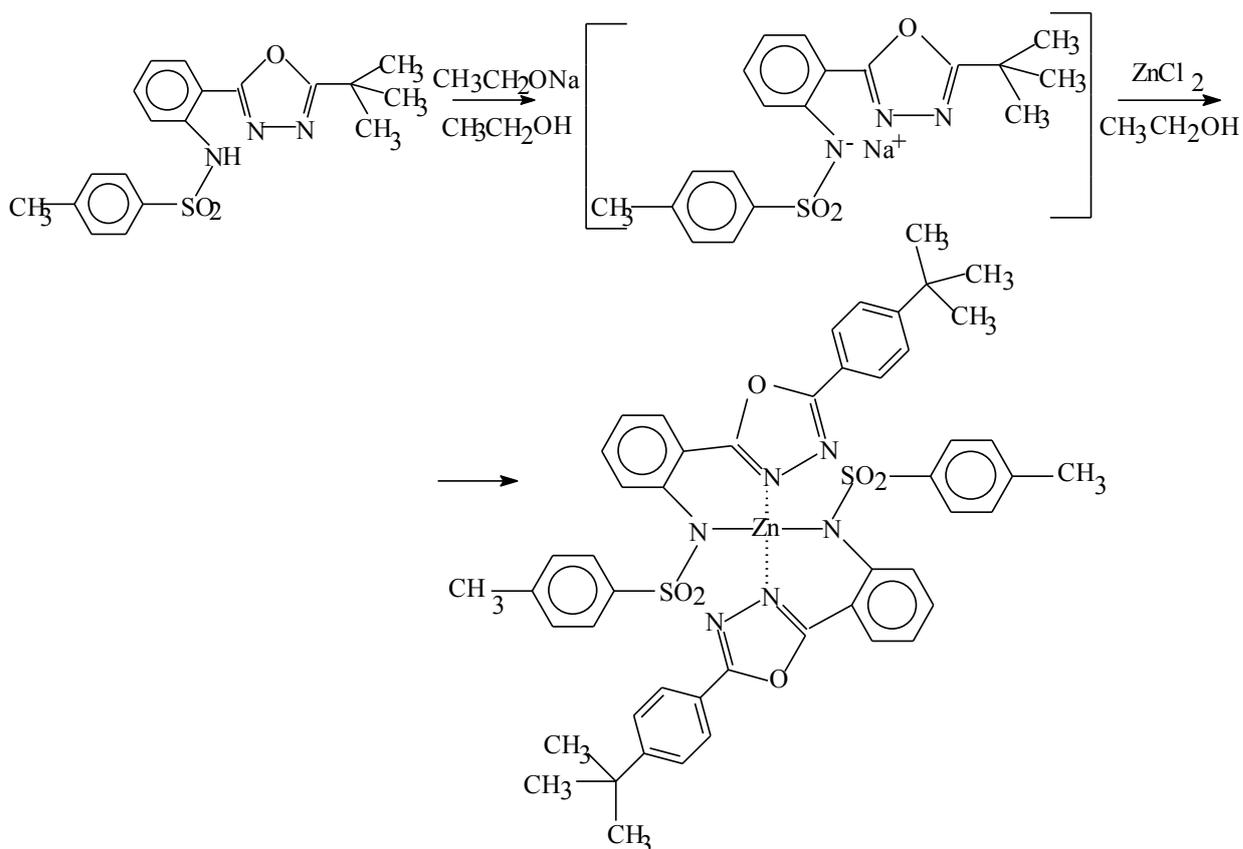


Рис. 4. Синтез металлокомплекса I

Синтез металлокомплекса II Цинк (II) бис 2-[2-(4-метилфенилсульфонил-амино)фенил]-5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазолатата. К суспензии лиганда L^2 в безводном метаноле прибавляли раствор метилата натрия в метаноле. Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин., после чего к ней прибавляли раствор безводного хлорида цинка в метаноле. Смесь перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре, затем 1 час при 50°C . После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме. Затем его растворяли при нагревании в хлороформе, полученный раствор разбавляли равным объемом гексана и собирали выпавший осадок (рис. 5). Выход составил 95% от теоретически возможного.

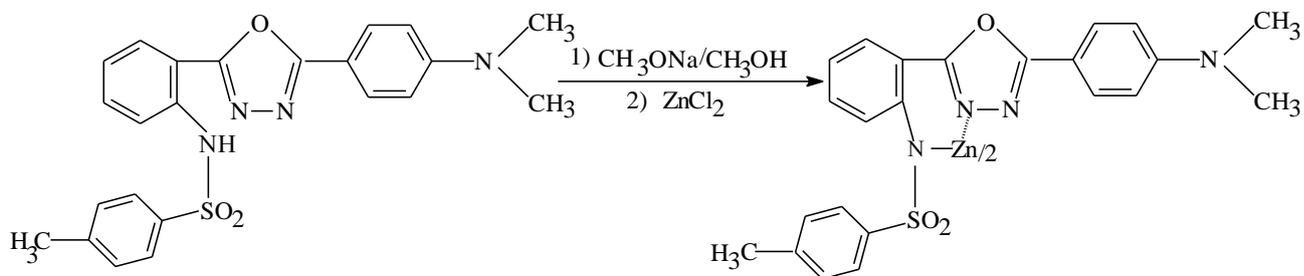


Рис. 5. Синтез металлокомплекса II

Синтез металлокомплекса III Литий (I) 2-[2-(4-метилфенилсульфонил-амино)фенил]-5-(4-третбутилфенил)-1,3,4-оксадиазолат. К суспензии лиганда L^1 в безводном этаноле при непрерывном перемешивании прибавляли раствор этилата лития в этаноле. Смесь перемешивали 30 мин. при 40-45°C. После удаления основного количества этанола при пониженном давлении к остатку прибавляли 50 мл воды. Отделяли полученный осадок фильтрованием, промывали его 20 мл этанола и сушили в вакууме над пентаоксидом фосфора. Для очистки продукт растворяли в горячем хлороформе, добавляли равный объем гексана и охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре этанолом и сушили в вакууме над пентаоксидом фосфора (рис. 6). Выход составил 79,7% от теоретически возможного.

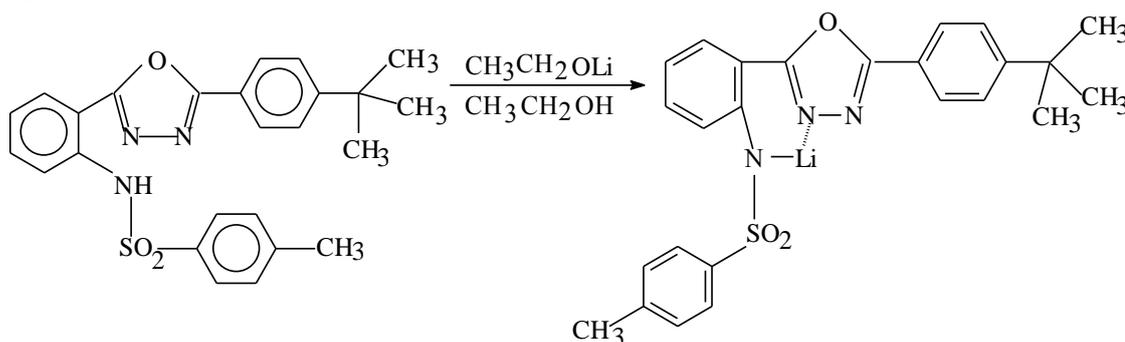


Рис. 6. Синтез металлокомплекса III

Строение соединений L^1 , L^2 и I-III установлено с использованием элементного анализа, ^1H ЯМР, масс и ИК спектроскопии. Данные элементного анализа и температуры плавления полученных соединений сведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа и температуры плавления соединений L^1 , L^2 , I, II, III

Соединение	Брутто-формула	Содержание (найденно/вычислено), %					Т пл., °С
		C	H	S	N	Zn(Li)	
L^1	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	66,86/67,09	5,39/5,63	7,06/7,16	9,39/9,26	-	190-191
L^2	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	63,98/63,58	5,02/5,10	7,30/7,38	12,89/12,81	-	214-215
I	$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$	63,05/62,66	5,74/5,05	7,19/6,69	8,77/8,48	6,57/6,82	348-349
II	$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$	59,35/59,26	5,12/4,54	6,89/6,88	12,02/11,79	6,97/7,01	248-249
III	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{SLi}$	66,53/66,22	5,38/5,33	6,97/7,07	9,27/8,55	1,74/1,53	306-307

Результаты элементного анализа полученных лигандов, а также цинковых и литиевого комплексов на их основе находятся в полном соответствии с заявленными структурами. Процентное содержание цинка (определяли в виде оксида цинка ZnO) в комплексах I и II указывает, что это комплексы с соотношением лиганд:метал 2:1.

В комплексе III соотношение лиганд:металл 1:1.

В масс-спектрах лигандов L^1 и L^2 присутствуют полосы, соответствующие молекулярной массе полных молекул. Для лиганда L^1 масса молекулярного иона составляет 447 с интенсивностью 1,7 %, для лиганда L^2 молекулярная масса полной молекулы составляет 434 с интенсивностью 12 %. Так как комплексы обладают достаточно большой молекулярной массой и вследствие этого небольшой летучестью, то в условиях масс спектроскопии они либо не образовывали молекулярного иона совсем, либо разваливались на большое количество трудно идентифицируемых осколков. Вследствие этого полученные данные являлись неудовлетворительными и слишком разрозненными, в них не были получены полосы соответствующие массам полных молекул.

В ИК-спектрах лигандов и комплексов присутствуют полосы поглощения, связанные с колебаниями связей C-H и C=C ароматических колец в области соответственно 3000-3100 см^{-1} и 1575-1605 см^{-1} . В области 1300-1400 см^{-1} и 1120-1190 см^{-1} наблюдаются полосы, характерные для колебаний сульфогруппы. Также и у лигандов, и у комплексов в области 1540-1550 см^{-1} и 940-960 см^{-1} присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям оксадиазольного кольца. В ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдаются полосы валентных колебаний связи C-N метильных групп в области от 2870 см^{-1} до 2960 см^{-1} . В ИК-спектрах лигандов наблюдаются широкие полосы поглощения с максимумами при 3130 см^{-1} и полушириной 100 см^{-1} для L^1 и с максимумом при 3125 см^{-1} и полушириной 150 см^{-1} для L^2 . Эти полосы могут быть отнесены к колебаниям сильных внутримолекулярных связей N...N...N между атомами азота сульфоаминогруппы и оксадиазольного кольца. В ИК-спектрах металлокомплексов I-III широкие полосы колебаний N...N...N в области 3100-3200 см^{-1} исчезают, так как атом водорода замещается атомом металла.

В спектрах ^1H ЯМР в области 6,75-8,05 м.д. для лигандов L^1 и L^2 наблюдали мультиплетные сигналы, соответствующие ароматическим протонам трёх фенильных колец с общей суммарной интенсивностью, соответствующей двенадцати протонам. В области 1,39-2,29 м.д. наблюдается сигнал в виде синглета, соответствующий трём протонам метильной группы толуолсульфаниламидного фрагмента. Также для лиганда L^1 при 1,39 м.д. проявляется интенсивный сигнал (синглет), по интегральной интенсивности соответствующий девяти протонам, что, в свою очередь, соответствует *трет*бутильной группе $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, а для лиганда L^2 при 3,09 м.д. наблюдается интенсивный синглет, по положению соответствующий диметиламино группе, связанной с ароматическим кольцом. В области 10,68 м.д. для лиганда L^1 и 10,75 м.д. L^2 наблюдается синглет протона сульфоаминогруппы, с интегральной интенсивностью соответствующей одному протону.

В области 6,60-8,21 м.д. для комплексов I и II наблюдается ряд мультиплетных сигналов, образующийся вследствие наложения сигналов неидентичных протонов шести фенильных колец по интегральной интенсивности соответствующих двадцати четырём протонам. Для комплекса III в этой же области наблюдается мультиплетные сигналы трёх фенильных колец соответствующие по интегральной интенсивности двенадцати протонам. В области 1,85-2,32 м.д. проявляются в виде синглета шесть протонов двух метильных групп толуолсульфаниламидных фрагментов комплекса для комплексов I и II, и трёх протонов одной метильной группы для комплекса III. В области 1,00-1,65 м.д. наблюдается синглет, соответствующий по своему по-

ложению и интенсивности восемнадцати протонам двух *трет*бутильных групп от двух идентичных лигандов для комплекса I и девяти протонам одной *трет*бутильной группы для комплекса III. В области 3,05 м.д. для комплекса II наблюдается синглет двенадцати протонов двух диметиламино групп. В области 10,68 м.д.-10,75 м.д. у комплексов I–III не наблюдается сигналов протона сульфоаминогруппы, вследствие образования связи азот-металл.

Синтезированные металлокомплексы напыляли в вакууме в виде плёнок на стеклянные подложки и измеряли электронные спектры поглощения (ЭСП) и фотолюминесценции (ФЛ) с целью исследования изменений характеристик при сублимации. ЭСП и спектры ФЛ напыленных пленок комплексов I - III мало отличаются от спектров порошков. Таким образом, спектральные данные свидетельствуют, что в процессе сублимации металлокомплексов не происходит существенных изменений их химической природы и следовательно возможно их использование в ОСИД

С целью исследования возможности применения в ОСИД новых металлокомплексов были приготовлены электролюминесцентные устройства согласно схеме (рис. 1) и измерены их электрофизические параметры. Дырочно-транспортный слой состоял из политрифениламина (РТА) либо из последовательно нанесенных РТА и N,N'-ди(1-нафталенил)-N,N'-дифенил-1,1-бифенил-4,4'-диамин (NPD) (рис. 7).

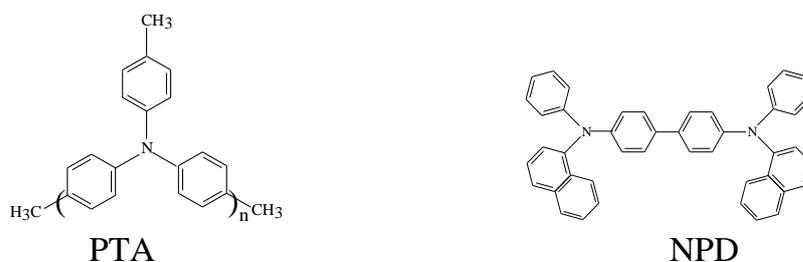


Рис. 7. Дырочно-транспортные материалы

Для полученных структур измеряли вольт-амперные (на графиках отображаются точками) и вольт-яркостные (на графиках представлены сплошными кривыми) характеристики (рис. 8-10). Для металлокомплексов I ($Zn(TB-ODZ)_2$) и II ($Zn(DMA-ODZ)_2$) яркости порядка $100-500 \text{ кд/м}^2$ достигаются при невысоких значениях рабочих напряжений от 6 до 7 В. Порог появления света также невелик – около 3,5-4 В (рис. 8, 9). Рабочим значениям яркости соответствуют небольшие токи $1-2 \text{ мА/см}^2$, то есть наблюдается довольно высокая эффективность порядка $17,5 \text{ кд/А}$ для комплекса I и 15 кд/А для комплекса II.

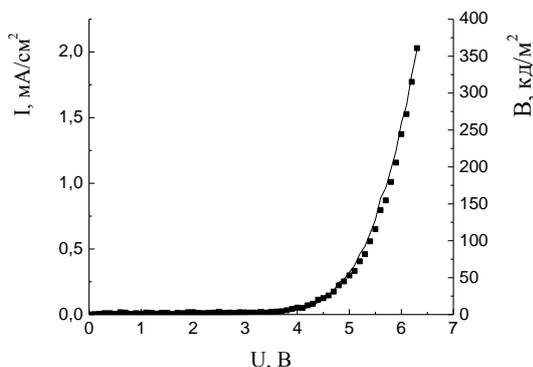


Рис. 8. Вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики ИТО/РТА/NPD/ $Zn(TB-ODZ)_2$ /Al:Ca

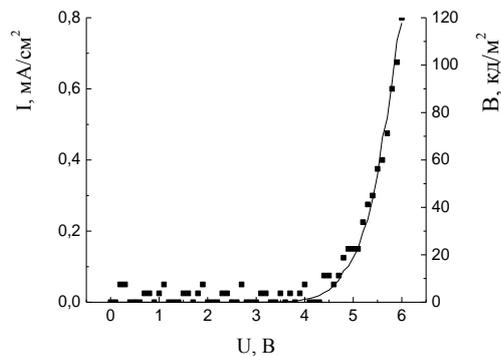


Рис. 9. Вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики ИТО/РТА/NPD/ $Zn(DMA-ODZ)_2$ /Al:Ca

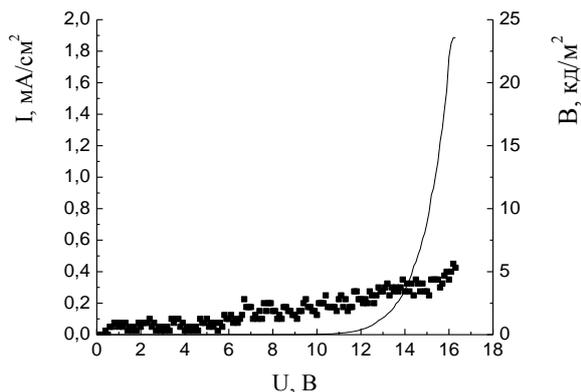


Рис. 10. Вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики ITO/PTA/Li(DMA-ODZ)/Al:Ca

Устройство на основе комплекса лития ITO/PTA/Li(DMA-ODZ)/Al:Ca дает невысокую яркость излучения порядка 25 кд/м^2 при сравнительно большом напряжении 16 В и малых токах менее $0,4 \text{ мА/см}^2$ (рис. 10).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полученный комплекс лития не может использоваться в качестве излучающего слоя, но, благодаря хорошим электронно-транспортным свойствам, может успешно использоваться в качестве промежуточного электронно-транспортного слоя.

Анализ полученных вольт-амперных характеристик показал, что синтезированные в настоящей работе комплексы производных оксадиазола пригодны для использования в органических светоизлучающих диодах.

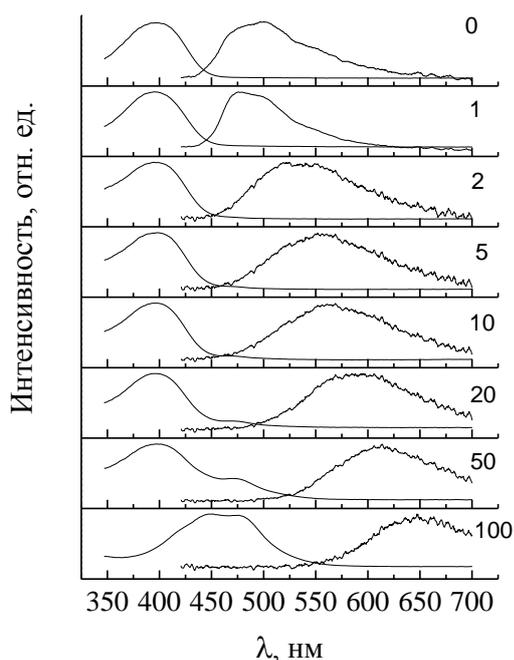


Рис. 11. Спектры поглощения и фотолюминесценции пленок смесей Zn(OBVA)_2 и ТБЭПТКК. Цифры у кривых – процентное содержание ТБЭПТКК в смеси. 0% соответствует чистому Zn(OBVA)_2 , 100% - чистому ТБЭПТКК.

Для получения различных цветов свечения часто используют смешанные системы, в которых молекулы красителей добавляют в матрицу электронно-транспортного люминесцентного материала, такого как трис(8-оксихинолят) алюминия (AlQ_3) или бис (N-(2-оксибензиден)-4-трет-бутиланилин)-цинк (Zn(OBVA)_2). В настоящей работе изучено влияние добавок производного перилена - тетрабензильового эфира 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ТБЭПТКК) к электронно-транспортному материалу Zn(OBVA)_2 на спектральные свойства последнего. С этой целью готовили смеси растворов Zn(OBVA)_2 и ТБЭПТКК в толуоле в необходимых пропорциях, после чего из этих растворов отливали пленки на стеклянных подложках. Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) пленок Zn(OBVA)_2 :ТБЭПТКК приведены на рисунке 11.

Спектры поглощения смесей $Zn(OBBA)_2$:ТБЭПТКК являются суперпозицией спектров отдельных компонентов. При добавлении ТБЭПТКК в спектрах поглощения сохраняется полоса $Zn(OBBA)_2$ около 400 нм и добавляется полоса поглощения ТБЭПТКК около 470 нм. Интенсивность последней увеличивается с ростом концентрации ТБЭПТКК и становится заметной при максимальных изученных концентрациях 20 и 50%. В отличие от поглощения, полоса ФЛ смеси $Zn(OBBA)_2$:ТБЭПТКК не является суперпозицией полос ФЛ отдельных компонентов. В спектрах ФЛ смесей наблюдается одна полоса, максимум которой смещается в длинноволновую сторону и при максимальной изученной концентрации 50% достигает положения 612 нм, что близко к положению полосы ФЛ в пленке из чистого ТБЭПТКК (650 нм). При этом, начиная с концентраций ТБЭПТКК 2-5%, полоса ФЛ $Zn(OBBA)_2$ в области 450-500 нм полностью отсутствует. Очевидно, что смещение полосы связано с каким-то взаимодействием между молекулами. Однако, факт отсутствия подобного смещения в спектрах поглощения смесей (спектры поглощения являются суперпозицией спектров компонентов), позволяет сделать вывод, что такое взаимодействие происходит не между молекулами в их основных состояниях, а скорее с участием возбужденных состояний, то есть с образованием эксиплексов.

Полученные в работе люминесцентные металлокомплексы сопоставимы, а по ряду параметров обладают более высокими характеристиками по сравнению с наиболее известными и распространёнными органическими аналогами, используемыми для ОСИД в настоящее время (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительная таблица параметров синтезированных (№ 7-9) и известных органических электролюминесцентных материалов (№ 1-6)

№		ФЛ λ_{\max} , нм	Квантовый вы- ход ФЛ, %	ЭЛ, λ_{\max} , нм	Яркость, кд/м ² (напряже- ние, V)	Эффектив- ность ЭЛ, кд/А	Эффектив- ность ЭЛ, лм/Вт
1	DA-BuTAZ	455	>90	451	120(12.8)	24	10
2	AlQ ₃	520	8-32	550	510(12)	2,5-3	1,3-1,6
3	$Zn(OBBA)_2$	510	7-10	520	360 (12,7)	15	7,4
4	$Zn(OBBA)_2$ +NR	610	≈100	610-650	280(20)	0,1	0,03
5	$Zn(ODZ)_2$	460		460	3000 (18)	-	0,45
6	$Zn(TB-ODZ)_2$	404, 428	15-20	440, 475	360 (6,4)	17,5	17,5
7	$Zn(DFP-SAMQ)_2$	465	90	450, 500- 650	1500(6)	15-20	15,7-21
8	$Zn(DMA-ODZ)_2$	450, 470	25-30	470	120 (6-6,5)	15	15,7
9	Li(TB-ODZ)	405,422	40-45	-	25 (16)	0,4	0,156

Из табл. 2 и представленных данных о люминесцентных характеристиках полученных соединений можно сделать вывод, что электрофизические свойства полученных материалов зависят как от строения лигандов, так и от природы атома металла – комплексообразователя.

Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов новые производные оксадиазола, содержащие аминогруппу с сульфанильным заместителем: 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-фенил]-5-(4-*трет*бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол (ТВ-ODZ) и 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-фенил]-5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол (DMA-ODZ).
2. На их основе впервые синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов три металлокомплекса, содержащих в хелатном цикле атомы азота с сульфанильными заместителями: цинк (II) бис 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-фенил]-5-(4-*трет*бутилфенил)-1,3,4-оксадиазолат ($Zn(ТВ-ODZ)_2$); цинк (II) бис 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)фенил]-5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазолат ($Zn(DMA-ODZ)_2$); литий (I) 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-фенил]-5-(4-*трет*бутилфенил)-1,3,4-оксадиазолат Li (ТВ-ODZ).
3. Исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции синтезированных соединений, с помощью которых показано, что изменений в структуре комплексов при их напылении на подложку не происходит.
4. Показано, что электрофизические свойства полученных лигандов и синтезированных на их основе комплексов зависят как от строения лиганда, так и от природы атома металла-комплексобразователя.
5. На основе полученных материалов изготовлены устройства, моделирующие действие светодиодов, которые по своим характеристикам не уступают или превышают большинство известных люминесцентных материалов.
6. Показано, что цветовым диапазоном устройств можно «управлять», добавляя в люминесцентный слой органические красители. В частности, обнаружена зависимость максимума полосы люминесценции от концентрации органического красителя в системе $Zn(OBVA)_2$:ТБЭПТКК.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность кандидату физико-математических наук М.Г. Каплунову, заведующему лабораторией молекулярной спектроскопии Учреждения Российской академии наук «Институт проблем химической физики РАН» г. Черноголовка за помощь и научные консультации при выполнении работы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Balashova I.O., Mayorova J.U., Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G. Color tuning in OLED devices based on new perylene derivatives // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2007. Vol. 467. P. 295-302.
2. Балашова И.О., Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Красникова С.С., Пивоваров А.П. Электролюминесцентные материалы на основе новых металлокомплексов для органических светодиодов // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 4. С. 64-66.
3. Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Balashova I.O., Yakushchenko I.K. Exciplex Electroluminescence Spectra of the New Organic Materials Based on Zinc Complexes of Sulphanyl amino-Substituted Ligands // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 535. P. 212-219.

4. Balashova I.O., Mayorova J.Y., Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G. Color tuning in OLED devices based on new perylene derivatives // 6th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials". Gurzuf, Ukraine, 25-29 September, 2006. P. 174.
5. Балашова И.О. Переключение цвета в органических электролюминесцентных устройствах на основе производных перилена // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых учёных. Иваново, 16-27 апреля, 2007. С. 6.
6. Балашова И.О. Каплунов М.Г., Якушенко И.К., Красникова С.С. Органические электролюминесцентные диоды на основе новых материалов // Симпозиум "Нанопотоника". Черногоровка, 18-21 сентября, 2007. С. 85.
7. Balashova I O., Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Krasnikova S.S., Pivovarov A.P. Electroluminescent materials based on new metal complexes for organic light-emitting diodes // 7th International Conference on "Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-7)". Lviv, Ukraine, 2008. P. 167-168.
8. Balashova I.O., Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Krasnikova S.S. Electroluminescent materials for organic light-emitting diodes based on new chelate metal complexes // 7th International Conference on "Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena. ICEL-7". Dresden, Germany, 2008. P. 172.
9. Балашова И.О. Спектроскопические исследования электролюминесцентных материалов на основе периленов // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых учёных. Иваново, 21-25 апреля, 2008. С. 41-42.
10. Балашова И.О. Новые металлокомплексы на основе оксадиазолов как люминесцентные электронно-транспортные материалы для органических светоизлучающих диодов // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых учёных. Иваново, 20-24 апреля, 2009. С. 41.
11. Балашова И.О., Якущенко И.К., Каплунов М.Г., Ключев М.В. Новые металлокомплексы на основе оксадиазолов как люминесцентные электронно-транспортные материалы для органических светоизлучающих диодов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург, 15-19 июня, 2009. С. 231-232.
12. Balashova I.O., Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G., Klyuev M.V.. New metal complexes based on oxadiazoles as luminescent electron transporting materials for organic light-emitting diodes // 8th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials". Ivano-Frankivsk, Ukraine, 17-22 May, 2010. P. 228-229.
13. Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Balashova I.O., Yakushchenko I.K.. Exciplex electroluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphonylamino-substituted ligands // 8th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials". Ivano-Frankivsk, Ukraine, 17-22 May, 2010. P. 262-263.