

سنتز و شناسایی کمپلکس نوری تک هسته‌ای کادمیم (II) به عنوان پیش ماده برای ساخت دیودهای نورگسیل آلی

عزت اله نجفی⁺، اسماعیل وصالی شریانی، نرگس متقی‌نیا، باقر محمدی، محمدرضا پورهری

دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: با توجه به نیاز بازار به قطعات نورگسیل و محدودیت نیمه‌هادی‌های معدنی مانند هزینه بالا و محدودیت آنها در تنظیم طول موج نوری در ساخت دیودهای نورگسیل غیرآلی، امروزه استفاده از کمپلکس‌های فلزی جهت تهیه دیودهای نورگسیل آلی به علت سادگی تهیه آنها و هزینه پایین در استفاده از آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این کار پژوهشی، کمپلکس نوری تک هسته‌ای کادمیم (II)، $[Cd(NO_3)(bpy)_2(L)]CH_3OH$ (1)، از واکنش کادمیم نیترات با لیگاندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (LH) و ۲،۲-بای‌پیریدین (bpy) با استفاده از روش لوله جانبی تهیه و به وسیله روش‌های UV-vis IR و آنالیز عنصری به طور کامل شناسایی شد. ترکیب 1 بعد از بلورگیری برای درک بهتر ساختارش بوسیله پراش اشعه ایکس تعیین ساختار شد. نتایج نشان داد که ترکیب 1 یک کمپلکس تک هسته‌ای می‌باشد که در واحد بی‌تقارن آن دو مولکول بای‌پیریدین، یک آنیون آنتراسن-۹-کربوکسیلیت، یک آنیون نیترات، یک یون کادمیم وجود دارد و در سیستم تری‌کلینیک با گروه فضایی P کریستاله شده است. پایداری گرمایی کمپلکس 1 به وسیله روش وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. از ترکیب 1 به عنوان لایه نوری در دو غلظت متفاوت در ساخت دیودهای نورگسیل استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس تک هسته‌ای، آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید، دیود نورگسیل آلی، خواص الکترونیک، پایداری گرمایی

KEYWORDS: Mononuclear complex, Anthracene-9-carboxylic acid, Electrical properties, OLED, Thermal stability

مقدمه

ساخت نمایشگرها و صفحات نورگسیل از مهمترین کاربردهای دیودهای نورگسیل می‌باشند. این نوع از دیودها به عنوان نسل جدید دیودهای نورگسیل به علت سادگی و هزینه پایین در ساخت، قابلیت ساخته شدن به صورت لایه‌های نازک و منعطف، عدم نیاز به نور پیش زمینه، شفافیت، تمام رنگ بودن، عدم وابستگی کیفیت تصاویر به زاویه دید، محدوده دمایی گسترده، کیفیت بالا، زمان پاسخ دهی سریع

اخیراً، تلاش‌های قابل توجهی در جهت سنتز کمپلکس‌های فلزی نوری با استفاده از لیگاندهای آلی با خواص نوری بالا به منظور استفاده از آنها در ساخت دیودهای نورگسیل آلی انجام گرفته است. دیودهای نورگسیل متشکل از دو الکتروده هستند که مواد آلی در بین آنها قرار می‌گیرد. الکترون و حفره در اثر اعمال ولتاژ به دو سر الکتروده در این لایه آلی ترکیب شده و تولید نور می‌کنند.

+E-mail: ezzat.najafi@pnu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

به ساختار فضایی، خصلت اسیدی قابل قبول و رزونانس موجود در حلقه‌ها اشاره کرد. با توجه به اهمیت نور در زندگی بشری، در سال ۱۹۶۳ تلاش‌های پاپ^۱ و همکاران در زمینه تولید نور منجر به نشر اولین نور الکترولومینسانسی از مولکول آلی آنتراسن شد. آنها با اعمال یک ولتاژ بایاس چند صد ولتی به الکترودهایی که بین آنها یک کریستال ضیخیم آنتراسن (۱۰ میکرومتر) قرار گرفته بود توانستند نور تولید کنند. با توجه به بالا بودن ولتاژ اعمالی به نمونه که منجر به هزینه بالا می‌شد، نمونه تولیدی زیاد مورد توجه قرار نگرفت. بعد از آن با اعمال ولتاژ کمتر از ۱۰۰ ولت به یک لایه کریستالی آنتراسن با ضخامت ۰.۶ میکرومتر وینسنت^۲ و همکاران توانستند نور آبی با درخشش بالا تولید کنند [۳۰ و ۳۱]. بعلاوه، آنتراسن و مشتقات آن طبقه ای از گروه‌های رنگزای ساده می‌باشند که به طور گسترده به عنوان سنسور فلئوئورسانسی، سوئیچ‌های مولکولی^۳ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که فتوفیزیک آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید کاملاً متفاوت از خود آنتراسن می‌باشد. فلئوئورسانس این لیگاند و کمپلکس‌های حاصل از آن نسبت به آنتراسن بهتر می‌باشند. بعلاوه این کروموفور^۴ سایت‌های کوئوردیناسیونی اضافی به منظور کوئوردینه شدن به کاتیون و آنیون دارد که می‌تواند فاکتور مهمی جهت تغییر و بهبود خواص فلئوئورسانسی آن باشد [۳۷-۳۲].

استفاده از برخی از لیگاندهای دودندانه با تقارن و استروشمیمی ویژه مانند ۲،۲-بای‌پیریدین و ۱،۱۰-فنانترویلین در سنتز ترکیبات کوئوردیناسیونی منجر به تشکیل ترکیباتی با ساختار ابر مولکولی ویژه شده است [۴۱-۳۸]. در این کار پژوهشی به منظور تولید کمپلکس کادمیم با خواص فتوفیز کالی ویژه و ساختار منحصر به فرد از لیگاندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید و ۲،۲-بای‌پیریدین استفاده شد. جهت تهیه کریستال مناسب از این ترکیب نیز از روش لوله جانبی استفاده شد. این روش جزء روش‌های رشد بلور از تغییر دمای محیط حلال است و در بیشتر مواقع برای ترکیباتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به تقریب در اکثر حلال‌های آلی نامحلول هستند. از مزایای این روش، تهیه کمپلکس‌ها با خلوص بسیار بالا و همچنین جداسازی مستقیم تک بلورهای مناسب جهت تعیین ساختار از طریق پرتو X می‌باشد.

با توجه به پیشینه و خواص فتوفیز کالی خوب آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید، کمپلکس نوری تک هسته‌ای کادمیم (II) با لیگاندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (LH) و ۲،۲-بای‌پیریدین (bpy)

(از ۱ تا ۱۰ میکروثانیه)، ولتاژ اعمالی پایین و وزن اندک نسبت به دیودهای معمولی از برتری و کاربرد بالای بر خوردار هستند [۶-۱]. سه دسته از بهترین مواد الکترولومینسانسی براساس ساختار مولکولی آنها: رنگینه‌های آلی، کمپلکس‌های فلزی و پلیمرها می‌باشند. از بین این ترکیبات کمپلکس‌های فلزی به خاطر سنتز راحت‌تر، پایداری گرمایی بالاتر و انتشار نور در طول موج‌های مختلف و بازه گسترده از توجه زیادی برخوردار هستند [۱۱-۷].

انتخاب مناسب و بجای لیگاند و فلز در سنتز و طراحی کمپلکس‌های فلزی از مهمترین عوامل اثر گذار در کاربرد آنها می‌باشد. خواص فیزوشیمیایی کمپلکس‌های فلزی مختلف نه تنها وابسته به ماهیت یون فلز مرکزی بلکه وابسته به ساختار و خواص اسپکتروسکوپی لیگاند کوئوردینه شونده نیز می‌باشد. تهیه کمپلکس‌های فلزی لیگاند مخلوط یکی از مهمترین فعالیت‌های سنتزی جهت بهبود خواص فیزوشیمیایی ترکیبات کوئوردیناسیونی می‌باشد. معمولاً کمپلکس‌های لیگاند مخلوط عملکرد بالایی را در فعالیت‌های بیولوژیکی، ساخت دستگاه‌های الکترولومینسانسی از خود نشان داده و از پایداری گرمایی و خواص فتوفیزیکالی قابل قبولی برخوردار هستند [۲۰-۱۲].

جهت استفاده از کمپلکس‌های فلزی در ساخت دیودهای نورگسیل، یون‌های فلزی باید انتقالات درون فلزی (انتقالات d-d) نداشته باشند. انتقالات درون فلزی موجب مختل شدن انتقالات لیگاند و کاهش بازده نوری دستگاه نوری خواهد شد. یون‌های بور، برلیم و آلومینیوم الکترون‌های d ندارند و یون روی با آرایش الکترونی d^{10} این نوع انتقالات را ندارد. در همین راستا کمپلکس‌های الکترولومینسانسی زیادی از این یون‌ها با لیگاندهای کی‌لیت شونده مناسب سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کمپلکس‌های فلز روی ناحیه گسترده‌ای از طول موج‌ها را در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهند. کارهای پژوهشی گوناگونی توسط گروه‌های پژوهشی مختلف برای سنتز کمپلکس‌های روی با لیگاندهای جدید به منظور تولید کمپلکس‌های نوری به عنوان نشر دهنده و انتقال دهنده الکترون در دیودهای نورگسیل، در حال انجام است [۲۹-۲۱]. با توجه به هم گروه بودن یون کادمیم با روی نیز انتظار می‌رود که بتوان از ترکیبات کوئوردیناسیونی این یون فلزی در تهیه ادوات نوری استفاده کرد.

لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید ماده جامد سبز رنگ با سه حلقه آروماتیکی می‌باشد که دارای یک گروه اسیدی در راس حلقه آروماتیک مرکزی می‌باشد. از ویژگی‌های این ترکیب می‌توان

(۱) Pope

(۳) Molecular switches

(۲) Vincent

(۴) Chromophore

حل شد و به محلول در حال چرخش در دمای اتاق چند قطره ۲-۶ دی متیل پیریدین اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه، محلولی از کادمیم نیترات شش‌آبه (۱ میلی مول، ۰.۳ گرم) در ۱۰ میلی لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه رفلکس شد. رسوب حاصل جمع‌آوری شد و بعد از شستشو به وسیله استون و خشک شدن به آرامی در ته لوله شاخه‌دار ریخته شد. متانول خشک تا حجم یک سانتی‌متر بالاتر از شاخه‌جانبی به لوله با شاخه‌جانبی اضافه شد. بعد از اینکه دهانه لوله بسته شد قسمت حاوی مواد در حمام روغن °C ۶۰ قرار داده شد. کریستال‌های زرد رنگ با اندازه مناسب بعد از یک هفته در قسمت افقی لوله که در دمای محیط قرار داشت تشکیل شد و مورد شناسایی قرار گرفت.

اطلاعات طیفی ترکیب ۱:

(yield 65%). Anal. Calc. (%) for $C_{36}H_{29}CdN_5O_6$: C, 58.43; H, 3.95; N, 9.46. Found (%): C, 58.42; H, 3.97; N, 9.44. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(w, PhH)$, 2992; $\nu_{as}(COO)$, 1580; $\nu_s(COO)$, 1383, 1053, 792, 578, 488 cm^{-1} .

تهیه دیویدهای نورگسیل با استفاده از کمپلکس ۱

در ابتدا زیر لایه شیشه‌ای با پوشش ITO بعد از شستشو با آب و صابون در داخل آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه در فراصوت قرار داده شد تا ناخالصی‌هایی که در آب حل می‌شوند از سطح آن کنده شوند. سپس ITO با استون کر داده شد و بمدت ۱۵ دقیقه در فراصوت قرار داده شد تا ناخالصی‌هایی که در استون حل می‌شوند از سطح آن پاک شوند. در ادامه کار شستشو به همین منوال با دی کلرواتان، دی کلرومتان، اتانول و متانول انجام شد تا از هرگونه آلودگی تا حد خیلی زیادی جلوگیری شود. بعد از تکمیل مراحل شستشو نمونه در داخل آون قرار گرفت تا باقیمانده مولکول‌های حلال از خلل و فرج آن خارج شوند. بعد از این نمونه آماده است تا لایه نشانی‌ها بر روی آن انجام گیرد. اولین ماده به عنوان لایه تزریق کننده حفره PEDOT:PSS می‌باشد که به صورت چرخشی بر روی نمونه تهیه شده لایه نشانی شد. PEDOT:PSS به صورت محلول در آب، آماده خریداری می‌باشد. استفاده از این لایه موجب کاهش سد تزریق شده و تزریق حفره‌ها در ولتاژهای کاری پایین‌تر را امکان پذیر می‌کند. PEDOT یک پلیمر با رسانندگی نزدیک به ۱۰۰۰ S/cm است و جذب کمی در نور مرئی دارد. پلیمر PSS برای ایجاد حلالیت در آب به این ماده اضافه می‌شود. بعد از لایه نشانی نمونه در داخل آون قرار داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ثابت °C ۱۲۰ قرار گرفت. این عمل موجب تبخیر حلال شده

سنتر و مورد شناسایی قرار گرفت و ساختار کریستالی آن به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین گردید. ترکیب ۱ به عنوان لایه نشانی در تهیه دیوید نورگسیل مورد استفاده قرار گرفت.

تانگ و همکاران برای اولین بار استفاده از Alq_3 در صنعت OLED را گزارش نمودند که بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفت [۴۴-۴۲]. بررسی خواص الکتریکی دیوید حاصله از ترکیب ۱ نشان داد که این ترکیب رسانندگی بهتری را نسبت به Alq_3 دارد که این منجر به کاهش ولتاژ کاری می‌شود. دلیل بهبود عملکرد دیوید حاصله را می‌توان به برهمکنش بهتر $\pi-\pi$ و حالت الکترونیکی گسترده آنتراسن و لیگاند کمکی بای پیریدین در ترکیب ۱ نسبت داد. نکته قابل توجه دیگر این است که دیوید حاصله بازده کوانتومی بیشتری را نسبت به Alq_3 دارد.

بخش تجربی

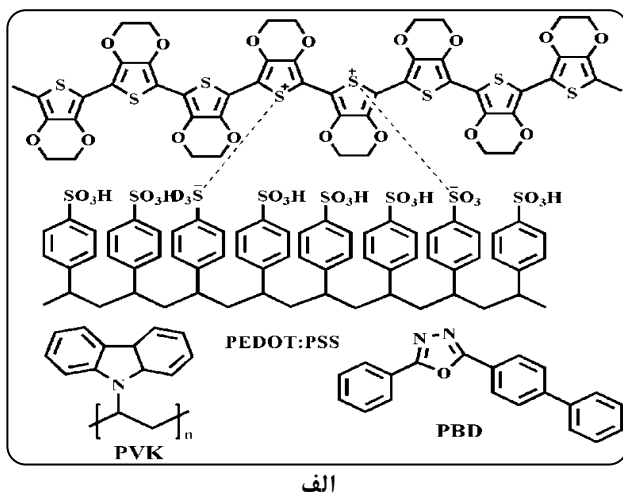
مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد و حلال‌ها از شرکت مرک خریداری شدند و مواد بدون خالص‌سازی و به صورت خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند در حالی که حلال‌ها با روش‌های گزارش شده خشک و آگیری شدند و مورد استفاده قرار گرفتند [۴۵]. در ثبت طیف‌های زیر قرمز از پتاسیم برومید برای تهیه قرص‌ها استفاده شد. جهت ثبت طیف رزونانس مغناطیسی هسته از دستگاه طیف سنجی Bruker AC-300 و برای ثبت طیف جذبی، نشی و آنالیز عنصری (CHN) به ترتیب از دستگاه‌های Shimadzu 2100 spectrofluorometer، FP-6200 و Heraeus CHN- Rapid analyzer استفاده شد. دستگاه پراش Bruker SMART با آشکارساز CCD و تکفام‌ساز گرافیتی Mo-Ka و دمای ۱۰۰ درجه کلون برای جمع‌آوری اطلاعات کریستالوگرافی ترکیب ۱ استفاده شد. یکپارچه‌سازی داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SADABS انجام شد. ساختار به دست آمده با استفاده از روش مستقیم با نرم‌افزار SHELX-97 حل شد. کلیه اتم‌های غیرهیدروژنی با استفاده از مجذور مربعات ماتریکس کلی بر پایه F^2 با استفاده از نرم‌افزار SHELXL به صورت آنیزوتروپی به دست آورده شد. ساختار مولکولی و انباشتگی ترکیب ۱ نیز با استفاده از نرم‌افزار مرکوری رسم شد [۴۶]. اطلاعات بلوری این کمپلکس در جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

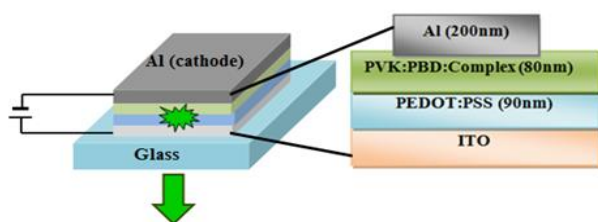
سنتر کمپلکس $\{[Cd(NO_3)(bpy)_2(L)]CH_3OH\}$

لیگاند‌های آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (۱ میلی مول، ۰.۲۲ گرم) و ۲،۲-بای پیریدین (۲ میلی مول، ۰.۳ گرم) در ۱۵ میلی لیتر متانول

(۱) poly(3,4-ethylenedi-oxythiophene):poly(styrenesulfonate)



الف



ب

شکل ۱ - الف - ساختار خطی PVK، PBD و PEDOT:PSS، ب - آرایش و ضخامت لایه‌ها در دیود نورگسیل آلی

آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید و ۲،۲'-بای‌پیریدین در ساختار کمپلکس تهیه شده می‌باشد.

در طیف زیر قرمز ترکیب ۱ (شکل ۲) حضور ارتعاشات مربوط به پیوند Cd-O در 462 cm^{-1} و نبود نوارهای پهن در حدود ناحیه $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ به طور حتم مربوط به دپروتونه شدن گروه کربوکسیلیک اسید لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک و کوئوردینه شدن آن به اتم کادمیم و تشکیل کمپلکس می‌باشد [۴۸]. نوارهای نسبتاً ضعیف در حدود $2992-3010 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های C-H آروماتیک می‌باشد. ترکیب ۱ بعد از شستشو داخل آن قرار داده شد تا خشک شود و مولکول متانول چون به اتم کادمیم کوئوردینه نشده است و در فضای کوئوردیناسیون خارجی قرار دارد در اثر حرارت خارج می‌شود و به همین دلیل در طیف ترکیب ۱ گروه‌های OH مربوط به متانول در محدوده مربوطه قابل مشاهده نیست. با توجه به ارتعاشات کششی گروه کربوکسیلات در طیف IR می‌توان اطلاعات مهمی درباره نوع اتصال و کوئوردیناسیون گروه کربوکسیلات به دست آورد. جابجایی قرمز ارتعاشات کششی نامتقارن (ν_{as}) و متقارن (ν_s) گروه کربوکسیلات نسبت به اسید آزاد تأییدی بر کوئوردینه شدن آنتراسن اسید

و از سوی دیگر در میزان یکنواختی سطح بسیار موثر است. در مرحله بعدی PVK، PBD و کمپلکس مورد نظر با نسبت ۱۰:۴۰:۱۰ در دی‌متیل‌فرم‌آلدهید حل شدند و بر روی نمونه لایه نشانی شدند. بعد از لایه نشانی نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه در داخل آن قرار گرفت. در مرحله آخر یک قطعه آلومینیومی به عنوان کاتد بر روی نمونه تهیه شده با فشار $10^{-5} \times 8 \text{ mm}$ میلی‌بار قرار گرفت. PVK به عنوان انتقال دهنده حفره و PBD به عنوان انتقال دهنده الکترون با هم یک محیط دو قطبی را ایجاد می‌کنند. اولی پلیمر و دومی مولکول کوچک است که هر دو با هم کار انتقال حامل به ماده سومی (کمپلکس کادمیم) که به عنوان رنگینه شناخته می‌شود را بر عهده دارند. پس از اتمام لایه‌نشانی مشخصات الکتریکی و اپتیکی آن توسط طیف‌سنج و منبع ولتاژ-جریان اندازه‌گیری و نتایج آن بحث و بررسی شد. شکل ۱ ساختار خطی PVK، PEDOT:PSS و PBD و ساختار نهایی دیود نورگسیل آلی را نشان می‌دهد.

بحث و نتیجه‌گیری

تهیه و بررسی طیف‌ها

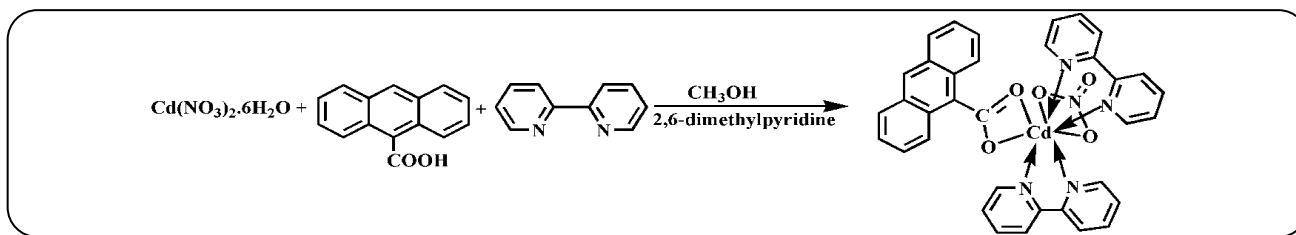
کمپلکس جدیدی از واکنش کادمیم نیترات با مخلوط لیگاندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید و ۲،۲'-بای‌پیریدین تهیه شد (شمای ۱) و با استفاده از روش لوله‌جانبی، کریستال‌های زرد رنگ مناسبی جهت شناسایی بوسیله پراش اشعه ایکس بعد از یک هفته تشکیل شد. البته نکته قابل توجه در سنتز این ترکیب استفاده از ۲،۲'-دی‌متیل‌پیریدین می‌باشد که در سیستم واکنش مقدار pH را به شرایط بازی ضعیف (pH در حدود ۷،۲) تنظیم می‌کند و نکته مهم‌تر اینکه ما نتوانستیم بلورهای مناسبی برای آنالیز اشعه ایکس با استفاده از بازهای دیگر مانند تری‌اتیل‌آمین و NaOH در عوض ۲،۲'-دی‌متیل‌پیریدین تهیه کنیم.

لازم به ذکر است که واکنش این مواد با یکدیگر قبلاً نیز انجام گرفته و ساختار کریستالی کاملاً متفاوتی از ساختار ترکیب ۱ نتیجه شده است [۴۷]. دلیل این تغییر ساختار می‌تواند مربوط به استفاده از روش لوله با شاخه‌جانبی در تهیه این ترکیب باشد.

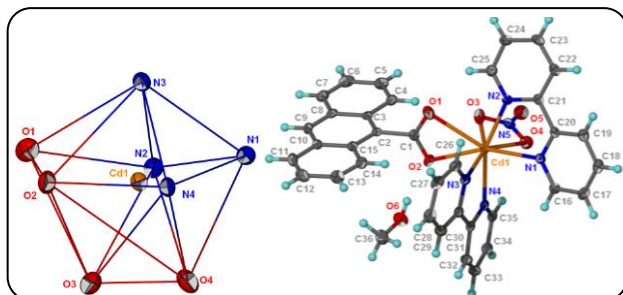
کمپلکس ۱ به وسیله پراش اشعه ایکس از تک بلور تعیین ساختار شد. این ترکیب به خاطر وجود پیوندهای کووالانسی Cd-O و Cd-N در حالت جامد از پایداری گرمایی قابل قبولی برخوردار است و می‌توان آن را برای مدت زمان زیادی نگهداری کرد. مطابقت نتایج آنالیز عنصری با آنالیز X-ray نشان از وجود لیگاندهای

(۱) polyvinyl carbazole

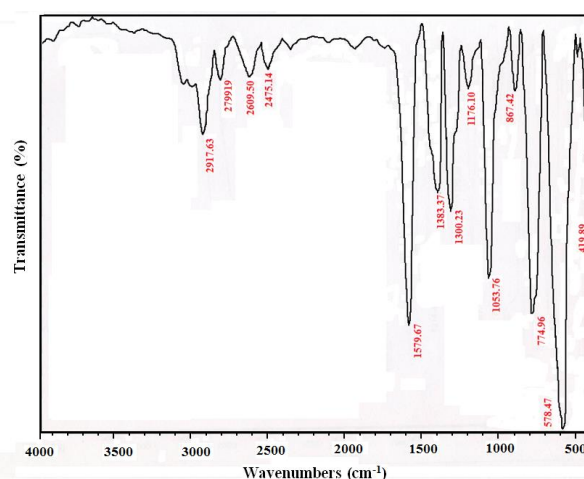
(۲) 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



شماى ۱- واکنش سنتز کمپلکس ۱



شکل ۳- ساختار مولکولی ترکیب ۱ و ژئومتری اطراف یون کادمیم



شکل ۲- طیف IR ترکیب ۱

آنالیز ساختار کریستالی ترکیب ۱ نشان می‌دهد که این کمپلکس تک هسته‌ای در سیستم تری‌کلینیک با گروه فضایی P کریستاله شده است. به صورتی که مشاهده می‌شود واحد بی‌تقارن این ترکیب متشکل از یک مولکول کامل از این ترکیب و شامل دو مولکول ۲،۲-بای‌پیریدین، یک آنیون آنتراسن-۹-کربوکسیلیت، یک آنیون نیترات، یک یون کادمیم و یک مولکول متانول می‌باشد. البته لازم به ذکر است که مولکول متانول به یون کادمیم کوئوردینه نشده و در ساختار شبکه‌ای ترکیب ۱ وجود دارد. در ساختار کریستالی این ترکیب به صورتی که در شکل ۳ نمایش داده شده است کاتیون کادمیم با ژئومتری ضد منشور مثلثی به صورت هشت کوئوردینه توسط چهار اتم نیتروژن از دو مولکول بای‌پیریدین و چهار اتم اکسیژن، دو اتم از یون نیترات و دو اتم از یون کربوکسیلیت، احاطه شده است. چهار اتم نیتروژن یک طرف از یون کادمیم و چهار اتم اکسیژن طرف دیگر این اتم را اشغال کرده‌اند.

مولکول‌های بای‌پیریدین به صورت کی‌لیت به اتم کادمیم کوئوردینه شده‌اند و به صورتی که در جدول ۲ مشاهده می‌شود طول پیوندی برای آنها متفاوت می‌باشد و زاویه پیوندی آنها با اتم کادمیم، $N-Cd-N$ ، ۷۰.۳۵ و ۶۸.۷۵ درجه می‌باشد. از بین مدهای کوئوردیناسیونی که برای آنیون کربوکسیلیت وجود دارد (شکل ۴) در ساختار این ترکیب این آنیون با مد کی‌لیت شده (مد c) به اتم کادمیم کوئوردینه شده است [۵۰].

به کادمیم و تشکیل کمپلکس می‌باشد. ارتعاشات کششی نامتقارن (ν_{as}) و متقارن (ν_s) و اختلاف بین آنها، $\Delta\nu(\nu_{as}(\text{CO}_2)-\nu_s(\text{CO}_2))$ ، در ترکیب ۱ به ترتیب 1580 cm^{-1} ، 1383 و 97 می‌باشد. با توجه به مقدار $\Delta\nu(\nu_{as}(\text{CO}_2)-\nu_s(\text{CO}_2))$ در ساختار ترکیب ۱ می‌توان مد کوئوردیناسیون مابین گروه کربوکسیلات و یون کادمیم را تعیین نمود. به صورت کلی اگر مقدار $\Delta\nu$ پایین 200 cm^{-1} باشد نشان از کوئوردیناسیون دودندانه گروه کربوکسیلات است و اما در صورتیکه این مقدار بیشتر از 200 cm^{-1} باشد گویای کوئوردیناسیون تک‌دندانه این گروه اسیدی است. در ترکیب ۱ مقدار $\Delta\nu$ کوچکتر از این مقدار برای اسید آزاد می‌باشد و این نشان از مد کوئوردیناسیونی دو دندانه گروه‌های کربوکسیلات می‌باشد که اطلاعات بلورشناسی نیز نشان از همین دارد [۴۹].

ساختار بلوری $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{L})]\text{CH}_3\text{OH}\}$

پراش اشعه ایکس از تک بلور جهت تعیین ساختار ترکیب ۱ استفاده شد. شکل ۳ نشان دهنده ساختار مولکولی ترکیب ۱ می‌باشد. اطلاعات بلوری این ترکیب در جدول ۱ آمده است. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی این ترکیب نیز در جدول ۲ آورده شده است.

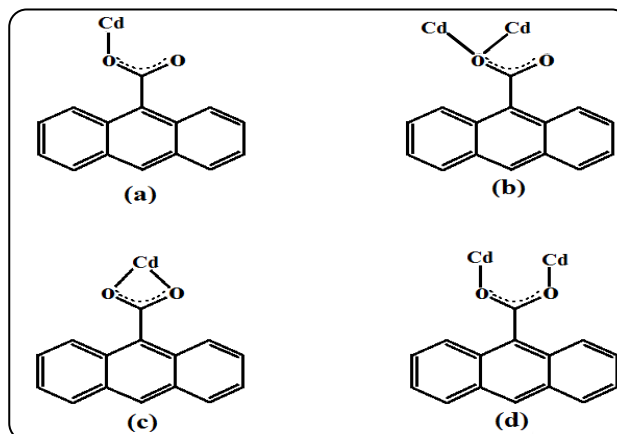
جدول ۱- اطلاعات بلوری کمپلکس ۱

Crystal data	
Chemical formula	Cd(NO ₃)(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (C ₁₅ H ₉ O ₂)·CH ₄ O
M _r	740.04
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i>
Temperature (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.9193 (3), 11.8080 (3), 14.8271 (5)
α , β , γ (°)	109.277 (3), 103.670 (3), 100.608 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1526.42 (8)
Z	2
Radiation type	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.77
Crystal size (mm)	0.40 × 0.30 × 0.20
Absorption correction	Gaussian
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.747, 0.861
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	25507, 7059, 6360
<i>R</i> _{int}	0.038
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.651
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.026, 0.060, 1.01
No. of reflections	7059
No. of parameters	435
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho$ _{max} , $\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	0.49, -0.41

جدول ۲- برخی از طولها و زوایای پیوندی ترکیب ۱

Bond lengths (Å)			
Cd(1)-N(1)	2.4767	Cd(1)-N(1)	2.4767
Cd(1)-O(1)	2.6778	Cd(1)-N(2)	2.3296
Cd(1)-O(2)	2.3722	Cd(1)-N(3)	2.3754
Cd(1)-O(3)	2.5450	Cd(1)-N(4)	2.3429
Cd(1)-O(4)	2.4462	Cd(1)-N(1)	2.4767
Bond angles (°)			
O(1)-Cd(1)-O(2)	51.33(5)	O(1)-Cd(1)-O(3)	76.87(5)
O(1)-Cd(1)-O(4)	127.06(5)	O(1)-Cd(1)-N(1)	138.78(5)
O(1)-Cd(1)-N(2)	78.46(5)	O(1)-Cd(1)-N(3)	84.28(5)
O(1)-Cd(1)-N(4)	123.04(5)	O(2)-Cd(1)-O(3)	76.52(5)
O(2)-Cd(1)-O(4)	114.95(5)	O(2)-Cd(1)-N(1)	156.72(6)
O(2)-Cd(1)-N(2)	129.23(6)	O(2)-Cd(1)-N(3)	79.73(6)
O(2)-Cd(1)-N(4)	73.92(5)	O(3)-Cd(1)-O(4)	51.26(5)
O(3)-Cd(1)-N(1)	123.36(5)	O(3)-Cd(1)-N(2)	86.26(5)
O(3)-Cd(1)-N(3)	155.68(6)	O(3)-Cd(1)-N(4)	107.44(5)
O(4)-Cd(1)-N(1)	76.70(5)	O(4)-Cd(1)-N(2)	87.40(6)
O(4)-Cd(1)-N(3)	148.40(6)	O(4)-Cd(1)-N(4)	86.46(5)
N(1)-Cd(1)-N(2)	68.75(6)	N(1)-Cd(1)-N(3)	80.96(6)
N(1)-Cd(1)-N(4)	87.42(6)	N(2)-Cd(1)-N(3)	105.05(6)
N(2)-Cd(1)-N(4)	156.16(6)	N(3)-Cd(1)-N(4)	70.35(6)

(1) Dihedral angle

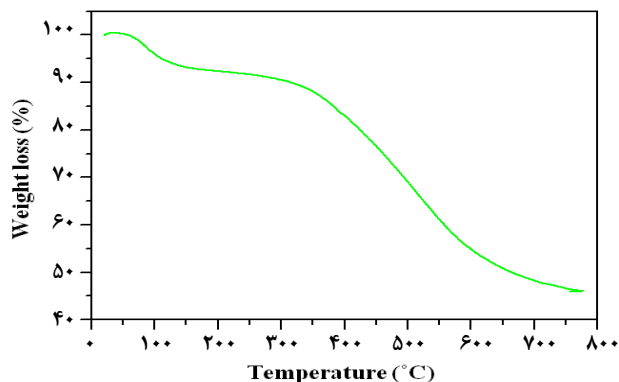


شکل ۴- مدهای کوئوردیناسیونی برای آنیون کربوکسیلیت

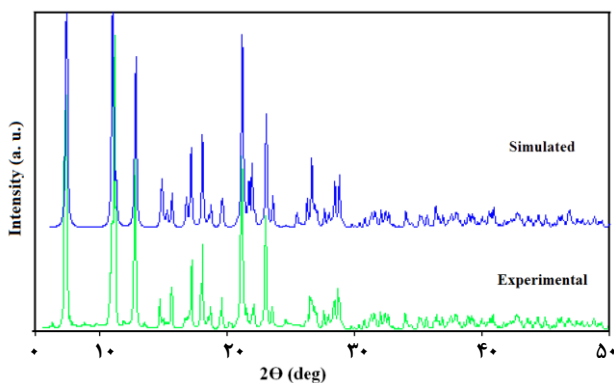
فواصل پیوندی Cd-O مشابه به فواصل پیوندی نرمال Cd-O می‌باشد و کلیه طول‌های پیوندی Cd-O و Cd-N و زوایای پیوندی اطراف اتم Cd(II) در رنج مورد انتظار برای چنین کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی هستند (جدول ۲) [۵۰-۵۲]. برهم‌کنش‌های درون و بین مولکولی به عنوان یک فاکتور مهم در کنترل انباشتگی این ترکیب به حساب می‌آیند. برهم‌کنش‌های $\pi \dots \pi$ در راستای محور *a* بین حلقه‌های آروماتیک از مولکول‌های مجاور با فاصله پیوندی ۴.۲۱۵(۱۱) Å و زاویه دو وجهی 1.83° باعث رشد ساختار ترکیب به یک زنجیره خطی یک بعدی شده است (شکل ۵). اتصال این زنجیره‌های یک بعدی به یکدیگر از طریق برهم‌کنش‌های C-H... π در راستای محور *a* با فاصله پیوندی ۲.۷۰ Å (شکل ۶) منجر به ایجاد یک شبکه دوبعدی شده است که اتصال این شبکه‌های دوبعدی به یکدیگر از طریق برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن و C-H (جدول ۳) باعث رشد ساختار ترکیب ۱ به یک شبکه سه بعدی شده است.

بررسی رفتار گرمایی کمپلکس به وسیله روش وزن سنجی حرارتی (TGA)

پایداری حرارتی ترکیب ۱ به وسیله روش وزن سنجی حرارتی (TGA) تحت اتمسفر هوا از دمای اتاق تا ۸۰۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای نزدیک ۸۰ درجه یک کاهش وزنی جزئی مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به خارج شدن مولکول متانول از ساختار ترکیب ۱ باشد. تا دمای ۳۰۰ درجه کاهش وزنی محسوسی مشاهده نمی‌شود و ترکیب ۱ پایدار است. کاهش وزنی شدیدی از دمای ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه که می‌تواند مربوط به تجزیه چهارچوب آلی کمپلکس و حذف قسمت آلی ترکیب ۱ باشد، قابل مشاهده است. بعد از دمای ۷۰۰ درجه رسوبی بدون تغییر وزن باقی می‌ماند که این رسوب می‌تواند مربوط به ذرات اکسید کادمیم باشد.



شکل ۷- دیاگرام TGA ترکیب ۱



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس (PXRD) ترکیب ۱

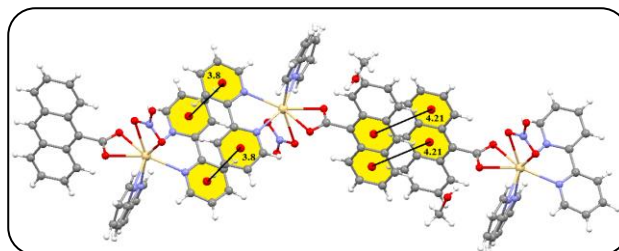
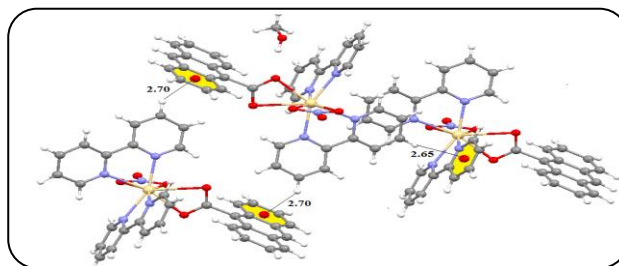
ترکیب ۱ در شکل ۸ نشان داده شده است. اگرچه در الگوی نمونه توده‌ای تعدادی خطوط پراش نامشخص و نسبتاً پهن در مقایسه با الگوی نمونه کریستالی شبیه سازی شده وجود دارد. ولی با این وجود مشخص است که نمونه کریستالی و نمونه توده‌ای هموزن ۱ هستند.

خواص نوری ترکیب ۱

طیف جذبی حالت جامد ترکیب ۱ و لیگندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید و ۲،۲-بای‌پیریدین در دمای اتاق ثبت گردید (شکل ۹). آنتراسن-۹-کربوکسیلیک در طیف جذبی خود دو پیک مشخص در حدود ۲۵۸nm و ۳۶۸ به ترتیب مربوط به باندهای B و K دارد. این پیک‌ها مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک لیگندهای آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید و بای‌پیریدین می‌باشند [۵۳]. با توجه به مشابهت طیف جذبی کمپلکس تهیه شده و حضور باندهای K و B نسبت به طیف جذبی لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید می‌توان نتیجه گرفت که منشاء پیک‌های حاضر در طیف جذبی ترکیب ۱ نیز مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ می‌باشد.

جدول ۳- برهم کنش‌های هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن و C-H

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O6—H6...O2	0.84	1.94	2.771(2)	169.6
C(22)--H(22)..O(4)	0.95	2.35	3.271(3)	162
C(7)--H(7)..O(6)	0.95	2.50	3.408(3)	161
C(25)--H(25)..O(1)	0.95	2.34	3.018(2)	128
C(27)--H(27)..O(1)	0.95	2.29	3.232(2)	172
C(32)--H(32)..O(5)	0.95	2.50	3.215(3)	132
C(34)--H(34)..O(2)	0.95	2.52	3.428(2)	161
C(35)--H(35)..O(6)	0.95	2.37	3.146(3)	138

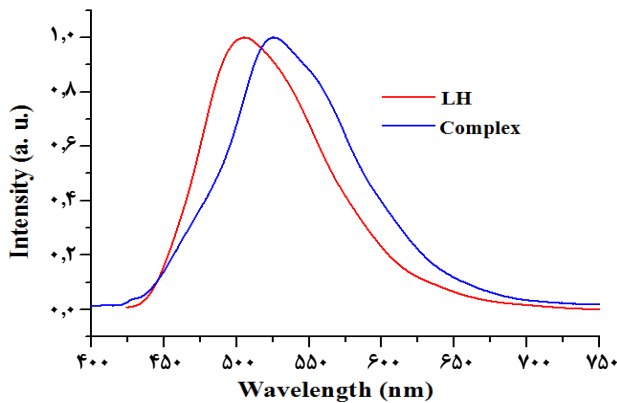
شکل ۵- برهم کنش‌های $\pi \dots \pi$ در پکینگ ترکیب ۱شکل ۶- برهم کنش‌های $C-H \dots \pi$ در پکینگ ترکیب ۱

فاکتورهای بسیاری بر بازده الکترولومینسانسی کمپلکس‌های فلزی اثر می‌گذارند. یکی از فاکتورهای مهم و عمومی ارتعاشات گرمایی رنگدانه می‌باشد که از طریق مسیرهای غیر تابشی موجب کاهش انرژی می‌شود. کاهش اتلاف انرژی از طریق کاهش ارتعاشات گرمایی به وسیله افزایش پایداری گرمایی رنگدانه‌ها دست یافتنی می‌باشد. نتیجه بررسی نشان می‌دهد که ترکیب ۱ از پایداری گرمایی قابل قبولی جهت استفاده از آن در ساخت ادوات نوری برخوردار است.

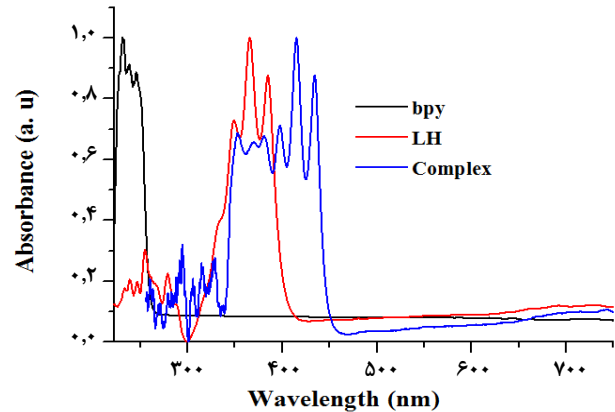
نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس

به منظور اثبات اینکه نمونه‌های مورد استفاده برای آنالیزهای IR، UV-vis و دیگر موارد، ساختار مشابه با نمونه‌های بلوری که برای تعیین ساختار مورد استفاده قرار گرفتند، دارند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های توده‌ای به صورت تجربی ثبت گردید. الگوهای PXRD شبیه سازی شده (Simulated) و تجربی (Experimental)

(۱) Homogeneous



شکل ۱۰- طیف نشری حالت جامد کمپلکس و لیگاند آزاد



شکل ۹- طیف جذبی حالت جامد کمپلکس و لیگاند آزاد

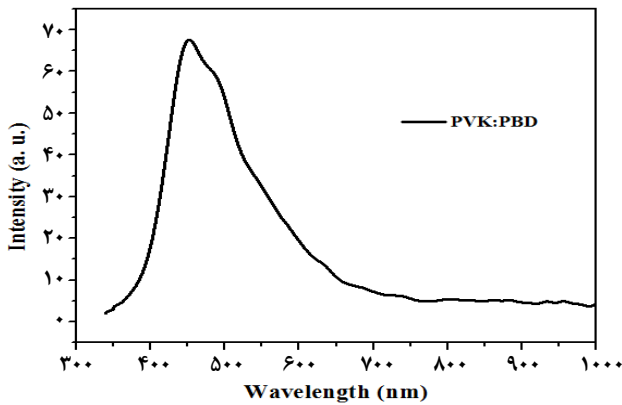
لایه نشری در ساخت دیود نورگسیل چند لایه با ساختار کلی: ITO/PEDOT:PSS(90nm)/PVK:PBD:complexes(80nm)/Al(200 nm) استفاده شد. جهت بررسی اثر غلظت کمپلکس بر روی خواص الکترولومینسانسی دیود حاصله، از کمپلکس تهیه شده در دو غلظت مختلف استفاده شد.

به محض اعمال ولتاژ به الکترودها، تزریق الکترون و حفره به لایه‌های داخلی شروع می‌شود. تحت نیروی الکتریکی برخی از الکترون‌ها و حفره‌ها مابین سطوح انرژی HOMO و LUMO لایه‌های تشکیل دهنده با هم ترکیب شده و موجب تشکیل اکسیتون‌ها و نشر نور خواهند شد. به علت همپوشانی طیف‌های جذبی و نشری در مولکول‌های PVK امکان تشکیل اکسیمرها در این لایه وجود دارد که این همپوشانی باعث کاهش نشر الکترولومینسانسی و خاصیت میزبانی این مولکول‌ها خواهد شد. برای حل این مشکل و کاهش اثر تشکیل اکسیمر در لایه متشکل از مولکول‌های PVK از افزایش مولکول‌های PBD به این لایه استفاده شد. به منظور بالانس بهتر الکترون‌ها و حفره‌ها PVK و PBD به عنوان عوامل انتقال دهنده الکترون و حفره باید با هم مخلوط شده و یک لایه میزبان دوقطبی را تشکیل دهند. البته این نکته نیز باید رعایت شود که نسبت بالای مولکول‌های PBD نسبت به مولکول‌های PVK منجر به کاهش پایداری دیود تهیه شده می‌شود. موثرترین نسبت این مولکول‌ها به منظور رسیدن به بالاترین کارایی PVK:PBD=100:40 می‌باشد که این نسبت موجب کاهش ریسک تشکیل اکسیمرها و افزایش پایداری دیود تهیه شده می‌شود [۵۴]. استفاده از مولکول‌های PEDOT:PSS به عنوان ماده بین لایه‌ای موجب تزریق بهتر حفره‌ها به داخل لایه نشری و در نتیجه افزایش جریان و احتمال تشکیل اکسیتون خواهد شد.

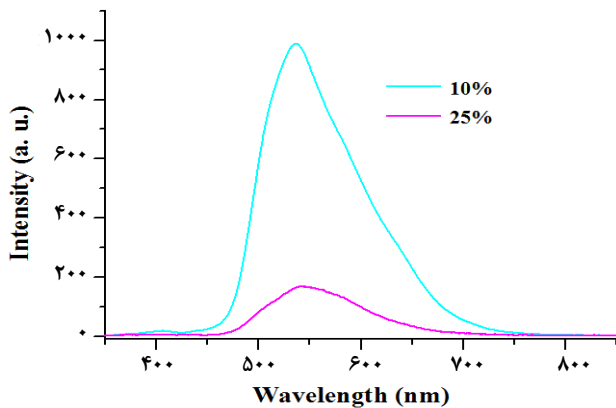
طیف جذبی کمپلکس در طول موج بلندتری نسبت به لیگاند ظاهر شده است که نشان از کوئوردینه شدن لیگاند به فلز می‌باشد. بررسی طیف فتولومینسانسی جامد کمپلکس و لیگاند آزاد در دمای اتاق (شکل ۱۰)، نشان می‌دهد که طیف کمپلکس توده‌ای با یک پیک نشری در (۵۲۵nm) در مقایسه با لیگاند آزاد (۵۰۶nm) یک جابجایی قرمز نشان می‌دهد. با توجه به پر بودن آرایش الکترونی و سختی اکسایش یا کاهش یون Cd^{2+} منشا پیک‌های نشری کمپلکس نمی‌تواند مربوط به انتقالات d-d، انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT) یا انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) باشد. ما معتقدیم که این انتقالات مربوط به انتقالات بار لیگاند (LLCT) می‌باشد. با توجه به اثر عناصر فلزی در شدت و طول موج نشری لیگاندهای آلی، حدود ۳۳ nm جابجایی قرمز در طیف نشری کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد مشاهده می‌شود. بهره کوانتومی جامد ترکیب ۱ نیز ۰.۸۵ می‌باشد. با بررسی نتایج بدست آمده می‌توان به این نتیجه رسید که ترکیب ۱ می‌تواند به عنوان یک پیش ماده فلوئورسانسی در ساخت ادوات نوری مورد استفاده قرار گیرد.

تهیه دیود نورگسیل از ترکیب ۱ و اثر غلظت کمپلکس بر روی خواص الکترولومینسانسی دیود حاصله

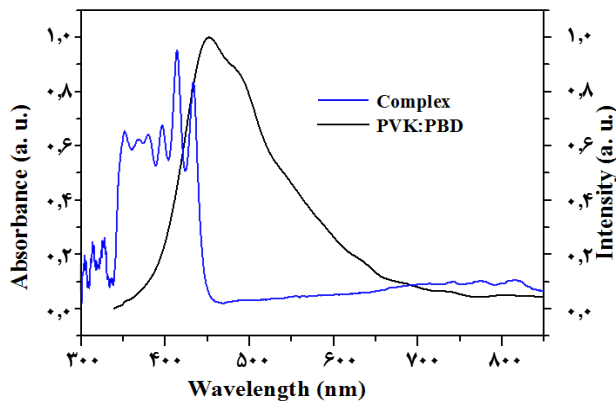
با توجه به استفاده گسترده از آنتراسن برای بررسی‌های الکترولومینسانسی، در این کار پژوهشی سعی بر این شد که با توجه به مزیت کمپلکس‌ها نسبت به ترکیبات آلی که قبلاً ذکر شد کمپلکسی از لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید (دارای گروه اسیدی جهت اتصال به فلز) تهیه شود. البته لازم به ذکر است که از لیگاند بای‌پیریدین نیز به عنوان گروه کمکی جهت افزایش خاصیت نوری ترکیب حاصله استفاده شد و کمپلکس تهیه شده به عنوان



شکل ۱۱- طیف EL برای PVK:PBD با قله در ۴۵۰ نانومتر



شکل ۱۲- طیف الکترولومینسانسی دیوهای شامل کمپلکس ۱ با غلظت‌های متفاوت



شکل ۱۳- طیف الکترولومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس

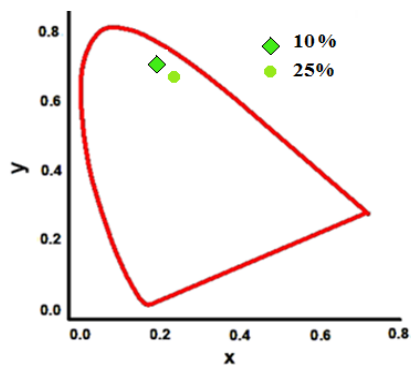
ناهمواری سطح^۲ شده و این موضوع باعث کاهش انتقال‌های حامل‌های بار می‌شود و بازده نوری دیوهای کاهش می‌یابد. دیود ۱ با غلظت ۱۰ درصد از کمپلکس ولتاژ کاری خیلی پایین‌تری از دیود ۲

یک دیود بدون استفاده از کمپلکس کادمیم با استفاده از PVK:PBD به عنوان لایه نشری تهیه شد. هدف از تهیه این دیود این بود که ارتباط مابین طیف الکترولومینسانسی کمپلکس کادمیم و PVK:PBD مشخص گردد و اینکه نشر حاصل از PVK:PBD از نشر حاصل از کمپلکس قابل تشخیص باشد. طیف الکترولومینسانسی دیود حاصله بر پایه PVK:PBD پیک پهنی در ناحیه آبی از خود نشان می‌دهد در صورتی که دیوهای که کمپلکس کادمیم با دو غلظت متفاوت در ساختار آنها استفاده شده بود پیکی در ناحیه سبز از خود نشان دادند (شکل‌های ۱۱ و ۱۲). طیف الکترولومینسانسی کمپلکس کادمیم نسبت به طیف الکترولومینسانسی PVK:PBD یک جابجایی قرمز قابل توجه نشان می‌دهد که این نشان دهنده این می‌باشد که در دیودی که کمپلکس کادمیم در ساختار آن استفاده شده است لایه نشری همان لایه کمپلکسی می‌باشد.

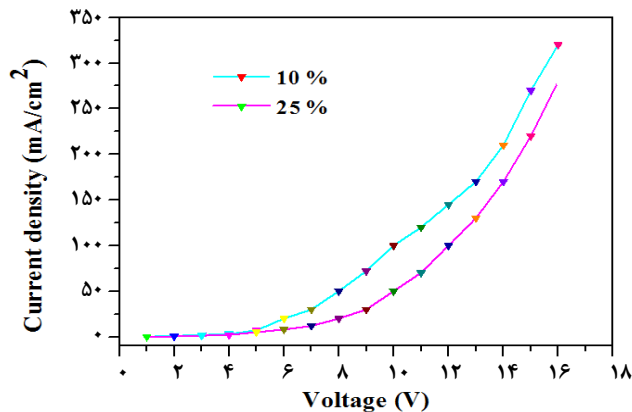
بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد الکترولومینسانسی دیوهای مانند روشنایی وابسته به انتقال انرژی و بار از مولکول‌های PVK:PBD به کمپلکس کادمیم می‌باشد. به منظور بر آورد انرژی انتقال از PVK:PBD به عنوان میزبان به مولکول‌های کادمیم به عنوان مهمان، طیف الکترولومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس کادمیم ثبت گردید. براساس تئوری انتقال انرژی رزونانس دوقطبی-دوقطبی فارستر [۵۵]، مقدار انتقال انرژی متناسب با انتگرال همپوشانی طیفی مابین دهنده نشر و پذیرنده جذب می‌باشد. شکل ۱۳ نشان دهنده طیف نشر الکترولومینسانسی PVK:PBD و طیف جذبی کمپلکس کادمیم می‌باشد. به صورتی که مشاهده می‌شود همپوشانی قابل قبولی مابین این دو طیف وجود دارد. از این رو انتظار داریم که انتقال انرژی خوبی از میزبان به مهمان اتفاق افتد. کمپلکس تهیه شده با نسبت ۱۰ و ۲۵ درصد وزنی نسبت به PVK:PBD به عنوان دوپه کننده^۱ برای ساخت دو دیود نورگسیل استفاده شد و خواص الکترولومینسانسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. طیف الکترولومینسانسی این دیوهای در شکل ۱۲ نشان داده شده است. طیف الکترولومینسانسی دیوهای ۱ و ۲ تهیه شده به ترتیب نشرهای را در ۵۳۶ و ۵۴۴ نشان می‌دهند. به صورتی که شکل ۱۲ نشان می‌دهد غلظت بالای دوپه کننده باعث یک اثر تله‌ای در جریان ولتاژی شده و نشر حاصله و بازده نوری دیود کاهش می‌یابد. شکل ۱۴ نمودار جریان برحسب ولتاژ را نشان می‌دهد. ظاهراً، در یک ولتاژ ثابت بین غلظت کمپلکس و تغییرات جریان یک ارتباط معکوس وجود دارد. افزایش غلظت کمپلکس منجر به افزایش

(۱) dopant

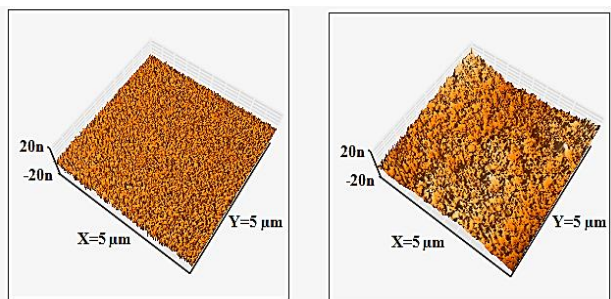
(۲) surface roughness



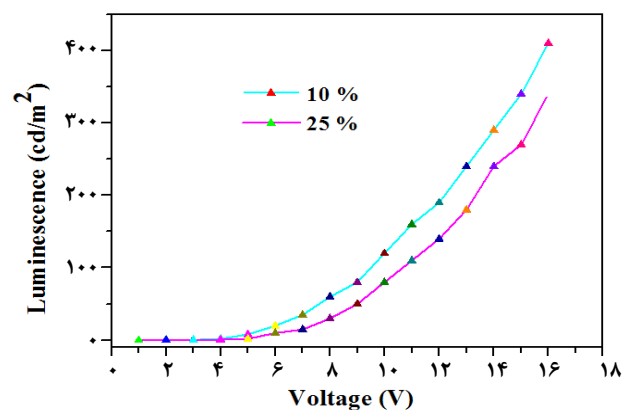
شکل ۱۶- مختصات رنگی دیودهای ساخته شده



شکل ۱۴- نمودار جریان برحسب ولتاژ



شکل ۱۷- تصویر AFM پیش مخلوط PVK:PBD:Complex با محیط اسکن ۵×۵ میکرو متر



شکل ۱۵- طیف لومینسانس برحسب ولتاژ

تزریق موثر الکترون باید در لایه‌ای با غلظت ۱۰ درصد بالاتر باشد چون سطح تماس بین لایه انتقال دهنده الکترون و کاتد زیادتر است.

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقی کمپلکس جدیدی از کادمیم تهیه و به وسیله روش‌های اسپکتروسکوپی مورد شناسایی قرار گرفت. بررسی ساختاری این ترکیب به وسیله پراش اشعه ایکس نشان داد که این ترکیب یک کمپلکس تک هسته‌ای می‌باشد که در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی P کریستاله شده است. بررسی رفتار حرارتی و خواص جذبی و فتولومینسانسی ترکیب ۱ نشان داد که از آن می‌توان به عنوان پیش ماده در ساخت دیودهای نورگسیل آلی استفاده کرد. در این راستا، دو دیود نورگسیل آلی (OLED) چندلایه با استفاده از ترکیب ۱ با دو غلظت متفاوت ساخته شد. دیودهای تهیه شده نشر سبزی را در ۵۳۶ و ۵۴۴ نانومتر به ترتیب برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ درصد نشان دادند. خواص الکتریکالی دیودها نشان داد که ولتاژ کاری دیود ۲ با غلظت بیشتر از کمپلکس از دیود ۱ با غلظت کمتر از کمپلکس بیشتر است.

با غلظت ۲۵ درصد از کمپلکس دارد که این باعث بهبود تزریق الکترون در دیود ۱ شده و تعداد اکسیژن‌ها در لایه نشری افزایش می‌یابد. شکل ۱۵ طیف لومینسانس برحسب ولتاژ را نشان می‌دهد. لومینسانس دیودی با غلظت کمتر از کمپلکس از لومینسانس دیودی با غلظت بیشتر از کمپلکس بیشتر می‌باشد.

شکل ۱۶ مختصات رنگی برای قطعات ساخته شده را نشان می‌دهد. دیودهای ۱ و ۲ به ترتیب دارای مختصات (۰.۱۹، ۰.۷۷) و (۰.۲۲، ۰.۷۳) می‌باشند.

شکل ۱۷ تصویر AFM^۱ پیش مخلوط PVK:PBD:Complex با محیط اسکن ۵×۵ میکرومتر را نشان می‌دهد. متوسط RMS^۲ ریخت‌شناسی سطح فیلم‌های شامل ۱۰ و ۲۵ درصد کمپلکس حدود ۱۰.۵۸ nm و ۱۶.۳۰ nm می‌باشد. این نشان می‌دهد که ناهمواری سطح لایه‌ای با غلظت ۲۵ درصد از کمپلکس به طور مسلم از لایه‌ای با ۱۰ درصد از کمپلکس بیشتر است. این نتایج نشان می‌دهد که

(۱) atomic force microscope

(۲) root-mean-square

اطلاعات تکمیلی

کمپلکس با شماره ۲۲۱۹۵۳۵ در مرکز داده‌های بلوری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این کمپلکس در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترس می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۸

مراجع

- [1] Darzinezhad K., Amini M. M., Janghour M., Mohajerani E., Fathollahi M. R., Jamshidi Z., Janiak C., [Introducing Bluish-Green Light-Emitting Diodes \(OLEDs\) and Tuning Their Color Intensity by Uranium Complexes: Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Studies of 8-Hydroxyquinoline Complexes of Uranium](#), *Inorg. Chem.*, **59**: 17028- 17037 (2020).
- [2] Darzinezhad K., Amini M. M., Mohajerani E., Fathollahi M. R., Janghour M., Notash B., Rostami A., [Architecture of New Rare Earth Metal Complexes as Precursors for the Fabrication of a New Class of OLEDs with Blue Shift Fluorescence](#), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **647**: 456-462 (2021).
- [3] Kagatkar S., Sunil D., [Schiff Bases and Their Complexes in Organic Light Emitting Diode Application](#), *J. Electron. Mater.*, **50**: 6708–6723 (2021).
- [4] Miao Y., Tao P., Wang K., Li H., Zhao B., Gao L., Wang H., Xu B., Zhao Q., [Highly Efficient Red and White Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency beyond 20% by Employing Pyridylimidazole-Based Metallophosphors](#), *Appl. Mater. Interfaces.*, **9**: 37873–37882 (2017).
- [5] Tang M.C., Chan M. Y., Yam V. W. W., [Molecular Design of Luminescent Gold\(III\) Emitters as Thermally Evaporable and Solution-Processable Organic Light-Emitting Device \(OLED\) Materials](#), *Chem. Rev.*, **121**: 7249–7279 (2021).
- [6] Panigati M., Mauro M., D'Alfonso G., [Luminescent Dinuclear Rhenium\(I\) Complexes Containing Bridging 1,2-Diazine Ligands: Photophysical Properties and Application](#), *Coord. Chem. Rev.*, **256**: 1621-1643 (2021).
- [7] Lee J. H., Chen C. H., Lee P. H., Lin H. Y., Leung M. k., Chiu T. L., Lin C. F., [Blue Organic Light-Emitting Diodes: Current Status, Challenges, and Future Outlook](#), *J. Mater. Chem. C.*, **7**: 5874–5888 (2019).
- [8] Kim S., Lee J. I., Yang J., Shin I. S., Earmme T., Kang M. S., [A Guide for Realizing Efficient Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells in a Single Active Layer Device Structure](#), *Chem. Electro. Chem.*, **7**: 260–265 (2020).
- [9] Meier S. B., Tordera D., Pertegas A., Roldan-Carmona C., Orti E., Bolink H. J., [Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects](#), *Mater. Today.*, **17**: 217–223 (2014).
- [10] Matsuki K., Pu J., Takenobu T., [Recent Progress on Light-Emitting Electrochemical Cells with Nonpolymeric Materials](#), *Adv. Funct. Mater.*, **30**: 1908641-1908649 (2020).

- [11] Kwon D.K., Myoung J. M., [Ion Gel-Based Flexible Electrochemiluminescence Full-Color Display with Improved Sky-Blue Emission Using a Mixed-Metal Chelate System](#), *Chem. Eng. J.*, **379**: (2020)122347.
- [12] Mohammadnezhad G., Nasimpour F., Amini M. M., Najafi E., Winfrie H.G., Sabzalane M. R., [Synthesis, Spectroscopic and X-Ray Structural Characterization of Two Novel Mixed-Ligand Lead\(II\) Complexes](#), *J. Mol. Struct.*, **1175**: 471-480 (2019).
- [13] Amani V., Safari N., Khavasi H. R., Mirzaei P., [Iron \(III\) Mixed-Ligand Complexes: Synthesis, Characterization and Crystal Structure Determination of Iron\(III\) Complexes Containing 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridine, Dimethyl Sulfoxide and Chloride, \[Fe\(Dmbipy\)Cl₄\]\[dmbipyh\] and \[Fe\(Dmbipy\)Cl₃\(DMSO\)\]](#), *Polyhedron.*, **26**: 4908–4914 (2007).
- [14] Devi R., Boddula R., Singh K., Kumar S., Vaidyanathan S., [New Europium Complexes and Their Use in Red Light-Emitting Diodes and Vapoluminescent Sensors](#), **22**: 137-151 (2021).
- [15] Yin Z., Zhou Y. L., Zeng M. H., Kurmoo M., [The Concept of Mixed Organic Ligands in Metal–Organic Frameworks: Design, Tuning and Functions](#), *Dalt. Trans.*, **44**: 5258–5275 (2015).
- [16] Du M., Li C. P., Liu C. S., Fang S. M., [Design and Construction of Coordination Polymers with Mixed-Ligand Synthetic Strategy](#), *Coord. Chem. Rev.*, **257**: 1282–1305 (2013).
- [17] Imi R., Haque A., Busaidi I. J. A., Rasbi N. K. A., Khan M. S., [Synthesis and Photophysical Properties of Hetero Trinuclear Complexes of tris β-Diketonate Europium with Organoplatinum Chromophore](#), *Dyes. Pigm.*, **162**: 59-66 (2019).
- [18] Abebe A., Kendie M., Tigineh G. T., [Mono-and Binuclear Cobalt\(II\) Mixed Ligand Complexes of 2,2'-Bipyridine and Ethylenediamine: Synthesis, Characterization and Biological Application](#), *Biointerface. Res. Appl. Chem.*, **12**: 1962–1973 (2022).
- [19] Casado F.J.M., Canadillas-Delgado L., Cucinotta F., Guerrero-Martínez A., Riesco M.R., Marchese L., Cheda J.A.R., [Luminescent Lead \(II\) Complexes: New Three-Dimensional Mixed Ligand MOFs](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **14**: 2660–2668 (2012).
- [20] Chen L., Yan C., Pan M., Fan Y. Z., Zhang L. Y., S.-Y. Yin, Hou Y. J., Wu K., Jiang J. J., Su C. Y., [Semidirected Versus Holodirected Coordination and Single-Component white Light Luminescence in Pb \(II\) Complexes](#), *New. J. Chem.*, **39**: 5287–5292 (2015).
- [21] Hamada Y., Sano T., Shibata K., Kuroki K., [Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices](#), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**: L824-828 (1995).
- [22] Zeng W. F., Chen Y.S., Chiang M.Y., Chern S.S., Cheng C.P., [Preparation and Structures of Complexes of Titanium \(IV\) and 8-Hydroxyquinoline: TiQ₂\(Opri\)₂ and \[TiQ₂\(μ-O\)\]₄·6H₂O](#), *Polyhedron.*, **21**: 1081-1087 (2002).
- [23] Qin Y., Pagba C., Piotrowiak P., Jakle F., [Luminescent Organoboron Quinolate Polymers](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 7015–7018 (2004).

- [24] Brinkmann M., Fite B., Pratontep S., Chaumont C., [Structure and Spectroscopic Properties of the Crystalline Structures Containing Meridional and Facial Isomers of Tris\(8-hydroxyquinoline\) Gallium\(III\)](#), *Chem. Mater.*, **16**: 4627–4633 (2004).
- [25] Burrows P. E., Sapochak L. S., McCarty D. M., Forrest S. R., Thompson M. E., [Metal Ion Dependent Luminescence Effects in Metal Tris-Quinolate Organic Heterojunction Light Emitting Devices](#), *Appl. Phys. Lett.*, **64**: 2718- 2720 (1994).
- [26] Burrows P. E., Shen Z., Bulovic V., McCarty D. M., Forrest S. R., Cronin J. A., Thompson M. E., [Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Heterojunction Light-Emitting Devices](#), *J. Appl. Phys.*, **79**: 7991-7999 (1996).
- [27] Sapochak L. S., Benincasa F. E., Schofield R. S., Baker J. L., Riccio K. K., Fogarty D., Kohlmann H., Ferris K. F., Burrows P. E., [Electroluminescent Zinc\(II\) Bis\(8-Hydroxyquinoline\): Structural Effects on Electronic States and Device Performance](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 6119-6125 (2002).
- [28] Shavaleev N. M., Adams H., Best J., Edge R., Navaratnam S., Weinstein J. A., [Deep-Red Luminescence and Efficient Singlet Oxygen Generation by Cyclometalated Platinum\(II\) Complexes with 8-Hydroxyquinolines and Quinoline-8-thiol](#), *Inorg. Chem.*, **45**: 9410-9415 (2006).
- [29] Kolb A., Bissinger P., Schmidbaur H., [Synthesis of Aryl Bis\[\(Triorganophosphine\) Gold\(I\)\]Oxonium Tetrafluoroborates \[RO\(AuPR'3\)2\]+BF4-. CRYSTAL Structure of \(8-Quinoliny\)Bis\[\(Triphenylphosphine\)Gold\(I\)\]Oxonium Tetrafluoroborate](#), *Inorg. Chem.*, **32**: 5132-5135 (1993).
- [30] Helfrich W., Schneider W.G., [Recombination Radiation in Anthracene Crystals](#), *Phys. Rev. Lett.*, **14**: 229-234 (1965).
- [31] Helfrich W., Schneider W.G., [Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene](#), *J. Chem. Phys.*, **44**: 2902-2906 (1966).
- [32] Momiji I., Yoza C., Matsui K., [Fluorescence Spectra of 9-Anthracenecarboxylic Acid in Heterogeneous Environments](#), *J. Phys. Chem. B.*, **104**: 1552-1555 (2000).
- [33] Suzuki S., Fujii T., Yoshiike N., Komatsu S., Iida T., [Absorption and Fluorescence Spectra of Anthracenecarboxylic Acids and 9-Anthroic Acid and Formation of Excimer](#), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**: 2460-2466 (1978).
- [34] Ghoneim N., Scherrer D., Suppan P.J., [Dual Luminescence, Structure and Excimers of 9-Anthracene Carboxylic Acid](#), *Luminescence.*, **55**: 271-275 (1993).
- [35] Froemmel J., Wolff T., [Influence of Ionene Polyelectrolytes on Rheology and Photorheology of Aqueous Micellar Cetyltrimethylammonium Bromide Containing 9-Anthracene Carboxylic Acid](#), *J. Colloid. Interface Sci.*, **201**: 86-92 (1998).
- [36] Cohen M. D., Ludmer Z., Yakhot V., [The Fluorescence Properties of Crystalline Anthracenes and Their Dependence on the Crystal Structures](#), *Phys. Status. Solidi.B.*, **67**: 51-61 (1975).

- [37] Chena C.L., Linb M.H., Hongb J.L., [Hydrogen-bond Interactions and Photoluminescence Properties of the Miscible Blends of 9-Anthracenecarboxylic Acid and Polycyanate Crosslinked Resin](#), *Synth. Met.*, **148**: 61-64 (2005).
- [38] Najafi E., Amini M. M., Vessally E., Gholami M., Ng S. W., [Tuning Of Optical Properties Of A New Class Of Tin Coordination Compounds By Changing In The \$\pi\$ -Conjugation Length Of Ancillary Ligands](#), *Inorg. Chim.Acta.*, **463**: 61–69 (2017).
- [39] Amini M. M., Najafi E., Saeidian H., Mohammadi E., Shahabi S. M., Ng S. W., [Effect of Pseudohalogen Groups on the Optical Properties and the Structures of Diorganotin Coordination Compounds Based on the Flexible Ligand 1,2,3,4-Tetra-\(4-Pyridyl\)-Butane](#), *Appl. Organomet. Chem.*, **31**: e3884-3888 (2017).
- [40] Najafi E., Amini M. M., Taherbateni S., Memarian H., Ng S. W., [Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of a New Class of Diorganotin\(IV\)Cupferronato Complexes with Pyridyl-Based Ancillary Ligands With Different Conjugated \$\pi\$ -System](#), *Monatsh. Chem.*, **149**: 1379–1388 (2018).
- [41] Najafi E., Amini M. M., Yousefi P., Ng S. W., [Metal-Ion Type Effect on the Crystal Structure and Optical Properties of 2,2'-bipyridine Complexes of Pb\(II\) and Cd\(II\)](#), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **28**:1801–1809 (2018).
- [42] Tang C., VanSlyke S., [Organic Electroluminescent Diodes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **51**: 913-917 (1987).
- [43] Knox J. E., Halls M. D., Hrachian H. P., Schlegel H. B., [Chemical Failure Modes of AlQ3-Based OLEDs: AlQ3 Hydrolysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**: 1371-1377 (2006).
- [44] Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., Sironi A., [Correlation Between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of Mer-Tris\(8-Hydroxyquinoline\)Aluminum\(III\)](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 5147-5157 (2000).
- [45] Perrin D. D., Armarego W. L. F., [Purification of Laboratory Chemicals](#). 2nd Edition, Pergamon Press, New York, (1980).
- [46] Sheldrick G. M., SHELXL2017/1, [Program for Crystal Structure Solution & Refinement](#), University of Göttingen, Germany, (2017).
- [47] Liu C.S., Wang J. J., Chang Z., Yan L. F., [Cadmium\(II\) Complexes with a Bulky Anthracene-Based Carboxylate Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties](#), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **636**: 1115-1123 (2010).
- [48] Najafi E., Kheirkhahi M., Amini M.M., Ng S.W., [Preparation of SnO2 Nanoparticles from a New Tin\(IV\) Complex: Spectroscopic and Photoluminescence Studies](#), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **23**: 1015-1022 (2013).
- [49] Shahroosvand H., Nasouti F., Mohajerani E., Khabbazi A., [Red–Yellow Electroluminescence, Yellow–Green Photoluminescence of Novel N, O Donor Ligands–Chelated Zirconium \(IV\) Complexes](#), *J. Lumin.*, **135**: 339-344 (2013).

- [50] Liu C.S., Wang J.J., Chang Z., Yan L.F., Bu X.H., **Cadmium(ii) Coordination Polymers Based on a Bulky Anthracene-Based Dicarboxylate Ligand: Crystal Structures and Luminescent Properties**, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**: 1833-1841 (2010).
- [51] Tseng T.W., Yang M.L., Luo T.T., **A Key Route to Designing Huge Eight-Fold Interpenetrated Coordination Networks with Ths-Type Topology: Synthesis, Structures, and Topological Characteristics**, *J. Solid. State. Chem.*, **221**: 345-350 (2015).
- [52] Mehrani A., Morsali A., **Synthesis and Crystal Structures of Mercury(II) and Cadmium(II) Coordination Compounds using 4'-(4-Pyridyl)-2,2':6',2'-Terpyridine Ligand and their Thermolysis to Nanometal Oxides**, *J. Mol. Struct.*, **1074**: 596-601 (2014).
- [53] Wang J.J., Liu C.S., Hu T.L., Chang Z., Li C.Y., Yan L.F., Chen P.Q., Bu X.H., Wu Q., Zhao L.J., Wang Z., Zhang X. Z., **Zinc(II) Coordination Architectures with Two Bulky Anthracene-Based Carboxylic Ligands: Crystal Structures and Luminescent Properties**, *Cryst. Eng. Comm.*, **10**: 681-692 (2008).
- [54] Janghour M., Mohajerani E., Mostafa M.M., Najafi E., Hosseini H., **Yellow-Orange Electroluminescence of Novel Tin Complexes**, *J. Electron. Mater.*, **42**: 2915-2925 (2013).
- [55] Galanin M.D., **Luminescence of Molecules and Crystals**. Cambridge International Science, Cambridge, 69 (1996).