



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Synthesis, characterization and optical studies of a novel diorganotin(IV) anthracene-9-carboxylate complex as a precursor for the fabrication of an organic light-emitting diode

Ezzatollah Najafi^{a,*}, Mohammad Janghouri^b, Hamid Abedi^c

^aDepartment of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran 19395-3697, Iran

^bFaculty of Industrial Technologies, Urmia University of Technology, P. O. Box: 57155-419, Urmia, Iran

^cDepartment of Police Equipment and Technologies, Policing Sciences and Social Studies Research Institute, Tehran P.O. Box 19968-37117, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 03/Oct/2022

Revised: 07/Jan/2023

Accepted: 10/Jan/2023

Keywords:

Diorganotin(IV) complex, Anthracene-9-carboxylic acid ligand, Optical efficiency, Organic light-emitting diode.

ABSTRACT

A novel diorganotin(IV) complex, $[(\text{SnMe}_2)_2(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)(\text{OCH}_3)(\text{O})]_2$, with high optical properties was synthesized by an efficient method and fully characterized by elemental analysis and ^1H , ^{119}Sn NMR, IR and UV spectroscopies. It should be noted that the anthracene-9-carboxylic acid with high conjugated π -system and acceptable optical properties was utilized as a ligand for the preparation of this complex. The crystal structure of prepared complex was determined by single crystal X-ray diffraction. Crystal structure analysis of prepared compound displays the attendance of a tetranuclear, centrosymmetric dimeric, complex that crystallizes in the triclinic system with the space group of $P\bar{1}$. Thermogravimetric analysis (TGA) has been used for the investigation of the thermal behavior of prepared complex. The absorption and photoluminescence properties of the complex were investigated in solid state at room temperature. The investigation of the optical properties of complex shows that this complex can be as a good fluorescent material in the preparation of luminescence devices like light-emitting diodes. The metal complex significantly increased the optical efficiency and current density of the diode. Also, by adding metal to the ligand, the emission wavelength of the organic light emitting diode (OLED) was changed.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28422.2101>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: ezzaf.najafi@pnu.ac.ir

How to cite this article: Najafi, E., Janghouri, M., & Abedi, H. (2023). Synthesis, characterization and optical studies of a novel diorganotin (IV) anthracene-9-carboxylate complex as a precursor for the fabrication of an organic light-emitting diode. *Applied Chemistry*, 18(68), 177-198. (in Persian)

سنتز، شناسایی و مطالعات نوری کمپلکس جدیدی از دی متیل قلع (IV) با لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید به عنوان پیش ماده برای ساخت دیود نورگسیل آلی

عزت اله نجفی*^۱، محمد جانقوری^۲، حمید عابدی^۳

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

^۲دانشکده فناوری های صنعتی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵

^۳پژوهشکده تجهیزات و فناوری های انتظامی، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۷۱۱۷-۱۹۹۶۸

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۷/۱۱ تاریخ تصحیح: ۰۱/۱۰/۱۷ تاریخ پذیرش: ۰۱/۱۰/۲۰

چکیده

یک کمپلکس آلی قلع (IV) جدید، $[(C_{15}H_9O_2)(OMe)_2(Me_2Sn)_4O_2]$ ، با خواص نوری بالا سنتز شد و به وسیله تکنیک های شناسایی 1H ، ^{119}Sn NMR و UV، IR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. لازم به ذکر است که جهت تهیه این کمپلکس از لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید با سیستم π -مزدوج بالا با خواص نوری مورد قبول استفاده شد. ساختار بلوری این ترکیب به وسیله اشعه X تعیین شد. نتایج حاصل از اطلاعات طیف سنجی و آنالیز ساختاری نشان داد که این ترکیب یک کمپلکس چهار هسته ای، یک دی مر با تقارن مرکزی، است که در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی $p\bar{1}$ کریستاله شده است. پایداری گرمایی کمپلکس تهیه شده به وسیله روش وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. خواص جذبی و نشر نوری کمپلکس در حالت جامد در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی ها نشان داد که این ترکیب شرایط لازم جهت استفاده از آن به عنوان پیش ماده در ساخت ادوات نوری را دارا می باشد. دیودهایی از کمپلکس و لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید تهیه شد و بررسی خواص الکتریکی آنها نشان داد که دیود متشکل از کمپلکس بازدهی نوری و چگالی جریان بالاتری نسبت به دیود حاصل از لیگاند دارد. همچنین مقایسه رنگ دیودها نشان داد که اتصال فلز به لیگاند منجر به تغییر رنگ دیود نورگسیل آلی (OLED) می گردد.

کلمات کلیدی: کمپلکس آلی قلع (IV)، لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید، بازده نوری، دیود نورگسیل آلی

۱- مقدمه

در سال های اخیر استفاده از مواد آلی جهت ساخت دیودهای نورگسیل آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یک دیود نورگسیل آلی از لایه نازکی از مواد آلی که بین دو الکتروود قرار گرفته، تشکیل شده است که با اعمال ولتاژ به دو سر دیود و باز ترکیب الکترون و حفره، نور تولید می شود. کاربرد اصلی دیودهای نورگسیل آلی در ساخت نمایشگرها و صفحات نورگسیل می باشد. به علت سادگی و هزینه پایین در ساخت، قابلیت ساخته شدن به صورت لایه های نازک و منعطف، عدم نیاز به نور پیش زمینه، شفافیت، تمام رنگ بودن، عدم بستگی کیفیت تصاویر به زاویه دید، محدوده دمایی گسترده، کیفیت بالا، زمان پاسخ دهی سریع (از ۱ تا ۱۰ میکروثانیه)، ولتاژ اعمالی پایین و وزن اندک، این نوع دیودها نسبت به دیودهای غیر آلی برتری محسوسی دارند [۱-۷].

مواد دارای خواص الکترولومینسانسی بر اساس ساختار مولکولیشان به سه دسته تقسیم می‌شوند: (۱) رنگینه‌های آلی (۲) کمپلکس های فلزی (۳) پلیمرها. کمپلکس های فلزی به علت سادگی در سنتز، پایداری گرمایی بالا و نشر در ناحیه گسترده ای از طول موج‌ها، از اهمیت بالایی برخوردار هستند. فاکتورهای مهمی که بر نشر یک طول موج خاص اثر می‌گذارد انتخاب لیگاند و فلز مناسب برای تهیه کمپلکس می‌باشد. لیگاند و فلز در پروسه انتقال الکترون در دیودهای نورگسیل و خواص نوری کمپلکس تهیه شده اثر گذار هستند [۸-۱۳]. تعداد زیادی از کمپلکس های فلزی از فلزات عناصر اصلی و واسطه برای ساخت دیودهای نورگسیل گزارش شده است. یون های فلزی مورد استفاده برای تهیه کمپلکس های مورد استفاده در ساخت دیودهای نورگسیل باید از دسته یون های فلزی باشند که انتقالات درون فلزی یعنی انتقالات d-d نداشته باشند. چون این انتقالات در انتقالات لیگاند دخالت کرده و موجب کاهش بازده نوری آنها می شوند. بیشتر یون های فلزی استفاده شده برای تهیه کمپلکس های الکترولومینسانسی، آلومینیوم، بور، برلیم، و روی می‌باشند [۲۲-۱۴]. درمقابل، خواص الکترولومینسانسی کمپلکس های فلزی گروه ۴ کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی در سال های اخیر شیمی کوئوردیناسیون فلز قلع به علت حالت های والانس متغیرش و ساختارهای گوناگونش توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین قلع (IV) شرط عدم انتقال درون فلزی را دارا می‌باشد. بنابراین، سنتز کمپلکس های قلع با لیگاندهای مزدوج^۱ که خواص فتولومینسانسی بالایی داشته باشند برای مطالعات نوری و استفاده از آنها در ساخت دیودهای نورگسیل باید جالب و سودمند باشد [۳۰-۲۳].

۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید، جامدی سبز رنگ و دارای سه حلقه آروماتیکی می‌باشد. گروه اسیدی در این ترکیب به صورت متقارن در راس حلقه آروماتیک مرکزی قرار گرفته است. رزونانس موجود در حلقه، ساختار فضایی و خصلت اسیدی مناسب، از ویژگی های این ترکیب می‌باشد. لازم به ذکر است اولین نور الکترولومینسانس از مولکول آلی آنتراسن توسط پاپ^۲ و همکارانش در سال ۱۹۶۳ گزارش شد. آنها از یک کریستال آنتراسن ضخیم (۱۰ میکرومتر) وقتی که یک ولتاژ بایاس چندین صد ولتی به آن اعمال می‌شد نور گرفتند. از این رو که ولتاژ اعمالی به نمونه خیلی بالا بود در آن زمان زیاد مورد توجه قرار نگرفت. بعدها وینسنت^۳ و همکارانش نور آبی درخشانی را از فیلم کریستالی آنتراسن به ضخامت ۰٫۶ میکرومتر تحت بایاس ولتاژ کمتر از ۱۰۰ ولت بدست آوردند [۳۱، ۳۲]. بعلاوه، آنتراسن و مشتقات آن طبقه ای از گروه های رنگزای ساده می‌باشند که به طور گسترده به عنوان سنسور فلوئورسانسی، سوئیچ های مولکولی^۴ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی ها نشان می‌دهد که فتوفیزیک آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید کاملا متفاوت از خود آنتراسن می‌باشد. فلوئورسانس این لیگاند و کمپلکس های حاصل از آن

¹Conjugate²Pope³Vincent⁴Molecular switches

نسبت به آنتراسن بهتر می‌باشند. بعلاوه این کروموفور^۱ سایت‌های کوئوردیناسیون اضافی به منظور کوئوردینه شدن به کاتیون و آنیون دارد که می‌تواند فاکتور مهمی جهت تغییر و بهبود خواص فلوئورسانسی آن باشد [۳۳-۴۰].

با توجه به پیشینه و خواص فتوفیزکالی خوب آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید، کمپلکس جدیدی از دی متیل قلع (IV) با این لیگاند سنتز و مورد شناسایی قرار گرفت و ساختار کریستالی آن به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین گردید. ترکیب تهیه شده به عنوان لایه نشری در تهیه دیود نورگسیل مورد استفاده قرار گرفت.

تانگو همکارانش برای اولین بار استفاده از Alq₃ در صنعت OLED را گزارش نمودند که بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفت [۴۱-۴۳]. بررسی خواص الکتریکالی دیود حاصله از ترکیب تهیه شده نشان داد که این ترکیب رسانندگی بهتری را نسبت به Alq₃ دارد که این منجر به کاهش ولتاژکاری می‌شود. دلیل بهبود عملکرد دیود حاصله را می‌توان به بر همکنش بهتر π - π حالت الکترونیکی گسترده آنتراسن در ترکیب تهیه شده نسبت داد. نکته قابل توجه دیگر این است که دیود حاصله با زده کوانتومی بیشتری را نسبت به Alq₃ دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این کار کلیه مواد مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. حلال‌ها نیز از همین شرکت خریداری شدند و قبل از استفاده با روش‌های گزارش شده، خشک و آبگیری شدند و مورد استفاده قرار گرفتند [۴۴]. جهت تهیه قرص‌ها برای ثبت طیف‌های زیر قرمز از پتاسیم برومید استفاده شد. دستگاه طیف سنجی Bruker AC-300 برای ثبت طیف رزونانس مغناطیسی هسته استفاده شد. دستگاه‌های Shimadzu 2100 و FP-6200 و spectrophluorometer به ترتیب برای ثبت طیف جذبی و نشری استفاده شدند. آنالیز عنصری (CHN) با استفاده از دستگاه Heraeus CHN- Rapid analyzer ثبت گردید.

اطلاعات کریستالوگرافی با استفاده از دستگاه پراش Bruker SMART مجهز به آشکارساز CCD و تکفام ساز گرافیتی Mo-K α در دمای ۱۰۰ درجه کلون جمع آوری شد. یکپارچه‌سازی داده‌ها و تصحیح عددی آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار SADABS انجام شد. ساختار به دست آمده با استفاده از روش مستقیم با نرم‌افزار SHELX-97 حل شد. کلیه اتم‌های غیر هیدروژنی با استفاده از مجذور مربعات ماتریکس کلی بر پایه F² با استفاده از نرم‌افزار SHELXL به صورت آنیزوتروپی به دست آورده شد. ساختار مولکولی و انباشتگی ترکیب تهیه شده نیز با استفاده از نرم‌افزار مرکوری رسم شد [۴۵]. اطلاعات بلوری این کمپلکسدر جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

^۱Chromophore

۲-۲- سنتز کمپلکس $\{[(C_{15}H_9O_2)(OMe)_2(Me_2Sn)_4O_2]\}$

برای تهیه این ترکیب، لیگاند ۹- آنتراسن کربوکسیلیک اسید (۱ میلی مول، ۰/۲۲ گرم) در ۱۵ میلی لیتر متانول حل شد و به محلول در حال چرخش در دمای اتاق چند قطره تری اتیل آمین اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه، محلولی از دی متیل قلعیدیکلرید (۲ میلی مول، ۰/۴۴ گرم) در ۱۰ میلی لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۳ ساعت بازروانی شد. رسوب حاصل جمع آوری شد و بعد از شستشو به وسیله استون و خشک شدن به آرامی در ته لوله شاخه دار ریخته شد. متانول خشک تا حجم یک سانتی متر بالاتر از شاخه جانبی به لوله با شاخه جانبی اضافه شد. بعد از اینکه دهانه لوله بسته شد قسمت حاوی مواد در حمام روغن $60^\circ C$ 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 کمپلکس سنتز شده:

(yield 80%, m.p: 208-212°C). Anal. Calc.(%) for $C_{40}H_{48}O_8Sn_4$: C, 42.45; H, 4.28; N, 0. Found (%): C, 42.47; H, 4.30; N, 0. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(w, CH)$, 3025; $\nu(m, PhH)$, 2935; $\nu_{as}(COO)$, 1665; $\nu_s(COO)$, 1423; $\nu(Sn-C)$, 558, 572; $\nu(Sn-O)$, 465; $\nu(Sn-O-Sn)$, 628. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0.52(s, 12H, $^2J^{117/119}Sn-H=82$ Hz, $SnCH_3$), 0.91(s, 12H, $^2J^{117/119}Sn-H=91$ Hz, $SnCH_3$), 2.57 (s, 6H, $-OCH_3$), 7.29-8.31 (m, 18H, Ar-H). $^{119}Sn-NMR$ ($CDCl_3$), δ (ppm): -138.2 and -141.8

۲-۳- تهیه دیودهای نورگسیل با استفاده از کمپلکس سنتز شده

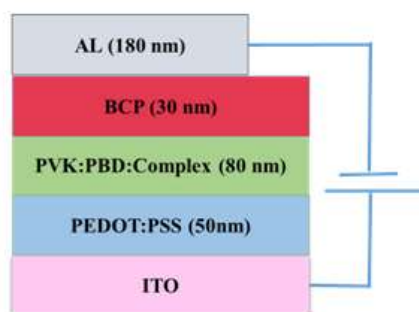
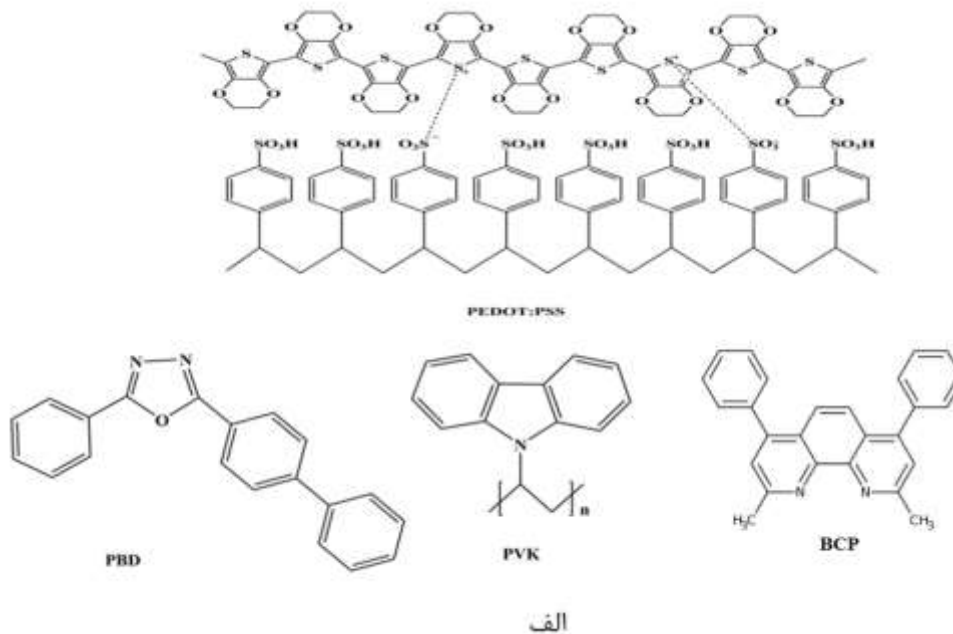
آماده سازی ITO: در این مرحله ابتدا ITO با آب و صابون شستشو داده شد و سپس ITO در داخل آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه در آلتراسونیک قرار داده شد تا ناخالصی‌هایی که در آب حل می‌شوند از سطح آن کنده شوند. سپس ITO با استون شستشو داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در آلتراسونیک قرار داده شد تا ناخالصی‌هایی که در استون حل می‌شوند از سطح آن پاک شوند در ادامه کار شستشو به همین صورت با دی کلرواتان، دی کلرومتان، اتانول، 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 که به عنوان لایه تزریق کننده حفره^۱ PEDOT:PSS می‌باشد به صورت چرخشی بر روی نمونه تهیه شده لایه نشانی شد. بعد از لایه نشانی نمونه در داخل آون قرار داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ثابت $120^\circ C$ قرار گرفت. این عمل موجب تبخیر حلال شده و از سوی دیگر در میزان یکنواختی سطح بسیار موثر است. در مرحله بعدی PVK^۲، PBD^۳ و کمپلکس مورد نظر با نسبت (کمپلکس با

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

^۲Polyvinyl carbazole

^۳(4-biphenyl)-5-(4-t-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole

دو نسبت ۱۰ و ۲۵ درصد): ۱۰۰:۴۰ در دی متیل فرم آلدهید حل شدند و بر روی نمونه لایه نشانی شدند. بعد از لایه نشانی نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای 80°C در داخل آون قرار گرفت. مرحله بعد BCP به عنوان لایه پهلوی کهکننده محفره به ضخامت ۳۰ نانومتر لایه نشانی شد. در مرحله آخر کاند آلومینیوم با روش لایه نشانی تبخیر حرارتی بر روی نمونه لایه نشانی شد. پس از اتمام لایه نشانی مشخصات الکتریکی و اپتیکی آن توسط طیف سنج و منبع ولتاژ- جریان اندازه گیری و نتایج آن بحث و بررسی شد. شکل ۱ ساختار خطی PEDOT:PSS، PVK، PBD و BCP و ساختار نهایی دیود نورگسیل آلی را نشان می دهد.



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

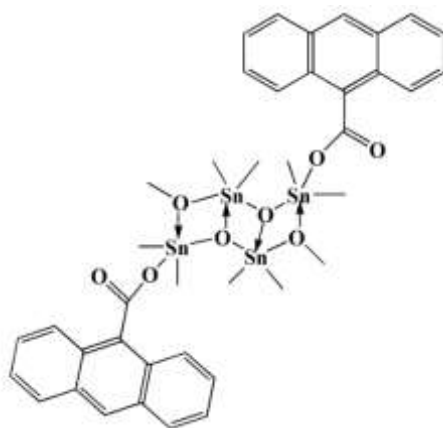
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تهیه و بررسی طیفها

در این کار پژوهشی، کمپلکس جدیدی از قلع (IV) (شکل ۲) به صورت کریستالهای میله ای زرد رنگ با لیگاند ۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید $\{(C_{15}H_9O_2)(OMe)_2(Me_2Sn)_4O_2\}$ تهیه شد. جهت تهیه کریستال مناسب از این ترکیب از یک روش

ساده، نوین و بدون محصول جانبی بنام 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.

کلید اطلاعات طیف سنجی از جمله IR، NMR و آنالیز عنصری کمپلکس، فرمول شیمیایی $\{(C_{15}H_9O_2)(OMe)_2(Me_2Sn)_4O_2\}$ را نشان می‌دهند. کمپلکس تهیه شده در دمای اتاق پایدار بوده و برای یک دوره زمانی طولانی قابل نگهداری می‌باشد. پایداری گرمایی بالای ساختار کمپلکس تهیه شده به خاطر پیوندهای کووالانسی Sn-O که به هم پیوند داده شده‌اند، ایجاد می‌گردد و این باعث پایداری مولکول در حالت جامد می‌گردد.



شکل ۲- ساختار خطی کمپلکس قلع (IV) سنتز شده

مطابقت نتایج آنالیز عنصری با نتایج آنالیز X-ray نشان می‌دهد که لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلیک اسید در ساختار کمپلکس وجود دارد. تفاوت مابین طیف IR لیگاند آزاد با کمپلکس تهیه شده (شکل ۱، اطلاعات تکمیلی)، غیبت نوارهای پهن در ناحیه $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ و حضور ارتعاشات Sn-O در 465 cm^{-1} در طیف زیر قرمز این ترکیب به طور واضح دپروتونه شدن گروه کربوکسیلیک اسید لیگاند آنتراسن-۹- کربوکسیلیک اسید و کوئوردینه شدن آن به اتم قلع را نشان می‌دهد. باندهای جذبی نسبتاً ضعیف مربوط به گروههای C-H آلیفاتیک و آروماتیک در محدوده $3030-3015\text{ cm}^{-1}$ و $2920-2950\text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده می‌باشد. باند جذبی Sn-O در فرکانس مشابه به دیگر کمپلکس‌های قلع (IV) ظاهر شده است [۲۶]. نوار قوی در 628 cm^{-1} مربوط به پیوند Sn-O-Sn و یک ساختار پل شده Sn-O-Sn می‌باشد. با استفاده از طیف IR می‌توان اطلاعات قابل توجهی از نوع کوئوردیناسیون گروه کربوکسیلات به دست آورد. ارتعاشات کششی نامتقارن (ν_{as}) و متقارن (ν_s) گروه کربوکسیلات و اختلاف بین آنها، $\Delta\nu(\nu_{as}(CO_2)-\nu_s(CO_2))$ ، برای این ترکیب به ترتیب در 1665 cm^{-1} ، 1423 و 242 cm^{-1} می‌باشد. مقدار $\Delta\nu(\nu_{as}(CO_2)-\nu_s(CO_2))$ می‌تواند اطلاعات جالبی در مورد شیوه کوئوردیناسیون گروه کربوکسیلات لیگاند آنتراسن-۹-

کربوکسیلیک اسید در ساختار کمپلکس در اختیار ما قرار دهد. در ترکیب حاضر مقدار Δv خیلی بزرگتر از این مقدار برای اسید آزاد می‌باشد و این نشان از شیوه کوئوردیناسیونی تک دندان^۱ گروه‌های کربوکسیلات می‌باشد که با اطلاعات بلورشناسی همخوانی دارد. جابجایی قرمز این ارتعاشات نسبت به اسید آزاد دلیل محکمی بر تشکیل اورگانو قلع کربوکسیلات می‌باشد. حضور دو ارتعاش کششی در 554 و 648 cm^{-1} یک کنفورماسیون غیر خطی را برای پیوند C-Sn-C پیش بینی می‌کند [۴۶].

به منظور درک بهتر و استخراج اطلاعات با ارزش تر در مورد پیوند فلز- لیگاند و تعیین جزئیات بیشتر از خواص ساختاری ترکیب تهیه شده در محلول، طیف های $^1\text{H NMR}$ ، ^{119}Sn کمپلکس آلی قلع (IV) ثبت گردید. طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب (شکل ۲) نوارهای آروماتیک و آلیفاتیک را با انتگرال صحیح نشان می‌دهد. دو نوار یکتایی در $0/52$ و $0/91$ ppm مربوط به گروه‌های متیل متصل به اتم قلع (IV) می‌باشد و نشان می‌دهد که دو نوع اتم قلع متفاوت در ترکیب وجود دارد. این با حضور دو نوار قلع در طیف $^{119}\text{SnNMR}$ تایید می‌گردد. مقادیر ثابت کوپلاژ $^2J_{\text{Sn-H}}$ ، 82 و 91 Hz نشان دهنده عدد کوئوردیناسیون پنج برای هر دو نوع قلع می‌باشد. حضور یک سیگنال یکتایی در $2/57$ ppm مربوط به گروه‌های متیل گروه متوکسی میباشد. طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب به طور کلی نوارهای را برای پروتون‌های لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید در محدوده مابین $7/8-29/31$ ppm نشان می‌دهد. در طیف $^{119}\text{Sn NMR}$ این ترکیب (شکل ۳)، دو سیگنال در $138/2$ و $141/8$ ppm وجود دارد که نشان از وجود دو اتم قلع غیر یکسان با عدد کوئوردیناسیون پنج در ساختار این مولکول می‌باشد [۴۶].

۲-۳- ساختار بلوری $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CNC}_9\text{H}_6)]_2\text{O}\}_2$

ساختار مولکولی این ترکیب به وسیله پراش اشعه ایکس از تک بلور تعیین شد. ساختار مولکولی و سلول واحد این ترکیب در شکل های ۳ و ۷ نشان داده شده است. اطلاعات بلوری این ترکیب در جدول ۱ آمده است. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی این ترکیب در جدول (۱)، اطلاعات تکمیلی آورده شده است.

آنالیز ساختار کریستالی ترکیب تهیه شده نشان می‌دهد که این ترکیب یک کمپلکس چهار هسته ای، یک دی مر با تقارن مرکزی^۲، می‌باشد که در سیستم تری کلینیک با گروه فضایی $p\bar{1}$ کریستاله شده است. به صورتی که در شکل ۶ نشان داده شده است واحد بی تقارن^۳ این ترکیب از دو اتم قلع مستقل، یک گروه آنتراسن-۹-کربوکسیلیت، یک آنیون متوکسی و یک اتم اکسیژن اکسو تشکیل شده است. در ساختار کریستالی ترکیب تهیه شده، ژئومتری اطراف هر دو اتم قلع به صورت دو هرمی مثلثی می‌باشد. موقعیت محوری^۴ اتم قلع ترمینال^۵، $\text{Sn}(2)$ ، به وسیله یک اتم اکسیژن از متوکسی پل شده و یک اتم اکسیژن

¹-Monodentate coordination

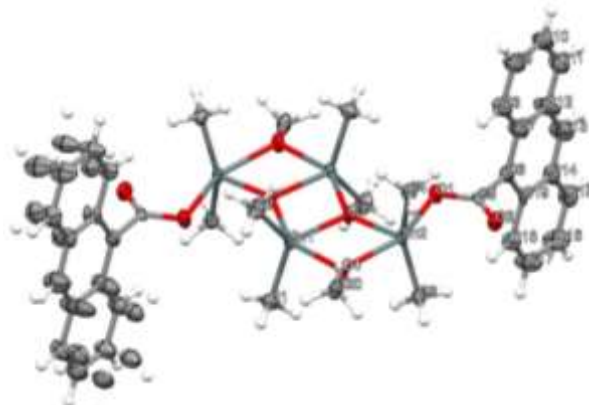
²-Centrosymmetric dimeric

³-Asymmetric unit

⁴-Axial positions

⁵-Terminal tin

از آنیون کربوکسیلیت با زاویه پیوندی $152/69^\circ$ اشغال شده است که این مقدار در مقایسه با حالت ایدآل مقداری انحراف نشان می‌دهد. دو اتم کربن، C3 و C4، مربوط به گروه‌های متیل متصل به اتم قلع و یک اتم اکسیژن اکسو موقعیت‌های استوایی^۱ را اشغال کرده‌اند. در اتم قلع مرکزی، Sn(1)، موقعیت‌های محوری به وسیله دو اتم کربن، C1 و C2، و یک اتم اکسیژن اکسو، O3، اشغال شده است. موقعیت‌های استوایی در این اتم قلع به وسیله دو اتم اکسیژن، O3 و O4، اشغال شده است. مقدار $147/32^\circ$ برای زاویه پیوندی مابین دو اتم اکسیژن و اتم قلع نشان از انحراف از حالت ایدآل می‌باشد. ساختار کریستالی این ترکیب به عنوان یک ترکیب تترامر^۲ با بلوک ساختاری Sn₂O₂ و یک مرکز وارونگی‌شان از یک هسته Sn₄O₄ نردبانی سه پله‌ای می‌باشد. به صورتی که در شکل ۶ می‌توان دید واحدهای دیمری با یک مرکز وارونگی به هم متصل شده و یک ساختار شبه نردبانی را تولید کرده‌اند. همه فواصل پیوندی در ترکیب دی اکسانواکسان چهار هسته‌ای مشابه دیگر ترکیبات دی اکسانواکسان می‌باشند [۴۶]. در این ترکیب، فاکتور اصلی که انباشتگی را کنترل می‌کند حضور برهم‌کنش‌های درون و بین مولکولی می‌باشد. برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن و C-H (جدول ۲) و برهم‌کنش‌های C-H... π (شکل ۵) و π ... π (شکل ۶) بین حلقه‌های گروه کربوکسیلات از دو مولکول مجاور باعث رشد ساختار ترکیب به یک شبکه ابر مولکولی سه بعدی شده است. نتایج بالا نشان می‌دهد که استفاده از لیگاندهایی با سیستم π -مزدوج^۳ بالا می‌تواند مسیر جدیدی پیش روی شیمی‌دانان جهت توسعه و سنتز ترکیبات کوئوردیناسیونی جدید با ساختار ویژه و کاربرد بالا قرار دهد.

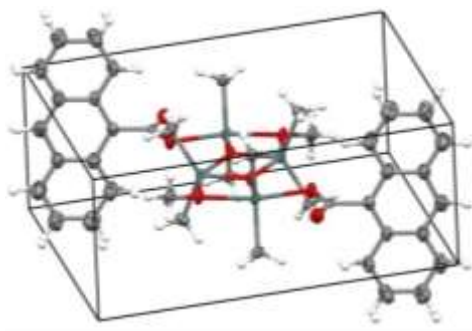


شکل ۳- ساختار مولکولی ترکیب تهیه شده

¹-Equatorial positions

²-Tetramer

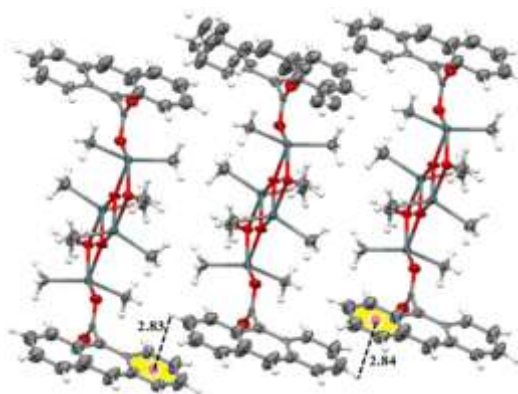
³- π -conjugation system



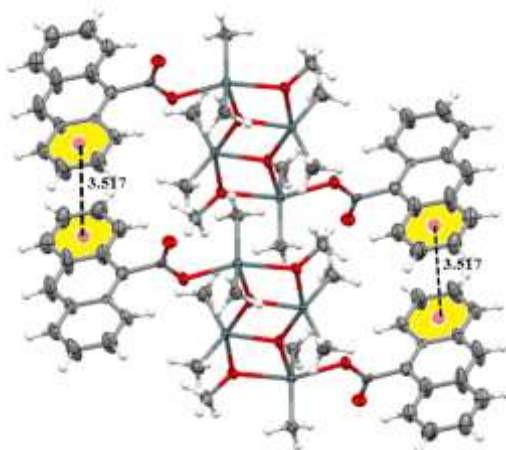
شکل ۴- سلول واحد ترکیب تهیه شده

جدول ۱- اطلاعات بلوری کمپلکس قلع تهیه شده

Complex	1
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₈ O ₈ Sn ₄
Formula weight	1131.54
Crystal colour	Yellow
Crystal size (mm)	0.05x0.20x0.30
Temperature (K)	293
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a (Å)	7.4947(3)
b (Å)	11.1219(4)
c (Å)	14.3692(8)
α (°)	67.262(4)
β (°)	75.784(4)
σ (°)	70.982(4)
V (Å ³)	1034.49(9)
Z	1
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.435
Calculated density (mg/m ³)	1.816
F(000)	552
θ Range for data	3.09 - 27.59
Unique reflections [R(int)]	4785[0.052]
Data/restraints/parameters	15042/ 126 /226
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0545 ، wR ₁ = 0.0909
R indices (all data)	R ₁ = 0.0369 ، wR ₂ = 0.0797



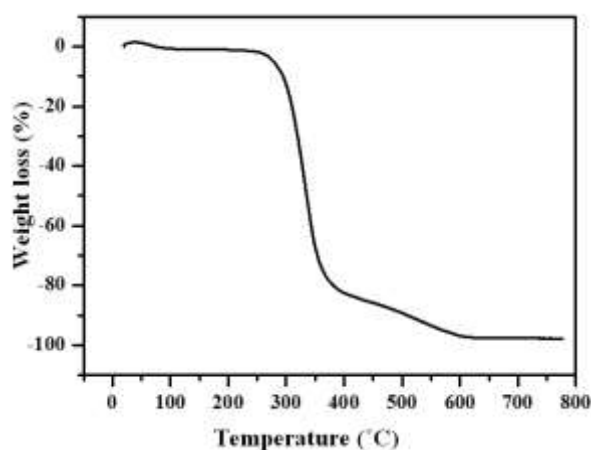
شکل ۵- برهم کنش های C-H...π در ساختار انباشته کمپلکس ترکیب تهیه شده



شکل ۶- برهم کنش ای $\pi \dots \pi$ در ساختار انباشته کمپلکس تهیه شده

۳-۳- بررسی رفتار گرمایی کمپلکس به وسیله تکنیک گراوی متری حرارتی (TGA)

جهت بررسی رفتار گرمایی ترکیب تهیه شده، آنالیز گرمایی این ترکیب تحت اتمسفر هوا از دمای اتاق تا ۸۰۰ درجه انجام گرفت. به صورتی که در شکل (۱۰) دیده می شود کمپلکس تهیه شده تا دمای (۳۰۰°C) پایدار می باشد. کاهش وزن شدید در منحنی TGA در رنج دمایی ۵۰۰-۳۵۰°C مربوط به تجزیه چهار چوب آلی کمپلکس تهیه شده می باشد. رسوب باقیمانده انتهایی مربوط به تشکیل ذرات اکسید قلع می باشد. این نتایج نشان می دهد که ترکیب تهیه شده پایداری گرمایی لازمه جهت استفاده در ساخت لوازم نوری مانند دیوهای نورگسیل آلی را دارد.



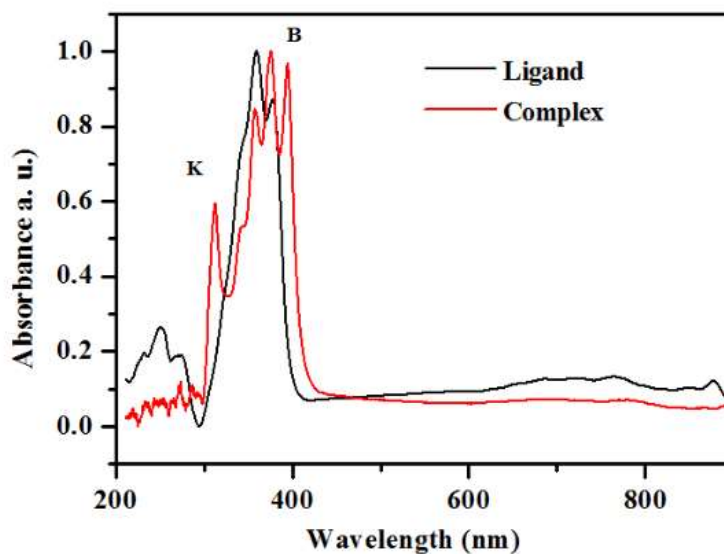
شکل ۷- دیاگرام TGA ترکیب تهیه شده

۳-۴- خواص نوری ترکیبات تهیه شده

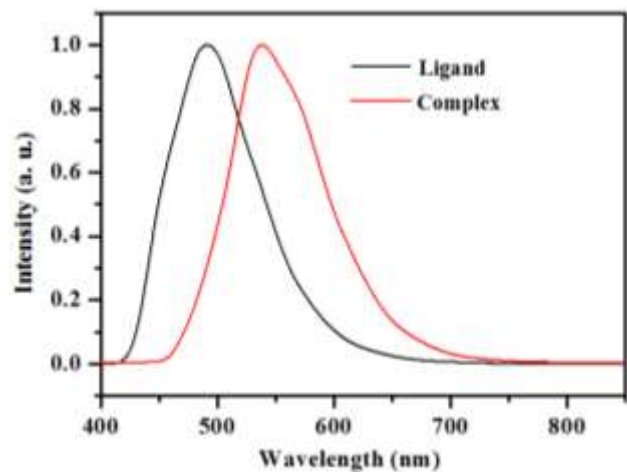
طیف جذبی کمپلکس و لیگند آزاد در حالت جامد در دمای اتاق ثبت گردید (شکل ۸). طیف جذبی لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک دارای دو پیک مشخص K و B در محدوده ۲۵۸ nm می باشد که این پیکها مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های آروماتیک لیگاند آنتراسن-۹-کربوکسیلیک اسید هستند [۴۷]. ظاهر طیف جذبی کمپلکس تهیه شده مشابه به

طیف جذبی لیگاند بوده و باندهای K و B هنوز در طیف کمپلکس مشاهده می‌شوند. بنابراین نتیجه می‌شود که پیک‌های مشاهده شده در طیف جذبی کمپلکس نیز مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ می‌باشند. یک جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر در طیف جذبی کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد قابل مشاهده می‌باشد که نشان از کوئوردینه شدن لیگاند به فلز می‌باشد.

خواص فتولومینسانسی کمپلکس و لیگاند آزاد نیز در حالت جامد و در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). به صورتی که دیده می‌شود کمپلکس توده‌ای یک پیک نشری پهن در (۵۳۹nm) در مقایسه با لیگاند آزاد (۴۹۵nm) نشان می‌دهد. منشا این پیک‌ها نمی‌تواند مربوط به انتقالات d-d، انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT) یا انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) باشد. زیرا یون Sn^{4+} دارای آرایش الکترونی پر بوده و به سختی اکسایش یا کاهش پیدا می‌کند. اگرچه عناصر فلزی می‌توانند در شدت نشری لیگاندهای آلی کوئوردینه شده اثر گذار باشند. جابجایی در طیف نشری کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد در حدود ۳۳ nm می‌تواند مربوط به کوئوردینه شدن لیگاند به فلز باشد. بهره کوانتومی جامد ترکیب تهیه شده نیز ۰/۷۲ می‌باشد. نتایج بالا نشان می‌دهد که از ترکیب تهیه شده می‌توان به عنوان یک پیش ماده فلئورسانسی خوب در ساخت ادوات نوری استفاده کرد.



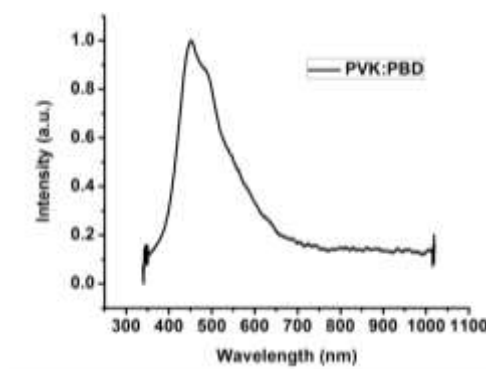
شکل ۸- طیف جذبی حالت جامد کمپلکس و لیگاند آزاد



شکل ۹- طیف نشری حالت جامد کمپلکس و لیگاند آزاد

۵-۳- خواص الکترولومینسانسی ترکیب تهیه شده و لیگاند آزاد

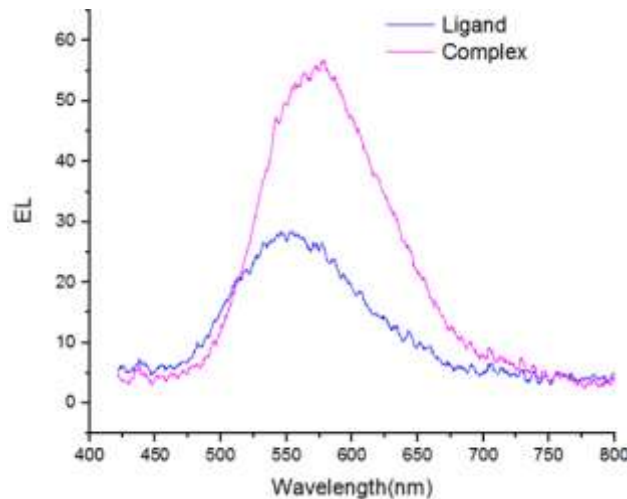
مخلوط PVK:PBD در واقع گزینه خوبی به عنوان محیط میزبان برای مشتقات قلع در ساخت یک دیود می باشد، شکل ۱۰ طیف الکترولومینسانس مخلوط PVK:PBD را نشان می دهد. زیرا در وهله اول به دلیل انتقال دهنده گی حفره در PVK و انتقال دهنده گی الکترون در PBD تزریق حامل های بیشتری در محیط را انتظار داریم که در این صورت احتمال تشکیل اکسایتون-ها^۱ در مواد میزبان افزایش می یابد و در وهله دوم به دلیل شرط همپوشانی خوب بین طیف جذبی رنگینه با فتولومینسانس میزبان، انتقال انرژی از محیط میزبان به رنگینه بهتر صورت می گیرد. البته یکی از مزایای مهم مشتقات قلع طیف جذبی گسترده آنها است که گزینه انتخاب محیط میزبان برای این مواد را وسیع تر می کند.



شکل ۱۰- طیف EL برای PVK:PBD با قله در ۴۵۰ نانومتر

¹ Exciton

نمودار مربوط به طیف الکترولومینسانس کمپلکس قلع در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به بازه طول موجی برای این دو ترکیب اختلاف دو پیک گسیل ۲۶ نانومتر است که نشانگر تغییرات محدود طیف الکترولومینسانسی است که با اضافه کردن فلز به لیگاند و تشکیل کمپلکس شاهد هستیم.

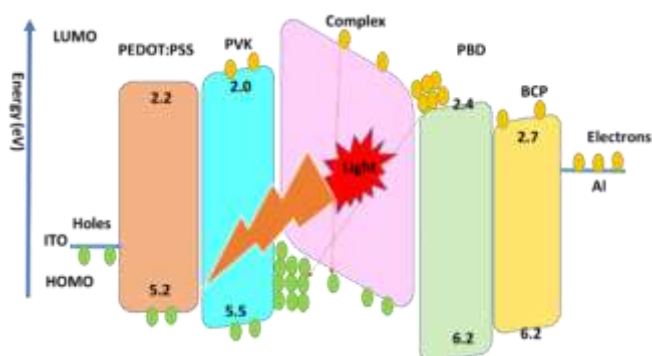


شکل ۱۱- طیف الکترولومینسانس کمپلکس تهیه شده و لیگاند آزاد

به علاوه با توجه به شکل ۱۱ مشاهده می‌کنیم که برای طول موج‌های کوتاه‌تر در ناحیه گسیلی PVK:PBD طیفی با قله خاصی وجود ندارد که نشانگر این است که اکسایتون‌هایی که در این محیط تشکیل شده‌اند در این محیط واهلش^۱ پیدا نکرده‌اند. بلکه این اکسایتون‌های تشکیل شده در این محیط میزبان در اثر پدیده انتقال انرژی به بالاترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین تراز اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) مربوط به کمپلکس فلزی انتقال پیدا کرده‌اند و در ترازهای کمپلکس فلزی واهلش پیدا کرده‌اند و طیف گسیلی متناظر با ترازهای کمپلکس فلزی را در طیف الکترولومینسانس شاهد هستیم. شکل ۱۲ ساختار تراز را نشان می‌دهد. مکانیزم تزریق بار از الکترودها به داخل لایه‌ها انجام می‌شود. تابع کار آند و کاتد به ترتیب ۴/۷ و ۴/۲ الکترون ولت در نظر گرفته می‌شود. بالاترین تراز اشغال شده HOMO برای PEDOT:PSS، PVK، PBD و BCP به ترتیب ۵/۲، ۵/۵، ۶/۲ و ۶/۲ الکترون ولت می‌باشد و پایین‌ترین تراز اشغال نشده HOMO به ترتیب ۲/۲، ۲/۰، ۲/۴ و ۲/۷ الکترون ولت می‌باشد. بر پایه این مقادیر اختلاف انرژی بین ITO و تراز HOMO پلیمر انتقال دهنده PEDOT:PSS به اندازه ۰/۵ الکترون ولت می‌باشد. در حالیکه این اختلاف بین آلومینیوم و BCP به اندازه ۱ الکترون ولت می‌باشد. با مقایسه این اختلاف‌ها متوجه می‌شویم که تحرک الکترون‌ها کندتر از تحرک حفره‌ها می‌باشد. جهت حل این مشکل یک لایه نازک از BCP به عنوان بلوکه کننده حفره معرفی شد تا کسری از حفره‌ها به خاطر کاهش سرعت شان

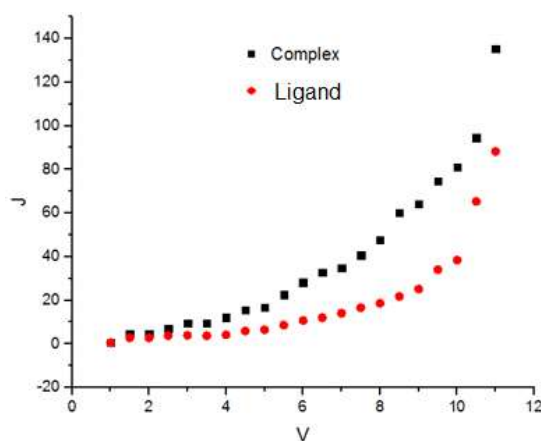
¹ Emission

در لایه PVK انباشته شده و با نسبت بهتری با الکترون ها در داخل لایه نورگسیل بازترکیب شوند که نتیجه این باز ترکیب در طیف EL دیود حاصله مشاهده پیک زرد می باشد.



شکل ۱۲- ساختار ترازای دیود ساخته شده

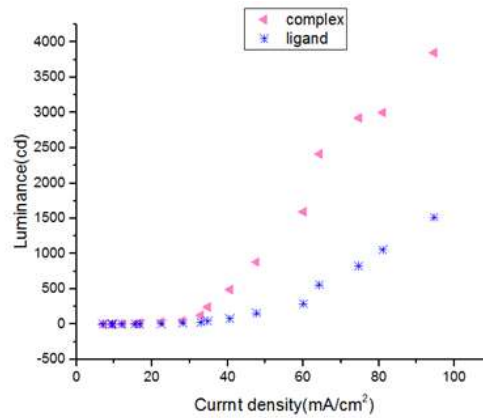
نکته دیگر در این مورد این است که مواد قلع دارای رسانندگی بالایی برای الکترون و حفره نیستند و همچنین در صورت لایه نشانی به تنهایی انبوهه می شوند که ناشی از تمایل این مواد به کریستاله شدن می باشد که در این صورت طیف گسیلی آنها کاهش زیادی می یابد. به همین جهت در یک ماده میزبان دوپ می شوند که رسانندگی بالا و بهره کوانتومی زیاد داشته باشند و طیف PL آنها همپوشانی خوبی با طیف جذبی مواد رنگینه نشان دهد. بنابراین لایه های نورگسیل PVK به عنوان انتقال دهنده حفره و PBD به عنوان انتقال دهنده الکترون مسئولیت تزریق بار را به این لایه دارند. پس بیشتر اکسایتونها در مواد PVK و PBD تشکیل شده و جهت گسیل به کمپلکس قلع انتقال پیدا می کنند. در شکل ۱۳ نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ برای دیود حاصله نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نمودار چگالی جریان برای دیودهای ساخته شده

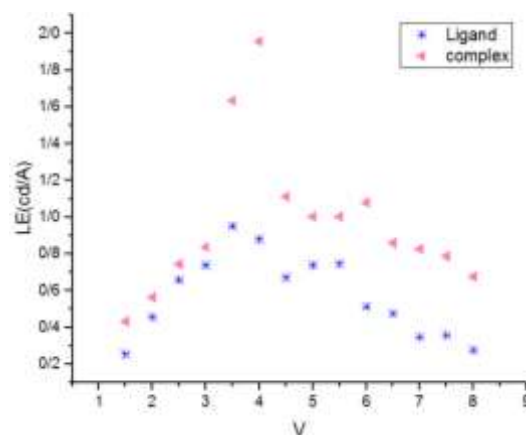
شکل ۱۴ مشخصات روشنایی- چگالی جریان را نشان می دهد. در یک جریان ثابت، ماکسیمم روشنایی برای لیگاند کمتر از دیود حاصل از کمپلکس می باشد. این نشان می دهد که در لیگاند تعداد تله ها در لایه نورگسیل افزایش پیدا کرده و دیود رفتار خود

خاموشی را نشان می‌دهد. همچنین تزریق حامل‌های بار به دیود کمتر شده و یک میدان داخلی در لایه نورگسیل ایجاد می‌شود و ولتاژ کاری دیود افزایش پیدا می‌کند. نتیجه اینکه که ساختار شیمیایی رنگدانه‌ها که به عنوان لایه نشری در تهیه دیودها استفاده می‌شوند بر روی مشخصات روشنایی دیودها اثرگذار است.



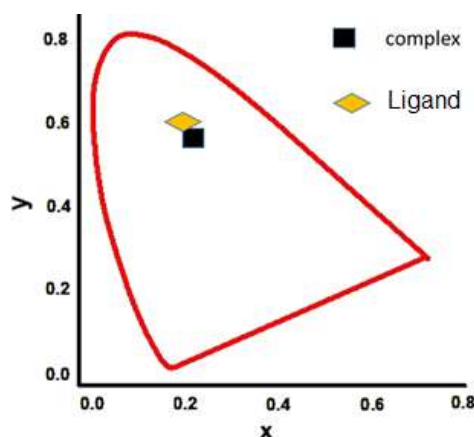
شکل ۱۴- روشنایی-جریان دیودهای ساخته شده

در شکل ۱۵ نمودار بازدهی برحسب ولتاژ نشان داده شده است، کمپلکس فلزی شدیداً بر روی بازده نوری اثر دارد. در کمپلکس تعادل بین الکترون و حفره داخل قطعه بیشتر می‌شود، با این حال در لیگاند احتمال باز ترکیب الکترون و حفره داخل قطعه کمتر می‌شود، در دیود ساخته شده از لیگاند چون تحرک حفره‌ها بیشتر از الکترون‌ها می‌باشد تعداد الکترون و حفره‌هایی که در اطراف کاتد باز ترکیب می‌شوند افزایش می‌یابد و آنها هم به صورت گسیل فوتونی واهلش پیدا می‌کنند و بازدهی نوری قطعه کم می‌شود. با توجه به نمودار می‌توان دریافت بطور مثال در ولتاژ ۶ ولت، دیود حاصل از کمپلکس بازده بالاتری از دیود حاصل از لیگاند دارد.



شکل ۱۵- بازدهی جریان- ولتاژ دیودهای ساخته شده

شکل ۱۶ مختصات رنگی برای قطعات ساخته شده را نشان می‌دهد. کمپلکس و لیگاند به ترتیب دارای مختصات (۰/۲۳ و ۰/۵۵) و (۰/۶۱ و ۰/۲۱) هستند. تفاوت کمپلکس و لیگاند تنها در خلوص نور ساطع شده است.



شکل ۱۶- مختصات رنگی دیویدهای ساخته شده

۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقی یک کمپلکس جدید از قلع (IV) سنتز و به وسیله روش‌های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. ساختار کریستالی این کمپلکس نیز به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین گردید. رفتار حرارتی کمپلکس تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص جذبی و فتولومینسانسی نشان داد که از کمپلکس تهیه شده می‌توان به عنوان پیش ماده در ساخت دیویدهای نورگسیل آلی استفاده کرد. در ادامه دیود نورگسیل آلی (OLED) چندلایه با استفاده از این کمپلکس و لیگاند آزاد ساخته شد. دیود ساخته شده از کمپلکس فلزی نسبت به لیگاند، بازدهی و چگالی جریان بالاتری را نشان داد. همچنین با اضافه شدن فلز به لیگاند طیف الکترومینسانس به اندازه ۲۶ نانومتر جابه‌جایی به سمت قرمز (طول موج بلندتر) نشان داد. نتایج کار نشان می‌دهد که افزودن لیگاند به فلز و تشکیل کمپلکس نقش مهمی در تنظیم رنگ دارد.

۵- اطلاعات تکمیلی

اطلاعات تکمیلی مربوط به مشخصه‌یابی کمپلکس سنتز شده، به صورت مجزا در سایت مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی ارائه گردیده است. کمپلکس با شماره ۱۸۴۸۸۰۹ در مرکز داده‌های بلوری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. داده‌های ساختاری برای این کمپلکس در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترس می‌باشد.

۶- تقدیر و تشکر

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

۵- مراجع

- [1] Darzinezhad, K., Amini, M. M., Mohajerani, E., Fathollahi, M.R., Janghour, M., Notash, B., Rostami, A. (2021). Architecture of New Rare Earth Metal Complexes as Precursors for the Fabrication of a New Class of OLEDs with Blue Shift Fluorescence. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 647(5), 456-462.
- [2] Singh, D., Nishal, V., Bhagwan, S., Saini, R. K., Singh, I. (2018). Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline - A review. *Materials & Design*, 156, 215-228.
- [3] Wang, T.T., Zeng, G.C., Zeng, H.P., Liu, P.-Y., Wang, R.X., Zhang, Z.J., Xiong, Y.L. (2009). Synthesis of light-emitting materials bis-[2'-2''-(9H-fluorene-2-yl)-vinyl-8-hydroxyquinoline] zinc(II) and bis-[2'-4''-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)styryl-8-hydroxyquinoline] zinc(II). *Tetrahedron*, 65(32), 6325-6329.
- [4] Yang, X., Xu, X., Zhou, G. (2015). Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(5), 913-944.
- [5] Miao, Y., Tao, P., Wang, K., Li, H., Zhao, B., Gao, L., Wang, H., Xu, B., Zhao, Q. (2017). Highly Efficient Red and White Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency beyond 20% by Employing Pyridylimidazole-Based Metallophosphors. *ACS applied materials & interfaces*, 9(43), 37873-37882.
- [6] Shen, Z., Burrows, P. E., Bulović, V., Forrest, S. R., Thompson, M. E. (1997). Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices. *Science*, 276(5321), 2009-2011.
- [7] D'Andrade, B. W., Forrest, S. R. (2004). White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. *Advanced Materials*, 16(18), 1585-1595.
- [8] Darzinezhad, K., Amini, M. M., Janghour, M., Mohajerani, E., Fathollahi, M.-R., Jamshidi, Z., Janiak, C. (2020). 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. *Inorganic Chemistry*, 59(23), 17028-17037.
- [9] Kim, S., Lee, J. I., Yang, J., Shin, I.S., Earmme, T., Kang, M. S. (2020). A Guide for Realizing Efficient Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells in a Single Active Layer Device Structure. *ChemElectroChem*, 7(1), 260-265.
- [10] Meier, S. B., Tordera, D., Pertegás, A., Roldán-Carmona, C., Ortí, E., Bolink, H. J. (2014). Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*, 17(5), 217-223.
- [11] Matsuki, K., Pu, J., Takenobu, T. (2020). Recent Progress on Light-Emitting Electrochemical Cells with Nonpolymeric Materials. *Advanced Functional Materials*, 30(33), 1908641.
- [12] Kwon, D.K., Myoung, J.M. (2020). Ion gel-based flexible electrochemiluminescence full-color display with improved sky-blue emission using a mixed-metal chelate system. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122347.

- [13] Meng, X., Wang, P., Bai, R., He, L. (2020). Blue-green-emitting cationic iridium complexes with oxadiazole-type counter-anions and their use for highly efficient solution-processed organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(18), 6236-6244.
- [14] Hamada, Y., Sano, T., Shibata, K., Kazuhiko Kuroki, K. K. (1995). Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(7A), L824.
- [15] Zeng, W. F., Chen, Y. S., Chiang, M. Y., Chern, S. S., Cheng, C. P. (2002). Preparation and structures of complexes of titanium(IV) and 8-hydroxyquinoline: $TiQ_2(OPri)_2$ and $[TiQ_2(\mu-O)]_4 \cdot 6H_2O$. *Polyhedron*, 21(11), 1081-1087.
- [16] Qin, Y., Pagba, C., Piotrowiak, P., Jäkle, F. (2004). Luminescent Organoboron Quinolate Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 126(22), 7015-7018.
- [17] Brinkmann, M., Fite, B., Pratontep, S., Chaumont, C. (2004). Structure and Spectroscopic Properties of the Crystalline Structures Containing Meridional and Facial Isomers of Tris(8-hydroxyquinoline) Gallium(III). *Chemistry of Materials*, 16(23), 4627-4633.
- [18] Burrows, P. E., Sapochak, L. S., McCarty, D. M., Forrest, S. R., Thompson, M. E. (1994). Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 64(20), 2718-2720.
- [19] Burrows, P. E., Shen, Z., Bulovic, V., McCarty, D. M., Forrest, S. R., Cronin, J. A., Thompson, M. E. (1996). Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 79(10), 7991-8006.
- [20] Sapochak, L. S., Benincasa, F. E., Schofield, R. S., Baker, J. L., Riccio, K. K. C., Fogarty, D., Kohlmann, H., Ferris, K. F., Burrows, P. E. (2002). Electroluminescent Zinc(II) Bis(8-hydroxyquinoline): Structural Effects on Electronic States and Device Performance. *Journal of the American Chemical Society*, 124(21), 6119-6125.
- [21] Shavaleev, N. M., Adams, H., Best, J., Edge, R., Navaratnam, S., Weinstein, J. A. (2006). Deep-Red Luminescence and Efficient Singlet Oxygen Generation by Cyclometalated Platinum(II) Complexes with 8-Hydroxyquinolines and Quinoline-8-thiol. *Inorganic Chemistry*, 45(23), 9410-9415.
- [22] Kolb, A., Bissinger, P., Schmidbauer, H. (1993). Synthesis of arylbis[(triorganophosphine)gold(I)]oxonium tetrafluoroborates $[RO(AuPR'_3)_2]^+BF_4^-$. Crystal structure of (8-quinolinyl)bis[(triphenylphosphine)gold(I)]oxonium tetrafluoroborate. *Inorganic Chemistry*, 32(23), 5132-5135.
- [23] Fazaeli, Y., Amini, M. M., Najafi, E., Mohajerani, E., Janghouri, M., Jalilian, A., Ng, S. W. (2012). Synthesis and Characterization of 8-hydroxyquinoline Complexes of Tin(IV) and Their Application in Organic Light Emitting Diode. *Journal of Fluorescence*, 22(5), 1263-1270.

- [24] Najafi, E., Amini, M. M., Khavasi, H. R., Ng, S. W. (2014). The effect of substituents of the 1,10-phenanthroline ligand on the nature of diorgnotin(IV) complexes formation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 749, 370-378.
- [25] Hodaie, M., Sadjadi, M. S., Amini, M. M., Najafi, E., Ng, S. W. (2016). Sonochemical Synthesis of a Nanocrystalline Tin(IV) Complex based on a Bulky Anthracene Carboxylate Ligand: Spectroscopic and Photophysical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26(3), 500-511.
- [26] Najafi, E., Kheirkhahi, M., Amini, M. M., Ng, S. W. (2013). Preparation of SnO₂ Nanoparticles from a New Tin(IV) Complex: Spectroscopic and Photoluminescence Studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(4), 1015-1022.
- [27] Najafi, E., Amini, M. M., Janghour, M., Mohajerani, E., Ng, S. W. (2014). Effects of the π -conjugation length of bipyridyl ligand on the photophysical properties of binuclear organotin(IV) complexes: Synthesis and characterization of dimethyltin(IV) complexes with bipyridyl. *Inorganica Chimica Acta*, 415, 52-60.
- [28] Najafi, E., Amini, M. M., Mohajerani, E., Janghour, M., Razavi, H., Khavasi, H. (2013). Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer. *Inorganica Chimica Acta*, 399, 119-125.
- [29] Janghour, M., Mohajerani, E., Amini, M. M., Najafi, E., Hosseini, H. (2013). Yellow-Orange Electroluminescence of Novel Tin Complexes. *Journal of Electronic Materials*, 42(10), 2915-2925.
- [30] Janghour, M., Mohajerani, E., Amini, M. M., Najafi, E. (2014). Red organic light emitting device based on TPP and a new host material. *Applied Physics A*, 114(2), 445-451.
- [31] Helfrich, W., Schneider, W. G. (1965). Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Physical Review Letters*, 14(7), 229-231.
- [32] Helfrich, W., Schneider, W. G. (1966). Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 44(8), 2902-2909.
- [33] Werner, T. C., Hercules, D. M. (1969). Fluorescence of 9-anthracenic acid and its esters. Environmental effects on excited-state behavior. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(6), 2005-2011.
- [34] Momiji, I., Yoza, C., Matsui, K. (2000). Fluorescence Spectra of 9-Anthracenecarboxylic Acid in Heterogeneous Environments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(7), 1552-1555.
- [35] Satoshi, S., Tsuneo, F., Nobuyuki, Y., Shigeru, K., Toshiko, I. (1978). Absorption and Fluorescence Spectra of Anthracenecarboxylic Acids. I. 9-Anthracenic Acid and Formation of Excimer. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(9), 2460-2466.
- [36] Bazilevskaya, N., Cherkasov, A. (1965). Excited Dimers of Anthracene Derivatives. I. *Optics and Spectroscopy*, 18, 30.
- [37] Ghoneim, N., Scherrer, D., Suppan, P. (1993). Dual luminescence, structure and excimers of 9-anthracenic carboxylic acid. *Journal of Luminescence*, 55(5), 271-275.

- [38] Frömmel, J., Wolff, T. (1998). Influence of Ionene Polyelectrolytes on Rheology and Photorheology of Aqueous Micellar Cetyltrimethylammonium Bromide Containing 9-Anthracene Carboxylic Acid. *Journal of Colloid And Interface Science*, 201(1), 86-92.
- [39] Cohen, M. D., Ludmer, Z., Yakhot, V. (1975). The fluorescence properties of crystalline anthracenes and their dependence on the crystal structures. *physica status solidi (b)*, 67(1), 51-61.
- [40] Chen, C.L., Lin, M.-H., Hong, J.L. (2005). Hydrogen-bond interactions and photoluminescence properties of the miscible blends of 9-anthracenecarboxylic acid and polycyanate crosslinked resin. *Synthetic Metals*, 148(1), 61-64.
- [41] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915.
- [42] Knox, J. E., Halls, M. D., Hrachian, H. P., Bernhard Schlegel, H. (2006). Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(12), 1371-1377.
- [43] Brinkmann, M., Gadret, G., Muccini, M., Taliani, C., Masciocchi, N., Sironi, A. (2000). Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *Journal of the American Chemical Society*, 122(21), 5147-5157.
- [44] Perrin, D., Armanego, W. (1980). Purification of Laboratory Chemicals, 2nd edn., Pergoman. *New York*.
- [45] Sheldrick, G. (1997). Program for crystal structure solution and refinement. *SHELXS-97 and SHELXL-97*.
- [46] 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. (2008). Zinc(ii) coordination architectures with two bulky anthracene-based carboxylic ligands: crystal structures and luminescent properties. *CrystEngComm*, 10(6), 681-692.

