



锰(II)配合物发光材料与器件研究进展

吴 越^{1,2} 杨 明¹ 王金云¹ 陈忠宁^{*,1}

(¹ 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室,
中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室), 福州 350002)

(² 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 发光材料在照明和显示等领域应用广阔, 寻求环境兼容、低成本和高效率的发光新材料意义深远。磷光锰(II)配合物以其出色的发光效率、低成本和低毒性而备受关注。锰(II)配合物的磷光发射产生于自旋禁阻的 $d-d$ 跃迁, 其发光特性主要取决于配体场的类型与强度。锰(II)配位场对外界刺激相当敏感, 易于发生变化, 并直接影响其光物理性质, 由此可实现发光颜色的可逆转换与调控。结合本课题组对磷光锰(II)配合物的设计及其光致发光和电致发光性能的研究工作, 本文综述了近年来卤化锰(II)配合物发光材料和各种具有刺激响应发光变色效应的锰(II)配合物及其在电致发光器件中的应用研究进展, 并展望其发展前景及面临的挑战。

关键词: 锰配合物; 磷光性质; 发光变色; 电致发光

中图分类号: O614.71^{·1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)06-1001-13

DOI: 10.11862/CJIC.2020.142

Recent Process of Luminescent Materials and Devices Based on Manganese(II) Complexes

WU Yue^{1,2} YANG Ming¹ WANG Jin-Yun¹ CHEN Zhong-Ning^{*,1}

(¹ Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for
Optoelectronic Information of China, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Luminescent materials have been widely applied in the fields of lighting and display. It is significant to develop new luminescent materials with environmental compatibility, low cost and high efficiency. Phosphorescent manganese (II) complexes have attracted much attention due to their excellent luminescent efficiency, low cost and low toxicity. The phosphorescence of manganese (II) complexes originates from spin forbidden $d-d$ transition and is mainly dependent on the type and strength of ligand field. Since the ligand field of manganese (II) is sensitive to external stimuli and easy to change, which directly affects its photophysical properties, thus enabling the reversible conversion and regulation of luminous colors. Based on the research work in our group on the design of phosphorescent manganese (II) complexes and their photoluminescence and electroluminescence properties, this article is aimed to review the recent progress of manganese (II) halide complexes and various manganese (II) complexes with stimulus-responsive luminescence and their applications in electroluminescent devices. The future development prospect and challenges in this field are prospected.

Keywords: manganese complex; phosphorescence; responsive luminescence; electroluminescence

收稿日期: 2020-03-03。收修改稿日期: 2020-04-20。

国家自然科学基金(No.21531008, 21801242)资助项目。

*通信联系人。E-mail: czn@fjirsm.ac.cn

0 引言

发光材料在能源^[1]、传感^[2]和显示^[3]等领域具有极其重要的应用价值。鉴于稀土离子展现 $f-f$ 跃迁窄谱带和高色纯度发光, 稀土化合物及掺杂体在光致发光领域得到了广泛应用, 但稀土材料目前仍然难于为我们提供高效率的电致发光。另一方面, Ir(III) ^[4]、 Pt(II) ^[5]、 Ag(I) ^[6]和 Au(I) ^[7]等贵金属发光材料展现较高的发光效率, 特别是环金属化 Ir(III) 配合物以其高效率发光及出色的稳定性等优点在照明和显示领域得到了商业应用。然而, 这些贵金属地壳丰度极低且储量有限且生产成本昂贵, 越来越难于满足全球照明和显示等产业领域巨大的市场发展需求。近年来, 科学家们已经提出了解决此问题的两种方案。一是设计合成热活化延迟荧光有机材料, 可以实现三重激发态到单重激发态间的反系间窜越并充分利用单重态和三重态激子, 实现高效发光^[8-9]; 二是开发廉价金属配合物发光材料。近年来, 大量研究表明某些 Cu(I) ^[10-12]和 Pb(II) ^[13]配合物展现了出色的发光性能, 然而 Cu(I) 配合物光热稳定性较差, Pb(II) 配合物毒性极大。因此, 寻找具有低廉成本、高效发光、高稳定性而且低毒的替代品显得尤为重要。

与磷光贵金属化合物以及 Cu(I) 和 Pb(II) 等发光材料相比较, Mn(II) 化合物具有廉价、高效发光、高热稳定性以及低毒等优势, 有望成为传统发光材料的替代品, 因此近年来引起了人们浓厚的研究兴趣。 Mn^{2+} 具有 5 个单电子, 分别占据 5 个 $3d$ 轨道, 属于 $3d^5$ 电子结构。分析 Tanabe-Sugano 图可以确定 Mn(II) 配合物的宽发射峰来源于自旋轨道禁阻的 $d-d$ 跃迁(${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$), 其发光特性主要取决于配体及其配位晶体场。由于 Mn(II) 配合物主要呈现四配位和六配

位, 其配位场主要为四面体场和八面体场, 通常情况下, 八面体的场强度要大于四面体场强, 具有较大的场分裂能, 使其激发态能量较低。通常八面体场 Mn(II) 配合物发射橙光^[14]或红光^[15-17], 而四面体场 Mn(II) 配合物发射绿光^[18-20]。若与特定的有机配体配位, Mn(II) 也可呈现三配位、五配位、七配位甚至八配位, 配位数的多样化也可导致发光性质的多样化, 从而可通过改变配体来调控发光颜色。

基于国内外学者近年来对发光 Mn(II) 配合物的研究成果, 本文将对 Mn(II) 配合物的磷光性质及其材料与器件的研究进展进行综述, 并展望其发展前景。

1 无机-有机杂化 Mn(II) 发光材料

1.1 Mn^{2+} 掺杂的发光化合物

在无机固体材料中掺杂一定比例的 Mn^{2+} 是提高发光效率并实现色度调控的一种重要的方法。Feng 等^[21]设计并合成了核壳纳米簇 Mn@CdS@InS , 通过改变 Mn^{2+} 与金属离子的比例得到具有不同发光强度的结构, 证实了 Mn^{2+} 离子的引入对于核壳纳米簇发光增强有很大影响。Luo 等^[22]报道了一例铅卤化物 $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{Pb}_5\text{Cl}_{14}$, 室温下发光微弱。但在结构中引入 Mn^{2+} 取代部分 Pb^{2+} 离子后得到杂核金属卤化物 $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{Pb}_4\text{MnCl}_{14}$, 其发光量子产率可以提高到 32%。掺杂 Mn^{2+} 不仅可以增加发光强度, 还可以实现调控发光材料的发射波长。Yan 等^[23]通过离子交换的方式将 Mn^{2+} (客体离子)引入到 MOF 材料中, 得到具有主客体结构的 $\text{Mn}^{2+}@\text{AMOF-1}$ 材料, 随着客体离子 Mn^{2+} 比例的增加, $\text{Mn}^{2+}@\text{AMOF-1}$ 材料的发射波长发生明显变化 (图 1a), (AMOF-1 发射波长为 410

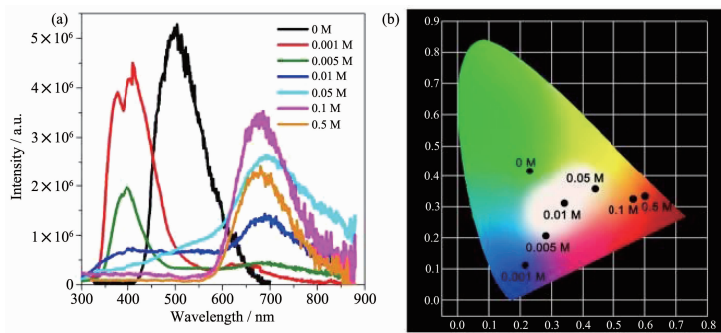


图 1 (a) 激发波长为 250 nm 时, 不同 Mn^{2+} 掺杂浓度下, $\text{Mn}^{2+}@\text{AMOF-1}$ 的超长磷光(LLP)光谱图;
(b) 与发射相应的 CIE 色坐标图^[23]

Fig.1 (a) Long-lasting phosphorescence (LLP) emission spectra of $\text{Mn}^{2+}@\text{AMOF-1}$ with different Mn^{2+} concentrations under irradiation at 250 nm and corresponding (b) CIE chromaticity diagram^[23]

nm, Mn^{2+} 在 650 nm 产生新的发射峰) 其发光颜色可以从绿色到蓝色、紫色、白色、黄色、橙色, 然后到红色的全色段变化(图 1b)。 Mn^{2+} 影响主客体体系中电荷转移及轨道能量分布, 从而提高了 AMOF-1 材料的室温超长磷光寿命。鉴于 Mn^{2+} 掺杂的发光材料可以调控发光颜色, 可以将其应用到白光电致发光器件(white light-emitting diodes, WLEDs)的制备中。近年来, WLEDs 器件的研究愈加广泛^[24]。然而, 目前 Mn^{2+} 掺杂的金属离子发光化合物大多数都含有 Cd(II)和 Pb(II)等对人体有害的重金属离子, 从长远发展来讲, 环境友好型的廉价金属发光材料具有更重要的应用价值^[25], 更加能够引起研究兴趣。

1.2 有机-无机杂化卤化锰(II)配合物

Mn^{2+} 掺杂类发光材料, 虽然在一定程度上可以达到增强发光的效果, 但是掺杂比例过高或过低都会严重影响发光强度, 难于把握一定的尺度。具有一定组成比例的有机-无机杂化卤化锰(II)配合物通常具有较强的发光效率, 在光致发光^[26]、电致发光^[18]、力致发光^[27-28]和铁电性质^[15-17, 19]等领域占据重要席位。

有机-无机杂化卤化锰(II)配合物通常设计简单、易于合成且具有很好的稳定性。Xiong 等报道了一系列具有钙钛矿构型的 AMnX_3 (A 为有机阳离子, X 为卤素离子) 配合物 (Pyrrolidinium) MnBr_3 (**1**)、(Pyrrolidinium) MnCl_3 (**2**) 和 (3-Pyrrolinium) MnCl_3 (**3**)^[15-17]。这些配合物的 Mn^{2+} 都属于六配位的八面体构型, 具有高效率的红光发射及出色的铁电性质。配合物 **1**、**2** 和 **3** 最大发射峰分别在 635、640 和 640 nm, 发光寿命分别为 333.6、515 和 157 μs , 发光机理归属于 $d-d$ 电子跃迁 ($t_{2g}^3(e_g)^2 \rightarrow (t_{2g})^4(e_g)^1$)。它们在室温下拥有很强的红发发射, 发光量子产率分别为 28.2%、53.6% 和 28.5%。这一系列 AMnX_3 配合物是非常好的发光铁电材料, 图 2、3 和 4 分别显示了配合物 **1**、**2** 和 **3** 的结构以及发光性能。

Huang 等^[26]设计合成了 2 种相似有机阳离子 *N*-丁基-*N*-甲基吡咯烷鎓 [$[\text{P14}]^+$] 和 *N*-丁基-*N*-甲基哌啶 [$[\text{PP14}]^+$] 的 Mn^{2+} 配合物(图 5a), 具有典型的绿光发射(图 5b)。结构相似的 2 个 Mn(II)配合物发光量子产率却差别较大(图 5c), 主要因为配合物 $[(\text{P14})^+]_2[\text{MnBr}_4]^{2-}$

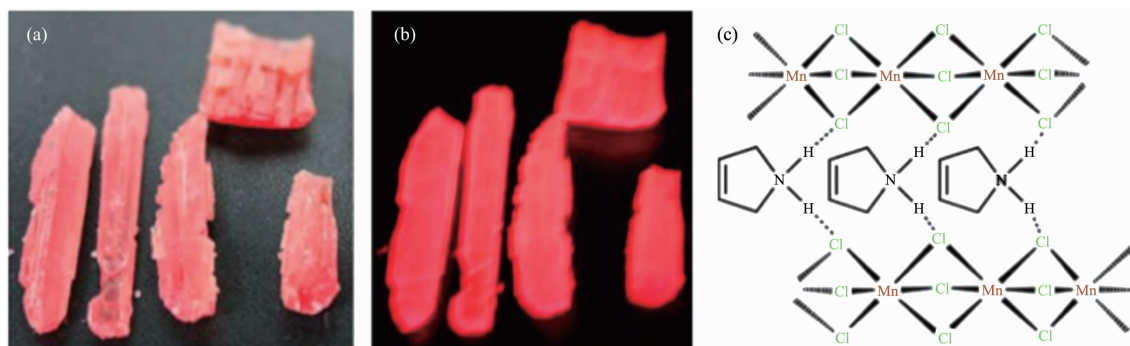


图 2 (a) 在可见光下, 配合物 **1** 的颜色; (b) 紫外灯照射下, 配合物 **1** 的发光颜色; (c) 配合物 **1** 的结构示意图^[15]

Fig.2 (a) Picture of crystals of compound **1** under ambient light; (b) Images of compound **1** under UV light; (c) Structural diagram of compound **1**^[15]

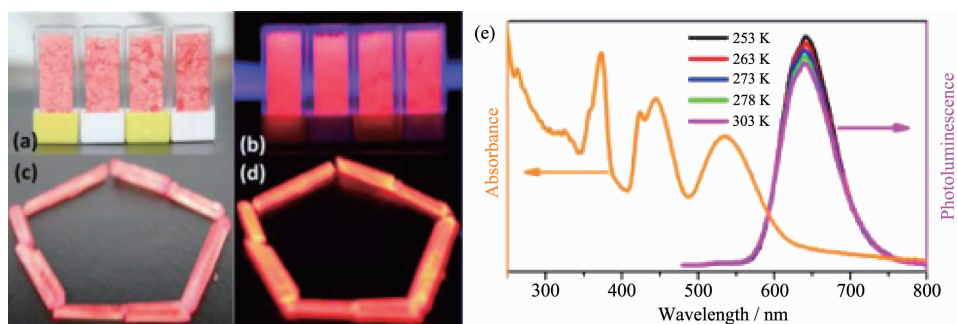


图 3 (a, c) 可见光下配合物 **2** 的颜色; (b, d) 紫外光照射下, 配合物 **2** 的发光情况; (e) 配合物 **2** 的室温吸收光谱与变温发射光谱^[16]

Fig.3 (a, c) Crystals of **2** under ambient light; (b, d) Crystals of **2** under UV light; (e) Absorption spectrum at ambient temperature and emission spectra of **2** at different temperatures^[16]

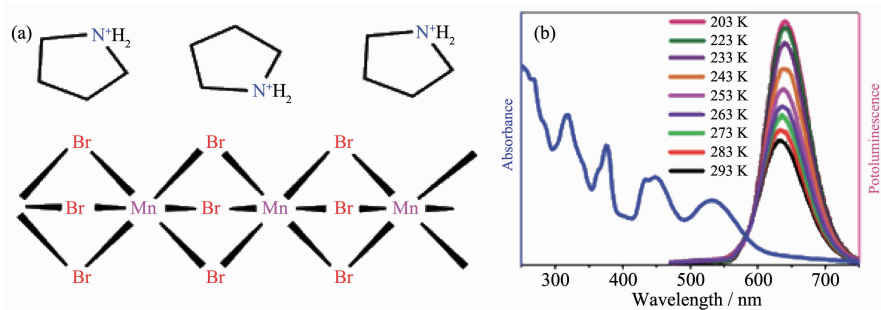


图 4 (a) 配合物 **3** 的分子结构; (b) 配合物 **3** 的室温吸收光谱与不同温度下的发射光谱^[17]

Fig.4 (a) Structural diagram of compound **3**; (b) Absorption spectrum at ambient temperature and emission spectra of **3** at various temperatures^[17]

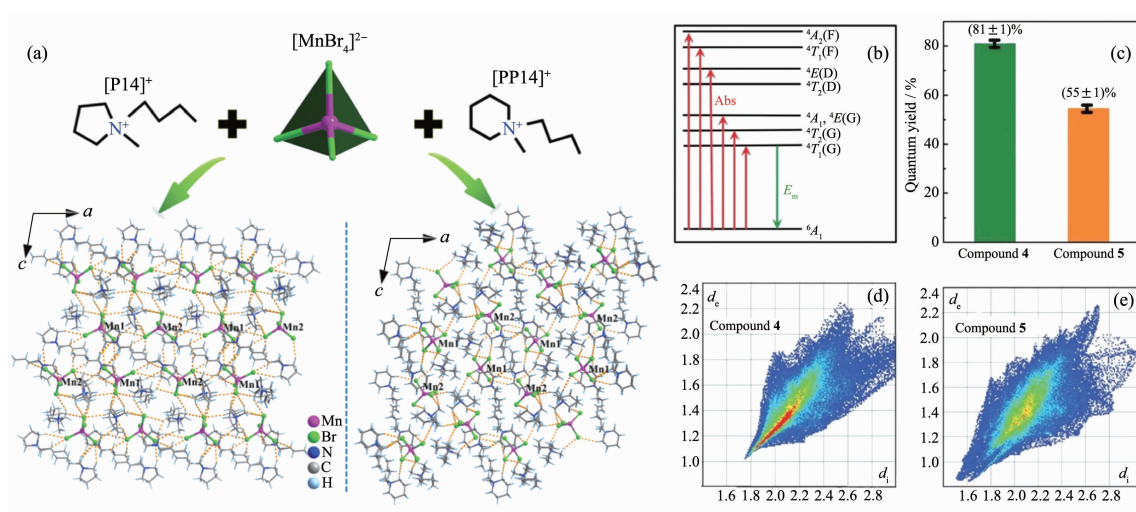


图 5 (a) 配合物 **4** 和 **5** 的结构组成及各自的 3D 结构堆积图; (b) 四面体构型的 Mn(II) 配合物电子吸收、跃迁以及发射过程示意图; (c) 配合物 **4** 和 **5** 的量子产率; (d) 配合物 **4** 的二维指印图; (e) 配合物 **5** 的二维指印图, 颜色越深, 表示氢键相互作用越强^[26]

Fig.5 (a) 3D packing diagrams for **4** (left) and **5** (right) with anions $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ and organic cations in **4** and **5**, respectively; (b) Diagram of the energy adsorption, migration, and emission processes of the tetrahedral Mn(II) complexes; (c) Phosphorescence quantum yields for **4** and **5**; (d) 2D fingerprint plots of compound **4**; (e) 2D fingerprint plots of compound **5**; More intense color, the stronger H-bonding interaction^[26]

(**4**)比 $[(\text{PP14})^+]_2[\text{MnBr}_4]^{2-}$ (**5**)具有更强的 $\text{Br}\cdots\text{H}$ 氢键作用(如图 5d 所示),降低了非辐射跃迁能量的损失。这也能够说明稳定的分子结构(刚性分子)有助于提高发光材料的量子产率。

通过调控有机-无机杂化 Mn(II)配合物中的有机阳离子或卤素原子,从而改变 Mn(II)离子的配位环境实现发光性质的多样化。改变有机阳离子与卤化锰的反应配比可以得到不同构型的配合物,吡啶基有机阳离子与溴化 Mn(II)按不同配比得到 2 个不同构型的配合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{MnBr}_4$ (四面体配位场)和 $\text{C}_5\text{H}_6\text{NMnBr}_3$ (八面体配位场)^[29],分别发射绿光和红光。保持有机阳离子不变,改变卤素原子(氯、溴和

碘)种类,同样可以获得具有多种构型的 Mn(II)配合物^[30],相应的光物理性质也会有很大差别。

理论与实验研究表明,Mn(II)配合物的发光产生于自旋轨道禁阻的 $d-d$ 跃迁(${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$),其发光性质取决于晶体场的类型与强度,其中四面体场主要发射绿光,而八面体场主要发射橙光或红光。然而,在少数情况下,四面体晶体场的配合物也会发射红光。Zhang 等^[31]报道配合物(*N*-methylpiperidinium) MnCl_4 (**6**)和(*N*-methylpyrrolidinium) MnCl_4 (**7**)(图 6a 和 6b)都是四面体配位构型,但室温下分别发射绿光和红光(图 6c 和 6d)。Mn(II)四面体构型呈现红光发射属于反常现象,需要更多实验和理论计算研究以澄清

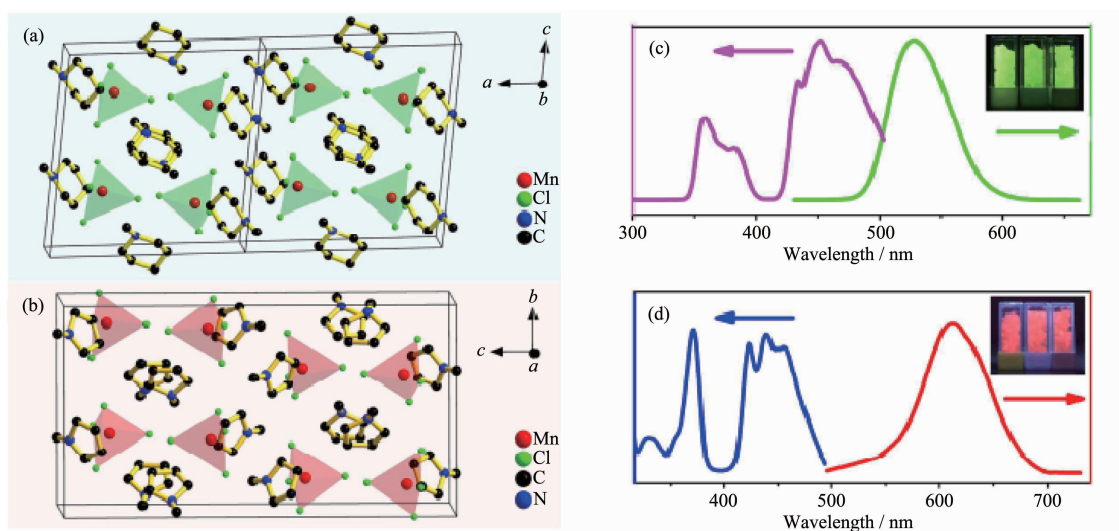


图6 配合物 **6** (a) 和 **7** (b) 的三维结构堆积图; 配合物 **6** (c) 和 **7** (d) 激发发射光谱以及紫外光照射下对应配合物的发光颜色图片^[31]

Fig.6 Packing diagram structures of **6** (a) and **7** (b), all hydrogen atoms are omitted for clarity; Excitation and emission spectra of **6** (c) and **7** (d) and the powder pictures under UV light^[31]

其发光机理。

1.3 氮、氧配体 Mn(II) 螯合物

Mn^{2+} 离子对氧、氮原子有很强的亲和力, 由于具有较强的配位能力, 氮、磷氧类配体可以螯合 Mn^{2+} 得到稳定的 Mn(II) 配合物^[32-35]。螯合物对光热稳定性好, 发光效率高, 因为多数螯合物的刚性较大, 有利于减少非辐射跃迁能, 增强发光效率。Zheng 等^[20]以 DPEPO 为配体合成了一系列含有氯、溴和碘的电中性四面体 Mn(II) 配合物 $[\text{MnX}_2(\text{DPEPO})]$ {DPEPO=双[2-(二苯基磷基)苯基]醚氧化物, $\text{X}=\text{Cl}$ (**8**), Br (**9**) 和 I (**10**)}。其最大发射峰在 505~530 nm 之间(图 7a), 3 个配合物都具有较高的量子产率, 其中 $[\text{MnBr}_2(\text{DPEPO})]$ 具有最高量子产率(70%)。DPEPO 配体很好地起到螯合稳定作用, 减少分子热振动, 降低了非辐射能损失。除此之外, 配体还具有“天线”功能, DPEPO 配体的三重态能量高于 Mn^{2+} (图 7b), 吸收紫外光之后将能量传递给 Mn^{2+} , 通过 $d-d$ 跃迁 (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) 产生高亮的绿光发射。

不同的螯合配体对 Mn(II) 的配位环境以及配位数的影响很大, 甚至同一配体由于配位形式的多样化产生了不同构型的 Mn(II) 配合物^[38]。有机-无机杂化 Mn(II) 配合物发光主要是 Mn^{2+} 离子 $d-d$ 跃迁产生的, 产生单一的宽发射峰; 而有机螯合配体与 Mn(II) 形成的配合物可以产生电荷转移跃迁。如图 8a 所示, Bushuev 等^[39]合成具有四齿氮配体的六配位 Mn

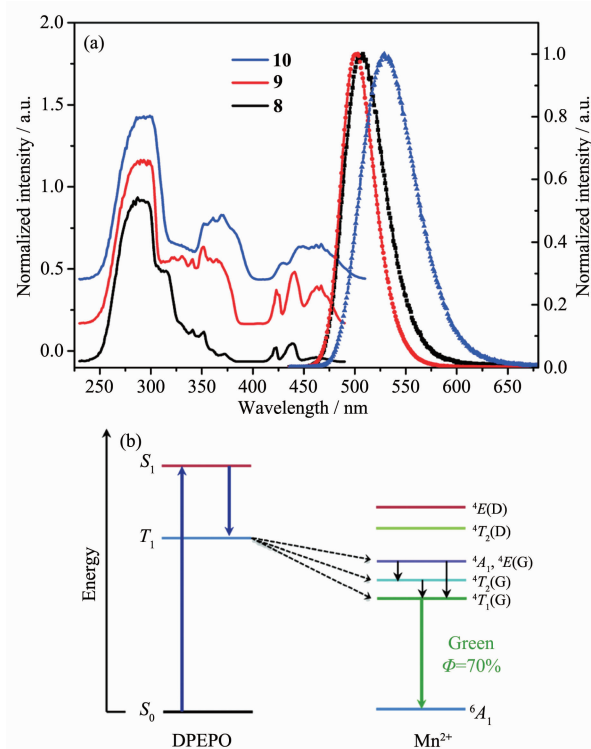


图7 (a) 室温下配合物 **8~10** 固体激发(左)以及发射光谱(右) (303 nm 激发); (b) Mn(II) 配合物的能量吸收、电子跃迁及发射过程示意图^[20]

Fig.7 (a) Solid-state excitation spectra (left) and emission spectra (right) under irradiation at 303 nm for compounds **8~10** measured at 298 K; (b) Schematic diagram of the energy adsorption, migration and emission process of the Mn(II) complexes^[20]

(II)配合物 $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\text{L}=4-(3,5\text{-二苯基-}1\text{H-吡唑-}1\text{-基})\text{-}6\text{-(哌啶-1-基)嘧啶}$] (**11**)。不同的激发波长对应不同的发射峰,从 380、440 到 495 nm(图 8b)。380 和 440 nm 发射峰来源于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\pi^*$ 配体内的电子跃迁,位于 495 nm 处的发射峰寿命达到微秒级,这要归属于 $d-d$ 跃迁、金属到配体或卤素到配体的电荷转移跃迁。通常有机配体发射蓝光, Mn^{2+} 离子发射绿光或红光,因此通过调节激发波长有望得到白光材料。目前,在本研究组的研究工作中,发现了类似的配合物,配体发射的蓝光和金属离子发射的红光复合形成白光。此外, Mn(II) 配合物的配位数还有五配位^[40]和七配位^[41],例如冠醚类 Mn(II) 螯合物能够形成七配位的 Mn(II) 配合物,丰富了 Mn(II) 配合物的配位几何构型。

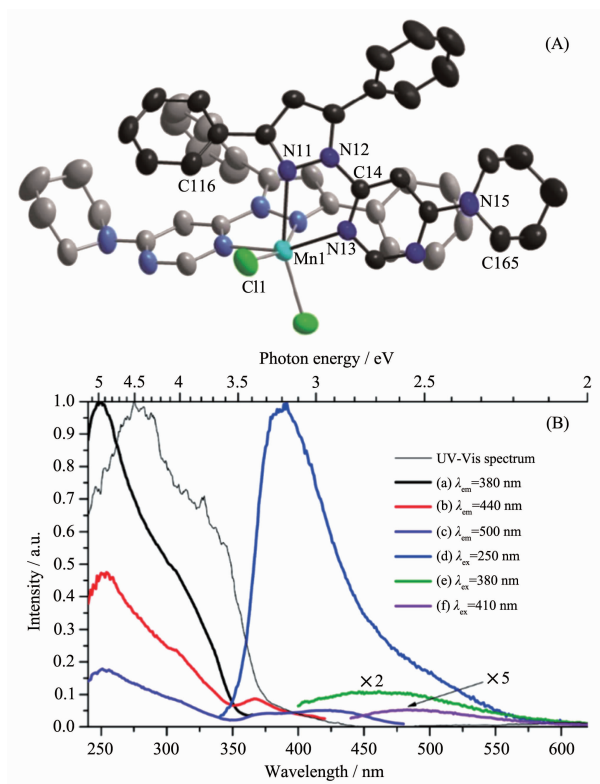


图 8 (A) 配合物 $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]$ 单晶结构的热椭球形式,为精简结构省去氢原子; (B) 300 K 温度下,配合物 **11** 的激发(a、b、c)、发射(d、e、f)以及紫外吸收光谱^[39]

Fig.8 (A) Single crystal structure of the six-coordinated $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2]$ with thermal ellipsoid plot, hydrogen atoms are omitted for clarity; (B) Normalized excitation, emission and UV-Vis spectra of polycrystalline **11** at 300 K: $\lambda_{\text{ex}}=250$ nm (a), 380 nm (b) and 410 nm (c); $\lambda_{\text{em}}=380$ nm (d), 440 nm (e) and 495 nm (f)^[39]

2 发光变色 Mn(II) 配合物

发光变色是指发光材料在机械力、温度、蒸汽等外界刺激下产生发光变化响应的一种现象。刺激发光变色材料在光传感器和防伪等领域具有重要应用价值。从前文叙述可知, Mn(II) 配合物的发光基于 $d-d$ 跃迁(${}^4\text{T}_1\rightarrow{}^6\text{A}_1$),在外界刺激作用(压力、蒸汽和温度)下, Mn(II) 的晶体场可能发生改变,并直接影响其光物理性质,可实现发光颜色的可逆转换与调控。配位构型多样化导致不同的光物理性质,相关材料在荧光传感领域具有较好的应用前景,引起了人们极大的研究兴趣。

某些 Mn(II) 配合物在外界压力的作用下,晶体结构发生微小的畸变^[36]或配位几何构型较大的转变^[37]都可能会引起发射波长移动。Nataf 等发现在外界压力不断增大过程中,有机-无机杂化四面体配合物 A_2MnX_4 ($\text{A}: [\text{CH}_3]_4\text{N}; \text{X}: \text{Cl}, \text{Br}$) 的发射波长发生明显的红移^[37]。对于配合物 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ 来说,当压力为 0.03、1.4 和 2.9 GPa 时,对应的发射波长分别为 520、530 和 550 nm。仔细检查发射光谱图发现,当压力为 2.9 GPa 时,在 650 nm 左右还出现了新的发射峰(图 9c)。对比不同压力下的粉末衍射图不难发现,配合物逐渐从晶态向无定型转变,而且伴随着新的衍射峰出现(图 9b)。发射光谱和粉末衍射实验证明配合物在高压下可能发生分解,实现四配位到六配位构型的转变。遗憾的是,目前不能通过 XRD 实验确定高压下配合物的组成及其晶体结构,因此这一结论有待于进一步证实。

近几年,本研究组在 Mn(II) 磷光变色领域取得了系列研究结果,利用双膦氧配体 $\text{Ph}_2(\text{O})\text{PXP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{X}=(\text{CH}_2)_n, n=1, 2, 3; \text{pyridyl}$) 设计合成了一系列具有四面体(四配位)、三角双锥(五配位)和八面体(六配位)几何构型的 Mn(II) 寡核配合物和配位聚合物,室温下固体呈现蓝绿、绿、黄、橙、红等颜色的磷光发射。发光颜色和能量取决于配体场(晶体场)类型和强度,且 Mn(II) 配位场对温度、有机蒸汽和机械力等外界刺激相当敏感,导致非常显著的热致磷光变色、蒸汽磷光变色和机械磷光变色等特殊的响应发光变色现象。这些研究结果丰富并推动了 Mn(II) 配合物光化学和光物理实验与理论的发展。

利用二齿膦氧配体 1,2-双(二苯基膦氧)乙烷(dppeO_2)与溴化锰(II)在不同的反应条件下得到四种构型各异的配合物 $[\text{MnBr}_2(\text{dppeO}_2)]_n$ (**12**)、 $[\text{MnBr}_2$

(dppeO₂)(DMF)]_n (**12a**)、[Mn(dppeO₂)₃][MnBr₄] (**13**)以及 Mn₂Br₄(dppeO₂)₂ (**14**)^[38]。图 10 显示了它们的发射光

谱、激发光谱和发光照片。其中 **12**、**12a** 和 **14** 是动力学产物，在质子溶剂作用下能够转化为更稳定的离

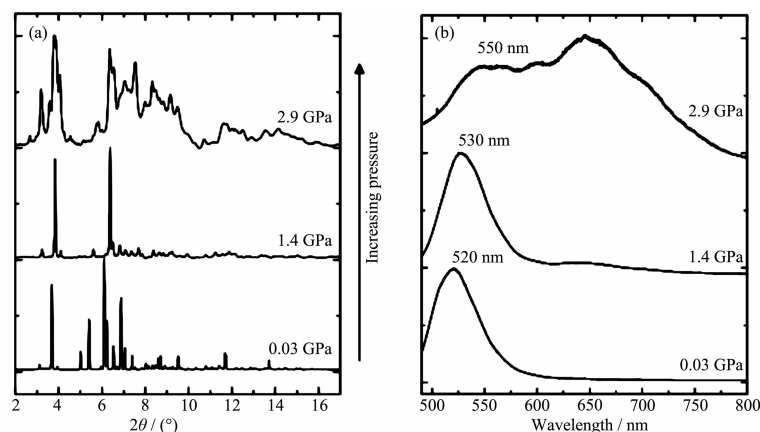


图 9 (a) 配合物[(CH₃)₄N]₂MnBr₄在不同压力下(0.03、1.4 和 2.9 GPa)的 PXRD 图;

(b) 配合物[(CH₃)₄N]₂MnBr₄在不同压力(0.03、1.4 和 2.9 GPa)下的发射光谱图^[37]

Fig.9 (a) PXRD patterns of complex [(CH₃)₄N]₂MnBr₄ under various pressures (0.03, 1.4 and 2.9 GPa); (b) Emission spectra of complex [(CH₃)₄N]₂MnBr₄ under various pressure (0.03, 1.4 and 2.9 GPa) at ambient temperatures^[37]

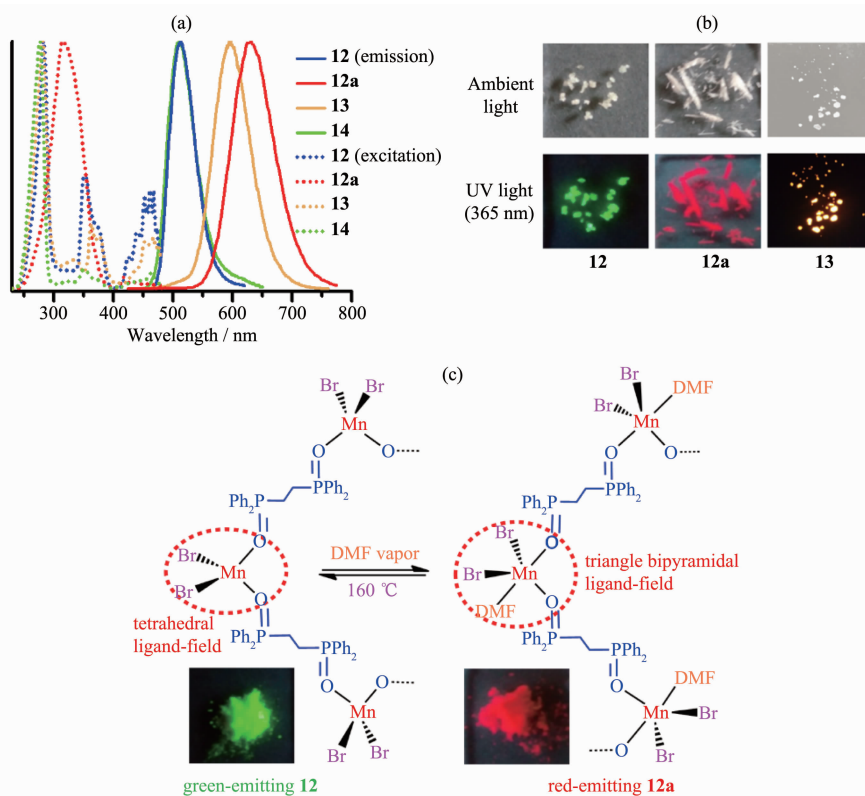


图 10 (a) 化合物 **12**、**12a**、**13** 和 **14** 在固态下的激发(点线)和发射(实线)光谱; (b) 化合物 **12**、**12a** 和 **13** 的晶体在可见光和 365 nm 紫外光照射下的照片; (c) 配合物 **12** 和 **12a** 相互转化的结构示意图及 365 nm 紫外光下的发光照片^[38]

Fig.10 (a) Excitation (dot line) and emission (solid line) spectra of **12**, **12a**, **13** and **14** in solid states; (b) Photographs of the crystals of **12**, **12a** and **13** upon irradiation at ambient and 365 nm light; (c) Reversible transformation between green complex **12** and red complex **12a** together with luminescent images of **12** and **12a** upon irradiation at 365 nm^[38]

子型热力学产物 **13**。dppeO₂ 在配合物 **12**、**12a** 和 **14** 中桥联 Mn(II) 原子, 而在 **13** 中与 Mn(II) 原子双齿螯合形成七元配位环。**12** 和 **12a** 为一维链状结构, Mn(II) 分别呈现四面体和三角双锥配位几何构型, 分别发射绿光(**12**)和红光(**12a**); 离子型化合物 **13** 是由八面体构型的阳离子 [Mn(dppeO₂)₃]²⁺ 和四面体构型的阴离子 [MnBr₄]²⁻ 组成, 呈现橙光发射; 化合物 **14** 是一个双核 Mn(II) 配合物, 呈现四面体构型, 发射绿光。X 射线粉末衍射实验研究发现, 动力学产物 **12** 和 **14** 在水蒸汽及甲醇、乙醇蒸汽下能够转变为更稳定的热力学产物 **13**, 导致绿光到橙光的转变。有趣的是, 配合物 **12** 在 DMF 蒸汽作用下转变为 **12a**, 发射波长从 510 nm 红移至 630 nm (图 10a), 发光颜色由绿色变为红色 (图 10b)。在高温加热条件下, 配合物 **12a** 又可逆地转化为 **12**。单晶结构显示, **12** 和 **12a**

的可逆转化经历了从四面体到三角双锥构型的相互转换 (图 10c), 配体场的改变是引起发光变化的根本原因。经历数次循环测试, 它们的发光强度无明显衰减, 是一种稳定的蒸汽发光变色传感材料。

与 dppeO₂ 相比, 1,3-双(二苯基膦氧)丙烷 (dpppO₂) 分子尺寸更长, 结构柔性更大, 通常只桥联配位而难于螯合配位 Mn(II) 原子。dpppO₂ 配体与 MnBr₂ 在不同的反应条件下得到 2 种构型的配合物 [Mn(dpppO₂)Br₂]_n (**15**) 和 [Mn₂(dpppO₂)₄Br₂][Br₂·4CH₃OH] (**16**)^[42]。配合物 **15** 呈现一维链状结构, Mn(II) 为四配位, 呈现四面体结构, 发射绿光; 配合物 **16** 是由 4 个 dpppO₂ 配体桥联 2 个 Mn(II) 原子形成的环状配合物, 拥有较大的分子空腔, 可以容纳几个甲醇分子。甲醇分子与该 Mn(II) 配位分子形成较强的 O-H···O 氢键作用。如图 11 所示, 化合物 **15** 暴露在甲醇蒸汽

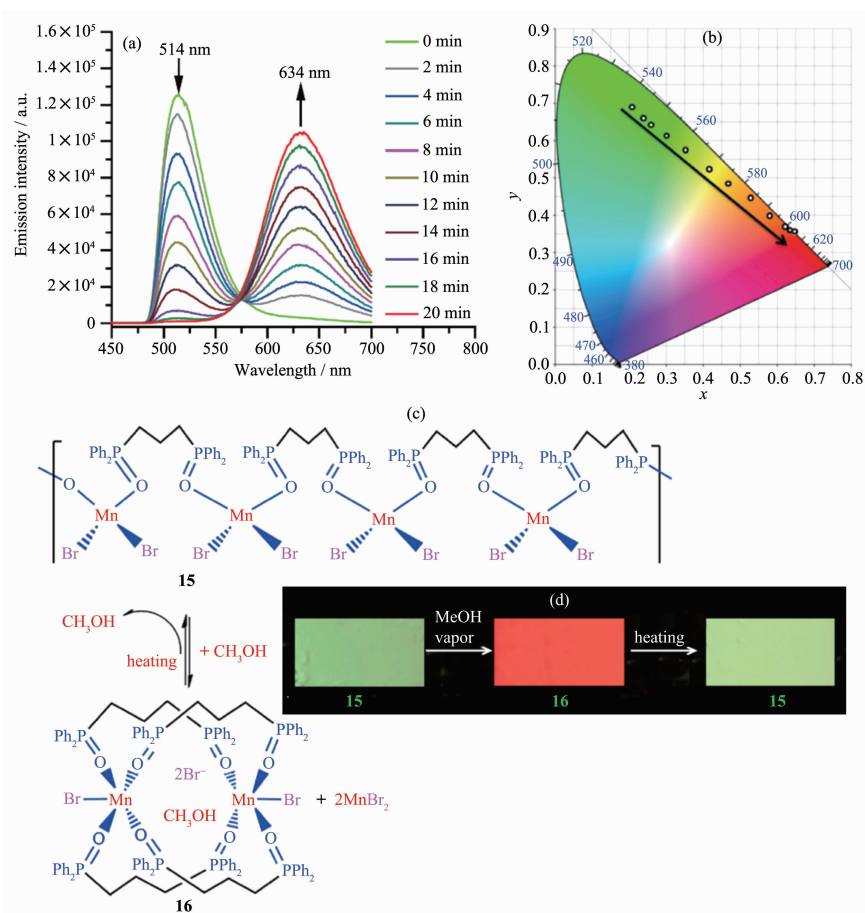


图 11 (a) **15** 在甲醇蒸汽下的磷光发射光谱变化; (b) 甲醇蒸汽作用下, **15** 转化为 **16** 过程中, 色坐标(CIE)的变化趋势; (c) 配合物 **15** 和 **16** 可逆转换的示意图; (d) 甲醇蒸汽作用下, 配合物 **15** 转变为 **16**, 随后在 150 °C 下加热恢复到 **15** 的 PMMA 薄膜发光图片^[42]

Fig.11 (a) Phosphorescence emission spectra change and (b) Variation in CIE colour coordinates diagram for **15** upon exposure to MeOH vapor; (c) Reversible conversion diagram of complexes **15** and **16**; (d) Luminescence images in the conversion of **15** to **16** upon exposure to methanol vapor and then the reverting to **15** by heating at 150 °C^[42]

中,发生分子间重排形成 **16**,同时最大发射峰从 514 nm 红移到 634 nm,伴随着绿光到红光的转变;反过来,配合物 **16** 在 150 °C 条件下失去甲醇后,整个分子结构坍塌重排形成配合物 **15**,发光颜色又变回到绿光,由此实现了配合物 **15** 和 **16** 之间的相互转化。将配合物 **15** 掺杂在 PMMA 中制成薄膜,实现了蒸汽和温度双向可逆调控磷光颜色。

Zang 等^[43]以有机胺作为阳离子,合成了有机-无机杂化配合物 $(C_4NOH_{10})_5Mn_2Cl_9C_2H_5OH$ (**17**)和 $(C_4NOH_{10})_2MnCl_4$ (**18**)。乙醇分子存在于 $(C_4NOH_{10})_5Mn_2Cl_9 \cdot C_2H_5OH$ (**17**)的晶格中,与卤素形成分子间作用。加热条件下,**17**失去乙醇同时分子结构发生重排,形成配合物 **18**,同时八面体场转变为四面体场(图 12a),实现了发光颜色从红光到绿光的转变($d-d$ 跃迁($^4T_1 \rightarrow ^6A_1$)),而且 60 s 内完成红光到绿光的完全转变(图 12b),响应相当迅速。作为传感器,响应时间

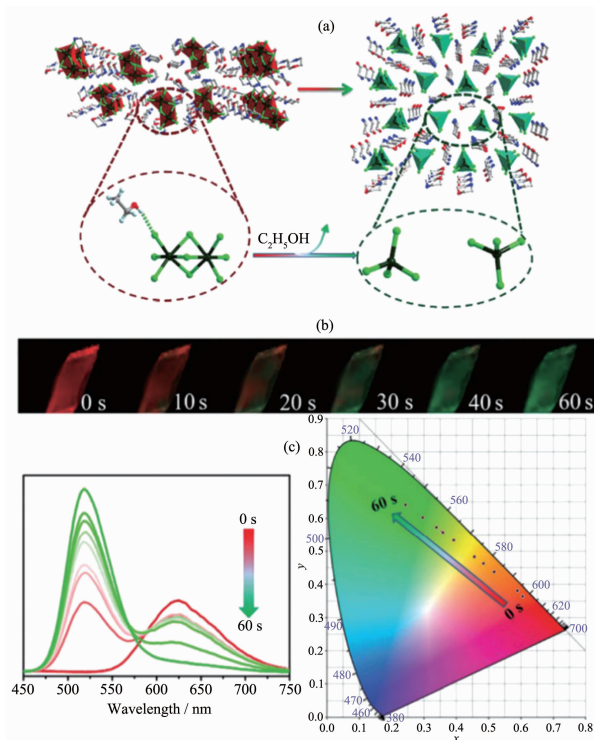


图 12 (a) 配合物 **17** 到 **18** 的转化反应过程; (b) 在 90 °C 加热条件下, 配合物的热致变色性质及晶体发光颜色; (c) 在 90 °C 加热条件下, 磷光发射光谱以及 CIE 色坐标变化情况^[43]

Fig.12 (a) Reaction of the transition process from compound **17** to **18**; (b) Time-dependent PL images of thermochromic luminescence for compound **17** under heating at 90 °C; (c) Change of phosphorescent emission spectra and CIE colour coordinate diagram for compound **17** under heating at 90 °C^[43]

是关键的性能指标,配合物 **18** 具有成为磷光传感器的潜质。

在外界刺激因素中,温度变化导致的发光变色具有更快的响应速度。利用吡啶-2,6-二苯基双(二苯基氧化膦)(PNPO)与 $MnBr_2$ 在高温下反应,本研组合成了具有显著热致发光变色性质的配位聚合物 $[(PNPO)MnBr_2]_n$ (**19**)^[44]。这种聚合物室温下呈现明亮的橙光 (595 nm),液氮温度下转变为红光发射(624 nm),当温度升高 130 °C,则转变为绿光发射(510 nm)。如图 13 所示,温度从 80 K 升高到 480 K,该 Mn(II)配位聚合物的发光颜色从红光(624 nm)逐渐转

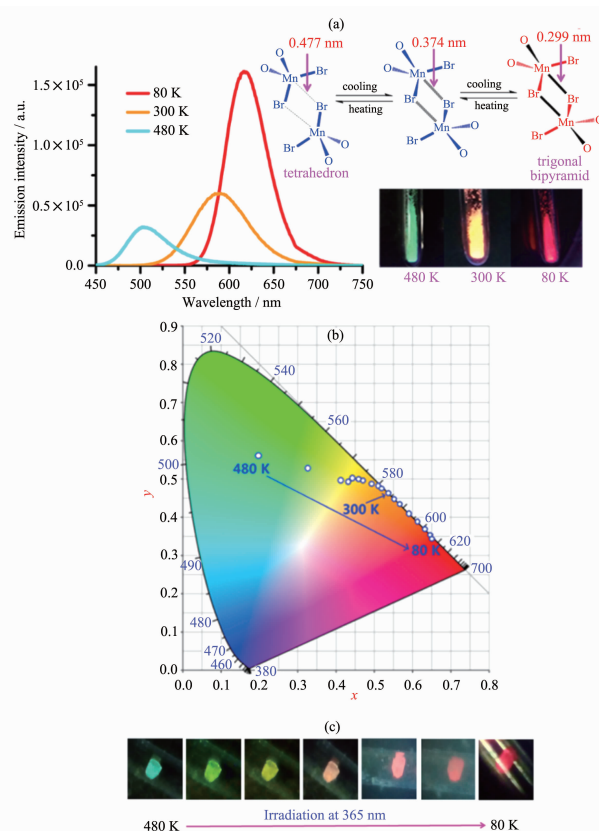


图 13 (a) 配合物 **19** 在 80、300 和 480 K 温度时的发射光谱、发光颜色和相邻两条一维链之间的 Mn-Br 间距,显示 Mn-Br 距离随着温度的降低而不断缩短; (b) 不同温度下发光颜色对应的 CIE 色坐标; (c) 在 365 nm 照射下单晶发光颜色渐变图^[44]

Fig.13 (a) Emission spectra, luminescent colors and Mn-Br distances between two adjacent chains for complex **19**, showing gradually reduced Mn-Br distances between two adjacent chains with the lowering of temperature; (b) CIE color coordinates at different temperatures; (c) Luminescence images showing stepwise luminescence color change under irradiation at 365 nm^[44]

变为绿光(510 nm)的,发射光谱峰值从 624 nm 逐步蓝移到 510 nm。其中在 80~300 K,发光颜色变化是突变过程,而在 300~480 K,发光颜色是渐变过程。为了澄清发光变色机理,对单晶进行了变温 X 射线衍射测试。单晶在不同的温度下都能得到很好的晶体数据,完美的实现了单晶到单晶的转变。仔细比较不同温度下的晶体结构数据可以发现,随着温度的变化,相邻的两条一维链之间的距离发生明显变化。当温度从 80 K 逐渐升高到 480 K 的过程中,由于相邻两条一维链之间的 Mn-Br 间距随着温度的升高而逐步增长,三角双锥构型逐渐向四面体转变(图 13a),发光颜色也随之发生红色→橙色→黄色→黄绿色→绿色→蓝绿色的转变(图 13b 和 13c)。配合物 **19** 是一种少见的响应温度宽和色域变化大的热致发光变色材料。

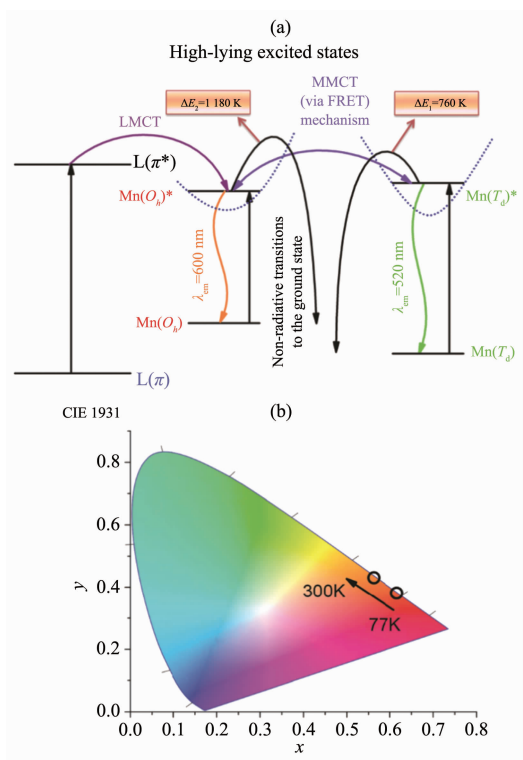


图 14 (a) 配合物 **20** 光致发光激发、发射以及能量转移的示意图, $\text{Mn}(\text{O}_h)$ 和 $\text{Mn}(\text{T}_d)$ 分别代表 $[\text{Mn}(\text{L})_3]^{2+}$ 和 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 离子; (b) 配合物 **20** 由温度诱导的发光颜色变化在 CIE 中的色坐标位置示意图^[15]

Fig.14 (a) Schematic diagram for photoluminescence excitation, emission, and energy transfer in **20**, $\text{Mn}(\text{O}_h)$ and $\text{Mn}(\text{T}_d)$ refer to $[\text{Mn}(\text{L})_3]^{2+}$ and $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ species, respectively; (b) CIE chromaticity diagram showing the temperature-dependent color coordinates of **20** ($\lambda_{\text{ex}}=250 \text{ nm}$)^[15]

基于 Mn(II)配合物的发光机理,如上所述构型的转变必然会引起光物理性质的变化。然而,某些化合物在外界刺激下没有发生明显的构型变化,而光物理性质却出现显著差异。Arteev 等^[15]报道了具有双发射的有机-无机杂化 Mn(II)配合物 **20**, 配合物 **20** 阳离子为有机配体螯合的六配位 $[\text{Mn}(\text{dppeO}_2)_3]^{2+}$, 阴离子为 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 。 $[\text{Mn}(\text{dppeO}_2)_3]^{2+}$ (八面体场) 和 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ (四面体场) 分别发射橙光和绿光,两者发光机理都归属于 $d-d$ 跃迁, Mn(八面体场)激发态能量来源于 LMCT, Mn(八面体场)与 Mn(四面体场)又可以通过金属偶极作用产生离子间的电荷转移 (MMCT) 或能量转移(图 14a)。但是它们对热淬灭的响应程度有所差异,因此在不同温度下,表现不同发光颜色(图 14b)。

3 Mn(II)配合物电致发光器件

电致发光在平板显示和照明领域商业应用前景广阔。目前,商用有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs) 的红光和绿光材料主要是磷光贵金属 Ir(III) 和 Pt(II) 配合物,存在着资源短缺和价格昂贵等挑战性问题。最近,本研究组首先尝试利用低成本 Mn(II)配合物为发光材料组装有机发光二极管,开展了离子型四溴化锰配合物 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{MnBr}_4]$ (**21**) 在有机发光二极管器件中的应用探索^[18]。鉴于配合物 **21** 呈现高效率的 $d-d$ 跃迁纯绿光发射(图 15a, 15b),其晶体和粉末样品的磷光效率高达 98%,热稳定性高达 400 °C,且溶解于二氯甲烷等卤代烃溶剂。为此,我们利用低成本 Mn(II)配合物 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{MnBr}_4]$ 为发光材料,采用溶液旋涂法分别制备了四层非掺杂有机发光二极管和三层掺杂发光器件(图 15c)。

对于非掺杂有机发光二极管,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/TCTA (50 nm)/Mn(II)配合物(50 nm)/TPBi(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。器件的启亮电压为 3.5 V,最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为 $25.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $18.3 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 7.2%。对于掺杂有机发光二极管,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/40% TCTA:40% 2,6-DCZPPY:20% Mn(II)配合物(50 nm)/TPBi(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。在具有实际应用价值的亮度 $556 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ (电压 6.3 V) 时,器件的电流效率、功率效率和外量子效率分别为 $32.0 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $16.2 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 9.6%(图 14d)。

Zhao 和 Huang 等^[45]利用二苯并呋喃氧磷衍生物 DBFDPO 为有机螯合配体设计合成了四面体构

型的 Mn(II)配合物 DBFDPO-MnX₂ (X=Br **22**, or Cl **23**)。采用真空蒸镀法制备有机发光二极管,具有较

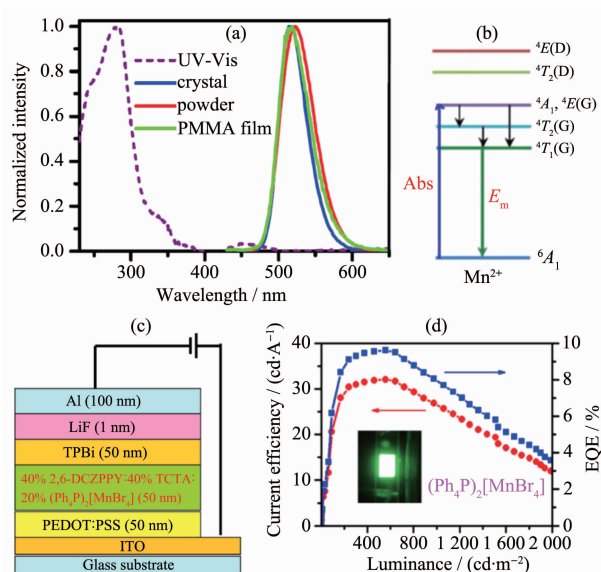


图 15 (a) 配合物 **21** 的固态吸收光谱及其在晶体、粉末和 PMMA 薄膜状态的发射光谱; (b) Mn(II) 在吸收态和发射态的 $d-d$ 跃迁能级示意图; (c) 配合物 **21** 的有机发光二极管器件结构示意图; (d) 器件的电流效率和外量子效率 (EQE) 随亮度的变化^[18]

Fig.15 (a) Solid-state absorption spectrum of complex **21** together with the emission spectra in crystal, powder and PMMA doping film; (b) Schematic energy diagram of $d-d$ transitions in absorption and emission states; (c) Device structure of organic light emitting diode based on complex **21**; (d) External quantum efficiency (EQE)/current efficiency versus luminance for the device^[18]

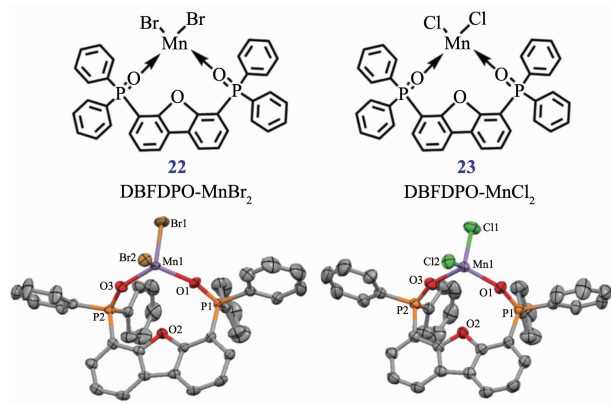


图 16 配合物 **22** 和 **23** 的结构示意图和结构透视图^[45]

Fig.16 Chemical diagrams and perspective views of complexes **22** and **23**^[45]

低的启亮电压(3.0 V),最高外量子效率值可以达到 10.49%, 最大电流效率和功率效率值分别为 35.47 cd·A⁻¹ 和 34.35 lm·W⁻¹。双[2-(2-羟苯基)吡啶]铍(Bepp₂)或 1,3,5-三(2-*N*-苯基苯并咪唑基)苯(TPBi)主体材料和 DBFDPO-MnBr₂ 发光材料复合得到发射红光的激基复合物,其最大电流效率和功率效率值分别为 18.64 cd·A⁻¹ 和 17.92 lm·W⁻¹,这也是迄今为止报道的红光激基复合物中电流效率和功率效率的最高值。Mn(II)配合物具有高效发光和低成本的优势,无论是有机-无机杂化的 Mn(II)配合物还是中性的配合物,在磷光 OLEDs 器件领域都拥有巨大的应用潜力。

4 总结与展望

鉴于 d^5 电子结构的 Mn(II)具有高顺磁性,在特定条件下其 $d-d$ 跃迁激发态可形成高效率辐射发光。然而,与其在磁学与磁性材料领域的快速发展相比,对 Mn(II)发光特性的基础与应用研究尚处于起步阶段。

本论文综述了近年来关于 Mn²⁺掺杂的配位发光体系、有机-无机杂化 Mn(II)配合物以及 Mn(II)-有机配体配位体系的磷光性质、刺激响应发光变色及其电致发光器件方面的研究进展。Mn(II)发光材料具有低成本、高发光效率、高稳定性及低毒等优点,在发光应用领域拥有巨大的发展前景。

Mn²⁺掺杂能够改变本征材料的发光性质,调节发射波长和发光色度并提升发光效率,但是掺杂比例过高和过低都难于获得理想的发光性能,如何通过控制掺杂比例来达到预期效果仍然需要不断摸索。对于离子型卤化锰(II)配合物,有机阳离子起到关键作用,它在晶格中的分布以及与卤素和金属离子间相互作用在很大程度上影响发光性质,因此寻找合适的有机阳离子至关重要。对于有机配体 Mn(II)配合物,由于螯合配位能够提升 Mn(II)配合物的刚性、稳定性及发光效率,设计合成具有强螯合配位能力的多齿有机配体至关重要。鉴于 Mn(II)配合物发光不仅仅来自于 $d-d$ 跃迁,还可能来自于配体参与的分子内与分子间的电荷转移跃迁等,加强理论计算研究有助于深层次理解其发光激发态的本质。

为探讨 Mn(II)配位结构的多样化及其发光性能构效关系规律,需要设计更多不同配位数及不规则配位几何构型的配合物以获得跨越整个可见区的各种颜色的、高色纯度的发光,以满足其在不同领域的

应用需求。另一方面, Mn(II)配位构型可逆转化所产生的发光变色现象值得深入研究, 以期获得实际应用。

目前报道的 Mn(II)发光材料绝大部分在晶态下发光, 而在溶液和薄膜态通常发光较弱, 甚至不发光, 严重制约了其实际应用价值。鉴于 $d-d$ 跃迁激发态对溶剂和基质极度敏感, 易于非辐射去活化, 在室温下如何获得基于 Mn(II) $d-d$ 跃迁的高效率溶液发光和掺杂薄膜发光是一个富有挑战性的研究课题。

Mn(II)发光产生于 $d-d$ 禁阻跃迁, 导致发光寿命通常达到数十到数百微秒, 甚至长达数毫秒, 导致电致发光效率随着电流密度提高而迅速衰减。迫切需要通过筛选有机配体或有机阳离子来缩短发光寿命, 提升器件效率指标, 最终实现以廉价 Mn(II)材料替代贵金属发光材料。

参考文献:

- [1] Wright I A. *Polyhedron*, **2018**, **140**:84-98
- [2] Ma D L, Ma V P Y, Chan D S H, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, **256**(23/24):3087-3113
- [3] Bizzarri C, Spuling E, Knoll D M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **373**:49-82
- [4] Shan G G, Li H B, Cao H T, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(14):2000-2002
- [5] Wadas T J, Wang Q M, Kim Y J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(51):16841-16849
- [6] Lasanta T, Olmos M E, Laguna A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(41):16358-16361
- [7] Seki T, Tokodai N, Omagari S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(19):6514-6517
- [8] Schinabeck A, Chen J, Kang L J, et al. *Chem. Mater.*, **2019**, **31**(12):4392-4404
- [9] Chen X L, Yu R, Wu X Y, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**(37):6288-6291
- [10] Czerwieniec R, Yu J, Yersin H, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(17):8293-8301
- [11] Zhang F, Guan Y, Chen X, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**(7):3742-3753
- [12] Ohara H, Kobayashi A, Kato M, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**(46):17317-17323
- [13] Mao L L, Wu Y L, Stoumpos C C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(14):5210-5215
- [14] Berezin A S, Samsonenko D G, Brel V K, et al. *Dalton Trans.*, **2018**, **47**(21):7306-7315
- [15] Ye H Y, Zhou Q H, Niu X H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(40):13148-13154
- [16] Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(15):4928-4931
- [17] Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, **27**(26):3942-3946
- [18] Xu L J, Sun C Z, Xiao H, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**(10):1605739
- [19] Jiang C, Zhong N, Luo C, et al. *Chem. Commun.*, **2017**, **53**(44):5954-5957
- [20] Chen J, Zhang Q, Zheng F K, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(7):3289-3294
- [21] Lin J, Zhang Q, Wang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(12):4769-4779
- [22] Peng Y, Li L N, Ji C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(31):12197-12201
- [23] Yang X G, Yan D P. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, **5**(31):7898-7903
- [24] Zhou Q, Dolgov L, Srivastava A M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, **6**(11):2652-2671
- [25] Wang B, Lin H, Huang F, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**(10):3515-3524
- [26] Gong L K, Hu Q Q, Huang F Q, et al. *Chem. Commun.*, **2019**, **55**(51):7303-7306
- [27] QIN Yan-Yan(秦妍妍), SHE Peng-Fei(余鹏飞), GUO Song(郭颂), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2020**, **36**(1):1907078
- [28] Balsamy S, Natarajan P, Vedalakshmi R, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**(12):6054-6059
- [29] Bai X W, Zhong H Z, Chen B K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, **122**(5):3130-3137
- [30] Jiang C L, Fu H M, Han Y, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2019**, **54**(3):1800236
- [31] Wei Y L, Jing J, Shi C, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, **5**(10):2615-2619
- [32] Vinogradova K A, Shekhovtsov N A, Berezin A S, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**, **100**:11-15
- [33] Bortoluzzi M, Castro J, Enrichi F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**, **92**:145-150
- [34] Artem'ev A V, Berezin A S, Brel V K, et al. *Polyhedron*, **2018**, **148**:184-188
- [35] LIN X Y, YANG M X, CHEN L J, et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2020**, **36**(4):643-650
- [36] Zink J I, Hardy G E, Gliemann G. *Inorg. Chem.*, **1980**, **19**(2):488-492
- [37] Nataf L, Lazcano Y R, Aguado F, et al. *Journal of Physics: Conference Series*, London: IOPscience, **2010**:012043
- [38] Wu Y, Zhang X, Xu L J, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**(15):9175-9181

- [39]Berezin A S, Vinogradova K A, Nadolinny V A, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(5):1657-1665
- [40]Artem'ev A V, Davydova M P, Berezin A S, et al. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**(43):16448-16456
- [41]Hausmann D, Kuzmanoski A, Feldmann C. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**(15):6541-6547
- [42]WU Yue(吴越), CHEN Zhong-Ning(陈忠宁). *Sci. Sin. Chim.* (中国科学:化学), **2020**,**50**(1):143-150
- [43]Sun M E, Li Y, Dong X Y, et al. *Chem. Sci.*, **2019**,**10**(13): 3836-3839
- [44]Wu Y, Zhang X, Zhang Y Q, et al. *Chem. Commun.*, **2018**, **54**(99):13961-13964
- [45]Qin Y Y, Tao P, Gao L, et al. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**,**7**(2): 1801160