

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

(СУПРА)МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРАТЕГИЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СИСТЕМ

М. А. Кинжалов

*Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Университетский пр. 26.*

*Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Томский политехнический университет
Томск, пр. Ленина, д. 43-А, m.kinzhalov@spbu.ru*

Люминесцирующие при комнатной температуре соединения переходных металлов динамично используются для изготовления органических светоизлучающих диодов, а также применяются в качестве хемосенсоров и фотокатализаторов. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в комплексах переходных металлов, обусловленное эффектом тяжелого атома, способствует быстрому интеркомбинационному переходу и формально запрещенному по спину триплетному излучательному распаду – фосфоресценции. Фотофизические свойства, такие как цвет эмиссии и её эффективность, в первую очередь, определяется выбором металлоцентра и донорными свойствами органического лиганда; в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с конформацией молекул и кристаллической упаковкой, определяемой, в частности, межмолекулярными нековалентными взаимодействиями. Межмолекулярные нековалентные взаимодействия обладают значительно меньшей энергией по сравнению с ковалентными связями, однако, несмотря на их невысокую энергию во многих случаях нековалентные взаимодействия действуют коллективно, поэтому сумма их действий может играть значимую роль в формировании кристаллической упаковки. Таким образом, глубокое понимание агрегации, управляемое нековалентными взаимодействиями в твердом состоянии, служит подспорьем в создании светоизлучающих материалов с прогнозируемыми фотофизическими свойствами.

Большинство из идентифицированных в люминесцирующих соединениях переходных

металлов нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные связи, (внешняя неподеленная электронная пара)– π -система и ряд других взаимодействий) не вызывают значительного переноса заряда и, следовательно, сами по себе оказывают незначительное влияние на энергию излучения, однако могут понижать скорость безызлучательного рассеивания энергии вследствие повышения структурной жесткости молекул. В этом отношении перспективным подходом к получению улучшенных кристаллических форм люминесцирующих комплексов является получение со-кристаллов. В со-кристаллах молекулы разных типов закономерно чередуются так, что общая структура описывается элементарной ячейкой, в которой строго определенные позиции заняты молекулами определенного сорта. Примеры направленного использования нековалентных взаимодействий для создания металлолюминофоров с улучшенными эмиссионными характеристиками на основе аддуктов циклометаллированных комплексов платины(II) приведены на рисунке 1.

С другой стороны, образование таких нековалентных взаимодействий как π - π стекинг и металлофильные взаимодействия может привести не только к изменению эффективности излучения, но и к появлению нехарактерных для неагрегированных молекул оптических свойств за счет появления дополнительных возбужденных состояний. Например, образование металлофильных платина-платина взаимодействий в плоскоквадратных комплексах платины (II)

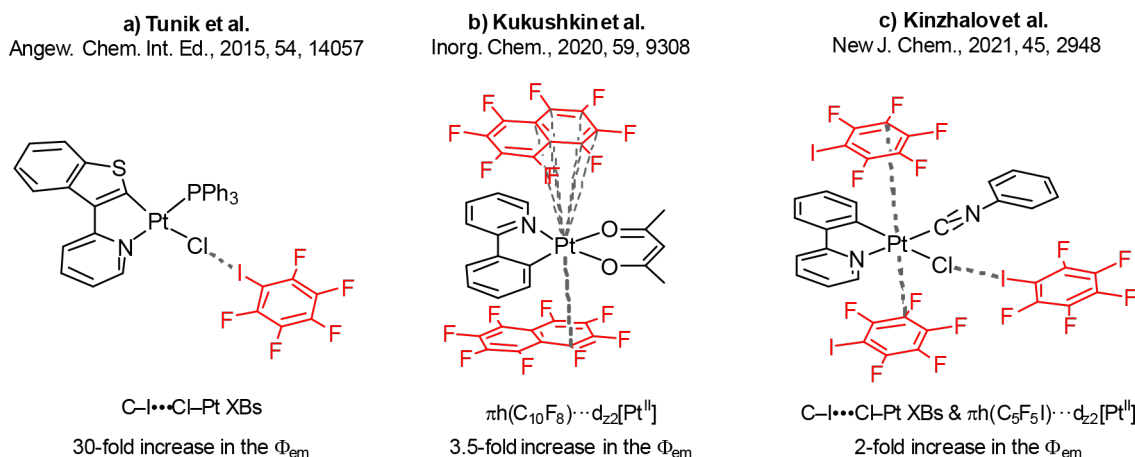


Рис. 1. Примеры направленного использования невалентных взаимодействий для создания металлолюминофоров с улучшенными эмиссионными характеристиками на основе аддуктов циклометаллированных комплексов платины (II)

Polymorph-dependent Phosphorescence

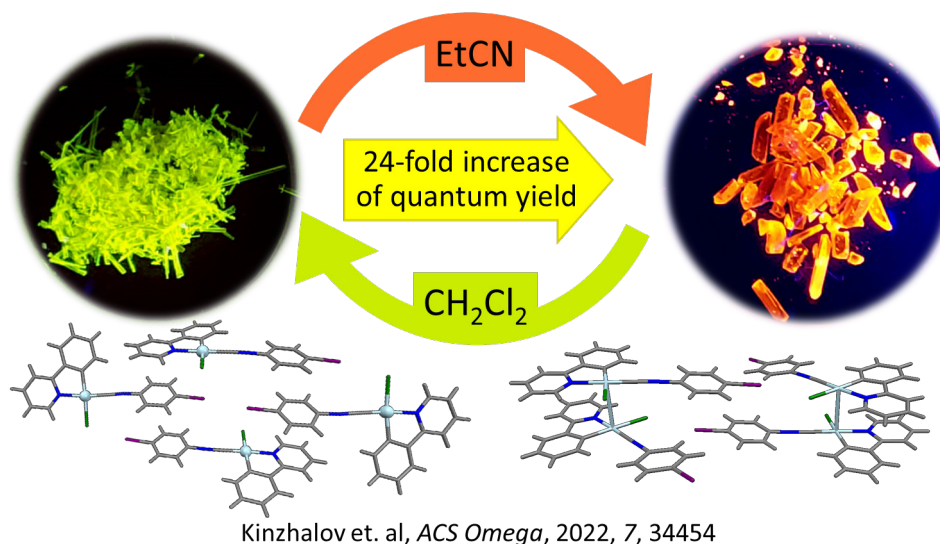


Рис. 2. Полиморфо-зависимая люминесценция изоцианидного комплекса платины (II)

изменяет профиль излучения и сдвигает излучение в красную область за счет появления низкоэнергетического возбужденного состояния, обусловленного переносом заряда со связи металл-металл на лиганд. На рисунке 2 представлен репрезентативный пример фосфоресцирующего комплекса платины (II) с полиморфо-зависимыми оптическими свойствами. В этом примере управление оптическими свойствами люминофора достигается выбором органического растворителя на этапе процесса кристаллизации – зеленый люминофор образуется при использовании дихлорметана, оранжевый – ацетонитрила. Оба люминофора имеют одинаковый состав и молекулярную структуру, а

разница в цвете излучения объясняется разным взаимным расположением молекул в кристаллах и их взаимодействием друг с другом.

Таким образом, методы супрамолекулярной химии позволяют управлять фотофизическими свойствами комплексов переходных металлов, при этом доминирование одних типов нековалентных межмолекулярных взаимодействий над другими может быть достигнуто за счет разумного дизайна лигандов.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Мегагрант» (№ 075-15-2021-585).