

На правах рукописи



Брага Елена Владимировна

**Комплексы цинка с производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она:
синтез, строение и люминесцентные свойства**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Гусев А.Н.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АЗОМЕТИНАХ И СПОСОБАХ ИХ КООРДИНАЦИИ (Обзор литературы)..... | 13 |
| 1.1 Координационные соединения цинка на основе азометиновых производ- ных салицилового альдегида..... | 16 |
| 1.2 Координационные соединения цинка на основе тетрадентатных N_2O_2 донорных оснований Шиффа..... | 23 |
| 1.3 Комплексы цинка как эмиттеры в OLED устройствах..... | 31 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 2.1 Исходные соединения и материалы..... | 35 |
| 2.2 Синтез органических лигандов | 35 |
| 2.3 Синтез координационных соединений..... | 37 |
| 2.4 Методы исследования синтезированных соединений..... | 38 |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. | 41 |
| 3.1 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка азоме- тиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она на осно- ве производных анилина..... | 41 |
| 3.2 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка азоме- тиновыми производными 4-бензоил-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H- пиразол-3-она на основе производных анилина..... | 65 |
| 3.3 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка азоме- тиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она на осно- ве диаминов..... | 71 |
| 3.4 Области практического применения координационных соединений цин- ка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5- она..... | 89 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 99 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 112 |
| Приложение А. Кристаллографические данные исследованных соединений | 112 |
| Приложение Б. Данные элементного анализа и спектральные данные синтезированных координационных соединений | 114 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|---------------------|---|
| ВЗМО | высшая занятая молекулярная орбиталь |
| ДМСО | диметилсульфоксид |
| ДТА | дифференциальный термический анализ |
| ДСК | дифференциальная сканирующая калориметрия |
| ИКС | инфракрасная спектроскопия |
| КС | координационное соединение |
| КП | координационный полиэдр |
| КЧ | координационное число |
| НВМО | низшая вакантная молекулярная орбиталь |
| СДО | спектр диффузного отражения |
| РСА | рентгеноструктурный анализ |
| ТГА | термогравиметрический анализ |
| ФЛ | Фотолюминесценция |
| ФП | 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он |
| ЭЛ | электролюминесценция |
| ЭЛУ | электролюминесцентное устройство |
| AcO ⁻ | ацетат-анион |
| en | 1,2-этилендиамин |
| Et | этильный радикал |
| НОМО | высшая занятая молекулярная орбиталь |
| L, H _n L | лиганд |
| LUMO | низшая вакантная молекулярная орбиталь |
| M ⁿ⁺ | катион металла |
| Me | метильный радикал |
| MeCN | ацетонитрил |
| MeOH | метанол |
| MLCT | перенос заряда от металла к лиганду |

| | |
|-------|----------------------------------|
| OLED | электролюминесцентное устройство |
| Ph | фенильный радикал |
| Py | пиридин |
| R | органический радикал |
| Solv | растворитель |
| Phen | 1,10-фенантролин |
| QY, Φ | квантовый выход |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В последнее десятилетие поиск новых материалов для электроники вызывает все больший интерес ученых и инвесторов по всему миру. Особое внимание уделяется созданию новых оптических и магнитных материалов, необходимых для развития цифровых технологий. Традиционные неорганические и органические материалы, несмотря на имеющиеся преимущества, вышли на известный предел функциональных возможностей. Поэтому все больше научных центров обращают свое внимание на так называемые гибридные металлорганические материалы, представляющие по своей химической природе координационные соединения, обладающие функциональными свойствами. Комбинация в таких молекулах неорганического компонента (катионы металлов и неорганические анионы), определяющего структурную жесткость и функциональность материала, с органическим компонентом, позволяющим настраивать и модифицировать свойства, существенно расширяет возможности материаловедения. При этом, несмотря на большое количество описанных классов координационных соединений, примеров реального их использования в электронике до последнего времени было крайне мало. Это связано с междисциплинарным характером исследований, требующим привлечения специалистов разных профилей, что редко реализуется в пределах одной научной школы.

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка материалов для развития цифровых технологий и, в частности, для создания полноцветных органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ или OLED). Анализ литературных данных показывает, что координационные соединения являются идеальными кандидатами для решения данной задачи. Обязательным требованием для создания OLED является получение источников трех основных цветов: синего, зеленого и красного. Проблема двух последних цветов практически решена – на сегодняшний день известно большое количество люминофоров различной природы, отвечающих высоким требованиям (яркость, эффек-

тивность, долговечность и доступность) к использованию их в промышленности. Дизайн источников синей эмиссии является перспективной областью исследований. Описанные в литературе люминофоры обладают высокой стоимостью (комплексы Ir, Pt), не обладают достаточной яркостью и цветовыми характеристиками (комплексы Zn, В, Mg), быстро деградируют под действием электрического тока при использовании (органические люминофоры). В связи этим целенаправленный поиск новых объектов, которые могут быть использованы для решения «проблемы синего цвета» является актуальной задачей химии координационных соединений.

Настоящая работа выполнена в контексте решения вышеуказанных проблем и является частью плановых научных исследований, проводимых на кафедре общей химии КФУ им. В.И. Вернадского, в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ проект №10.1622.2017/PP, гранта Президента РФ для молодых ученых №MD-1765.2019.3 (исполнитель), государственного задания Министерства образования и науки РФ проект №3874.

Степень разработанности темы исследования

Первые сообщения об использовании низковольтных OLED на основе p-n гетероструктуры, состоящей из тонких пленок органических материалов было сделано в 1987 году, группой профессоров Танга и Ван Слайка из Kodak Laboratories. Открытие сопряженных светоизлучающих полимеров в 1990 году является еще одним крупным прорывом, который вдохновил исследователей на разработку OLED. Технология быстро превратилась из концепции исследовательской лаборатории в коммерчески успешное предприятие, а объем прибыли индустрии OLED составил рекордные \$23,2 млрд. в 2017 году, что на 57% больше, чем в 2016 году (\$14,7 млрд).

Первое поколение OLED-материалов было полностью основано на полимерных флуоресцентных материалах. Теоретически максимальная квантовая эффективность при использовании чисто флуоресцентных материалов составляет 25%, поэтому использование фосфоресцирующих материалов в качестве эмиттера

OLED более обосновано. Для разработки фосфоресцирующих эмиттеров в OLEDs второго поколения использовались иридий и платина. Внутренняя квантовая эффективность таких эмиттеров достигает 100%, но некоторые факторы, такие как необходимость использования тяжелых металлов, высокая стоимость и низкая стабильность устройства в синих областях, препятствуют массовому практическому внедрению ЭЛУ. Третье (текущее) поколение OLEDs было создано на основе TADF (Thermally activated delayed fluorescence) материалов. TADF-люминофоры не содержат тяжелых металлов, однако и эти материалы не отвечают всем требованиям устойчивости. Среди мировых лидеров в области создания материалов для OLED-устройств, помимо концернов Samsung и Apple, следует отметить группы под руководством:

Проф. L. Xiao и Z. Bian, Пекинский университет, КНР

Проф. J. Kido Ямагато университет, Япония

Проф. K. Vinnemans Левенский университет, Бельгия

Проф. J. C. Bünzly Федеральный технологический институт в Лозанне, Франция.

В Российской Федерации ведущими центрами в данной области являются группы:

Проф. А. Г. Витухновского Физический институт им. П. Н. Лебедева и В. В. Уточниковой, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова.

Проф. М. Н. Бочкарева, Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

Доц. А. С. Бурлова, Южный федеральный университет

Проф. А. Р. Мустафина, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Цель диссертационного исследования

Молекулярный дизайн, синтез и исследование свойств координационных соединений цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-

ацилпиразол-5-онов как потенциальных эмиттеров синего излучения в электролюминесцентных устройствах.

Для достижения цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать азометиновые производные на основе 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
2. Определить оптимальные условия синтеза координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
3. Синтезировать координационные соединения цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
4. Установить состав и строение синтезированных комплексов.
5. Установить факторы, определяющие люминесцентные свойства координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-она.
6. Получить ОЭЛУ на основе синтезированных комплексов и оценить их характеристики в качестве эмиттера или проводящего слоя.

Научная новизна работы

1. Разработаны и оптимизированы условия синтеза координационных соединений цинка с различными азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.
2. Получены и охарактеризованы по данным элементного анализа, ЯМР, РСА, ТГ, ИК- и масс-спектропии, циклической вольт-амперометрии **25** новых координационных соединений, проявляющих интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра.
3. На основе синтезированных в работе комплексов цинка получены 5 электролюминесцентных ячеек с рекордными, для соединений данного класса показателями эффективности и яркости.
4. Сформулированы рекомендации по методам улучшения световых параметров изготовленных устройств.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Полученные в ходе работы данные о строении, составе и физико-химических свойствах органических лигандов и координационных соединений цинка с основаниями Шиффа позволяют реализовывать целенаправленный молекулярный дизайн люминофоров, излучающих в заданном спектральном диапазоне и осуществлять тонкую настройку фотофизических параметров (квантовый выход, время жизни, положение максимума излучения).

Полученные в результате работы соединения показали себя перспективными материалами для создания электролюминесцентных устройств излучающих в синей области с рекордными для азометиновых комплексов показателями яркости. Полученные комплексы могут быть рекомендованы для промышленного использования при создании синих OLED.

Методология и методы, использованные в работе

Синтез исходных органических соединений проводили как по стандартной, описанной в литературе методике, так и по ее модифицированной версии для получения больших выходов продуктов или достижения их чистоты. Методика получения координационных соединений цинка разрабатывалась и оптимизировалась в процессе реализации исследования. Для определения состава и строения исследуемых соединений применены различные физические и химические методы: элементный и рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, ТГА, масс-спектроскопия. Физические свойства полученных соединений изучали при помощи люминесцентной, УФ- спектроскопии и кинетических измерений люминесценции. Тонкие пленки для ЭЛУ исследований получали методом вакуумного напыления.

Положения, выносимые на защиту:

1. Молекулярный дизайн, методики синтеза, структурные и спектральные данные 25 координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов, демонстрирующих в твердом состоянии интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра.

2. Дискретное молекулярное строение координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в сочетании с высокой термической стабильностью позволяет использовать вакуумное напыление для создания тонких пленок на их основе.

3. Наличие водородных связей и стэкинг-взаимодействий приводит к реализации эксимерных переходов, что проявляется в виде появления дополнительных полос в спектре и смещении положения максимумов излучения при изменении длины волны возбуждения.

4. Многослойные OLED устройства, созданные на основе синтезированных комплексов, проявляют интенсивную электролюминесценцию в синей области спектра, и демонстрируют рекордные для данного класса эмиттеров показатели эффективности и яркости.

Личный вклад соискателя

Поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, и участие в разработке плана исследования, синтез лигандов и координационных соединений на их основе, получение монокристаллов для РСА, а также их исследование методами элементного анализа, ИК, УФ-спектроскопии, спектрофлуориметрии, циклической вольт-амперометрии и термогравиметрии выполнены автором.

Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с д.х.н. профессором РАН М. А. Кискиным (ИОНХ РАН, г. Москва) и М. А. Крюковой (СПбГУ Санкт-Петербург).

Циклическая вольт-амперометрия выполнена совместно с к.т.н. А. С. Мазинным и А. С. Тютюником (КФУ, Симферополь).

Квантово-механические расчеты проводились совместно с Ph.D. Глебом Барышниковым (Королевский технологический институт КТН).

Изготовление OLED устройств проводилось совместно с Кристиной Ивановой (Национальный университет «Львовская политехника»).

Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. доцентом А. Н. Гусевым при участии д.х.н., профессора В. Ф. Шульгина.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, содержащихся в работе, подтверждается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования координационных соединений и материалов на их основе. Полученные результаты хорошо воспроизводятся и не противоречат литературным данным.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на всероссийском кластере конференций по неорганической химии с международным участием «InorgChem-2018» (Астрахань, 2018); XIV, XVII, Международных конференциях "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2017, 2020). XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2021).

Публикации

Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Основные положения работы представлены на 4 конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 118 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и двух приложений, содержит 53 рисунка, 13 таблиц и список литературы (108 наименований).

ГЛАВА 1

Общие сведения об азометинах и способах их координации.

(Обзор литературы)

Энергетический кризис является одной из актуальных проблем современного мира. Качество жизни во многом зависит от наличия энергии, а из-за приближающегося истощения ископаемых видов топлива человечество становится все более зависимым от ее новых источников [1]. Одна из важнейших задач этого столетия – разработать эффективные источники возобновляемой энергии, которые потенциально могут удовлетворить энергетические потребности человечества. Кроме того, растет озабоченность тем, что сжигание ископаемого топлива вызывает накопление углекислого газа в атмосфере, что, в свою очередь, пагубно влияет на окружающую среду, в частности приводит к глобальному потеплению. Недавние прогнозы показывают, что необходимо найти дополнительные 14 – 20 ТВт к 2050 году, когда энергетические запасы, основанные на ископаемом топливе, станут минимальными [2]. Поэтому поиску альтернативных, экологичных источников преобразования энергии, способных удовлетворить будущие потребности сегодня уделяется все больше внимания. Одним из перспективных направлений в данной области исследований является поиск новых источников света. Преобразование света в электричество (производство электричества в фотоэлементах) и электричества в свет (генерация света в светоизлучающих диодах) – две важные взаимосвязанные области, которые привлекают исследовательский интерес. Ключевую роль в эффективном производстве, преобразовании и использовании энергии будут играть координационные соединения металлов и полимеры [3]. Химические и физические свойства таких материалов можно легко настраивать, изменив химический состав и структуру (как металлический центр, так и органический лиганд) для получения, подходящего для конкретного энергетического применения материала.

В последние десятилетия много усилий было потрачено на разработку органических светоизлучающих устройств с высокой эмиссией (OLED) [4-6]. Органи-

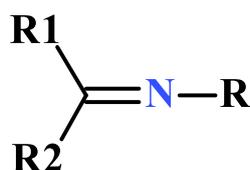
ческие электролюминесцентные дисплеи имеют ряд преимуществ перед предшествующими им жидкокристаллическими (LCD), среди них гибкость, возможность печати, широкий угол обзора, широкий рабочий диапазон температур, устойчивость цветовой температуры, высокое разрешение, резкость изображения, коэффициент контрастности, меньшее энергопотребление, прозрачность, малый вес. Кроме того, OLED технологии перспективны в развитии освещения, т.к. в отличие от современных люминесцентных ламп и ламп накаливания являются менее энергоемкими и более экологичными, поскольку в них не используется ртуть, а такие особенности как гибкость, малый вес, отражающие способности и сверхпрозрачность делают их очень привлекательными в области светотехники. Мировой рынок OLED-дисплеев стремительно растет и в скором времени OLED-технологии будут доминировать в индустрии дисплеев. В последние годы OLED-дисплеи выпускают ведущие мировые компании, однако они имеют ряд существенных недостатков. Среди них высокая стоимость и быстрое выгорание; в связи с этим улучшение показателей эффективности электролюминесцентных устройств является очень востребованным. Большинство комплексов используемых в качестве эмиттеров в таких устройствах построены на основе платины(II), иридия(III), рутения(II) или рения(I) [7]. Высокая стоимость и малая распространенность таких металлов не позволяют активно внедрять их в массовое производство, поэтому ключевой целью в этой области является синтез люминесцентных соединений на основе более дешевых и распространенных 3d-металлов [8-13]. Помимо низкой стоимости для них характерны высокие термостойкость и температура стеклования, простота сублимации при изготовлении амфотерных пленок, вариативность конструкций и доступность синтеза.

Координационные соединения цинка с органическими лигандами все чаще используются как альтернатива дорогостоящим комплексам переходных металлов второго или третьего ряда в производстве органических светодиодов, которые в настоящее время активно применяются в производстве тонких дисплеев с высоким качеством изображения.

Основой люминесценции комплексов цинка являются внутрелигандные переходы, а дезактивация возбужденных состояний MLCT/LMCT как правило не наблюдается. Таким образом, электронные свойства и, следовательно, люминесценция комплексов цинка могут быть легко настроены единственным способом – модификацией органических лигандов. Кроме того, недавно был описан пример комплекса цинка, обладающего термически активированной замедленной флуоресценцией TADF [14-23].

Особо привлекательным классом веществ с заданными свойствами являются координационные соединения металлов с основаниями Шиффа. Основания Шиффа или азометины представляют собой универсальный тип лигандов благодаря простоте их синтеза, разнообразию структурных, физико-химических и каталитических свойств. Их используют в качестве хемосенсоров, катализаторов, стабилизаторов полимеров, в пищевой промышленности – как красители и пигменты [24-37]. Кроме того, основания Шиффа являются биологически активными соединениями, важную роль при этом играет наличие азометиновой или имино-группы. Помимо этого, азометины широко используются для синтеза органических каркасов, состоящих из двух- или трехмерных пористых кристаллических структур, образующихся посредством самосборки.

Основания Шиффа это органические соединения с общей формулой



где радикалы R и R1 могут быть водородом, алкилом или арилом, а R2 алкилом или арилом, названные в честь немецкого химика Хьюго Шиффа, синтезировавшего первые представители этого класса соединений в 1864 году [38]. Обычно основания Шиффа получают реакцией конденсации между первичными аминами и карбонильными соединениями

Разнообразие прекурсоров, содержащих amino- и карбонильные группы и удобных для конденсации, практически неисчерпаемо. Кроме того, дизайн лигандов легко разнообразить путем введения функциональных групп в альдегидный либо аминовый фрагменты молекулы. Это делает их идеальными кандидатами для расширения библиотеки лигандов, применяемых в синтезе координационных соединений металлов. Подробное изучение свойств прекурсоров позволяет регулировать донорную активность синтезируемых соединений, а введение дополнительных гетероатомов расширяет хелатирующую способность лигандов. Кроме того, введение объемных функциональных групп в обе части лиганда дополнительно влияет на стереохимию ионов металла [39].

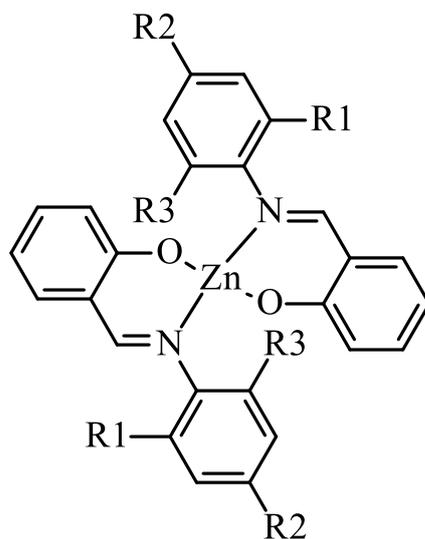
Координационные соединения на основе азометинов – универсальные молекулы с удачным сочетанием структурных и химических свойств – с каждым днем привлекают все больше внимания ученых, занимающихся как фундаментальными, так и прикладными исследованиями. Координационные соединения переходных металлов с основаниями Шиффа проявляют широкий спектр биологических свойств таких антибактериальных, противомикробных свойств, противоопухолевых, а некоторые обладают гипогликемической активностью [40-44].

1.1 Координационные соединения цинка на основе азометиновых производных салицилового альдегида

Координационные соединения цинка на основе азометиновых производных салицилового альдегида благодаря разнообразию химических модификаций и простоте синтеза привлекают все большее внимание исследователей при создании новых люминофоров. До недавнего времени в литературе уделялось недостаточно внимания систематическим исследованиям люминесцентных свойств таких соединений. Активные работы, в том числе и с использованием вычислительных методов, начались со второй половины первого десятилетия XXI века. Тем не менее, накопленный к настоящему моменту массив данных, позволяет систематизи-

ровать факторы, определяющие фотохимические характеристики таких соединений.

Салицилальдиминовый лиганд составляет основу обширного класса хелатирующих лигандов, которые широко используются в координационной химии люминофоров на основе координационных соединений цинка [45-53].



I

Строение комплексов цинка подобного типа подтверждено данными РСА и подробно описано в работах [46-55].

Для большинства таких комплексов характерно мооядерное молекулярное строение. Катион цинка находится в кислород-азотном окружении, образованном двумя азометиновыми лигандами в однократно-депротонированной форме. В ряде случаев комплексы кристаллизуются совместно с молекулами растворителя, которые удерживаются или системой водородных связей или слабыми межмолекулярными взаимодействиями [51].

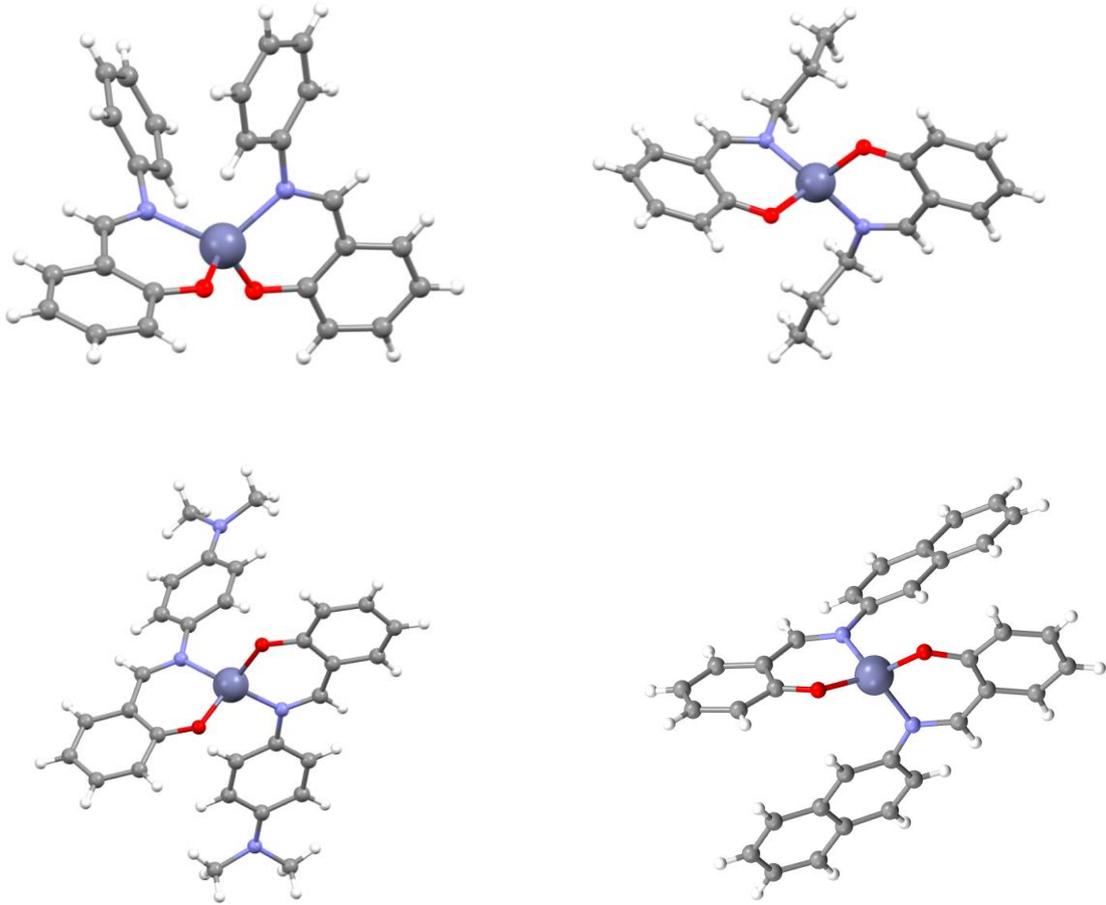


Рисунок 1 – Примеры КС типа I, описанных в литературе [45], [48-50]

Большинство комплексов с данным типом азометинов получены взаимодействием нейтральной фенолиминной формы салицилальдиминового лиганда с подходящей солью цинка в присутствии основания по схеме 1:

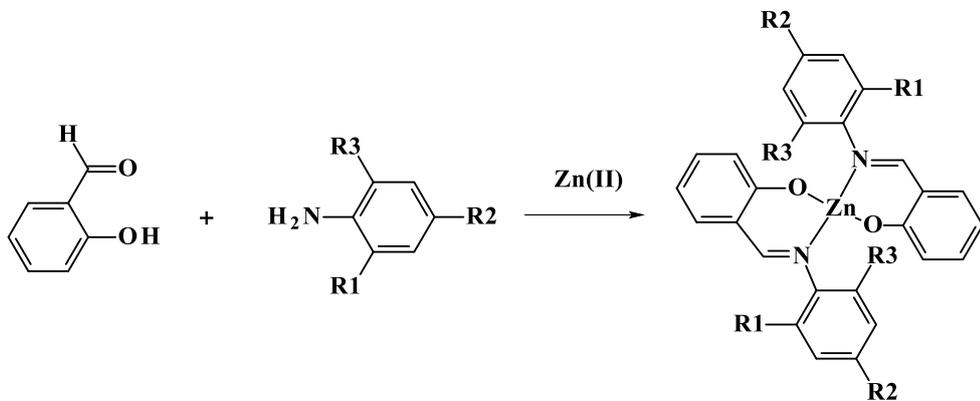


Схема 1 – Синтез КС цинка с азометиновыми производными ароматических аминов (тип I)

В таких условиях исходные азометины координируются в депротонированной фенолят-иминной форме, выступая в роли бидентатного моноанионного лиганда. Несмотря на частое использование этого препаративного метода, сравнительно немногие из предполагаемых интермедиатов или промежуточных продуктов, участвующих в этой реакции до депротонирования лиганда, были структурно охарактеризованы.

В работе [48] описаны переходы протонированной в депротонированную форму салицилальдиминного лиганда в комплексе полученного из хлорида цинка (схема 2), подтверждающие роль нейтральных салицилальдиминовых аддуктов в образовании соответствующих комплексов. Существование обеих форм подтверждено методом РСА.

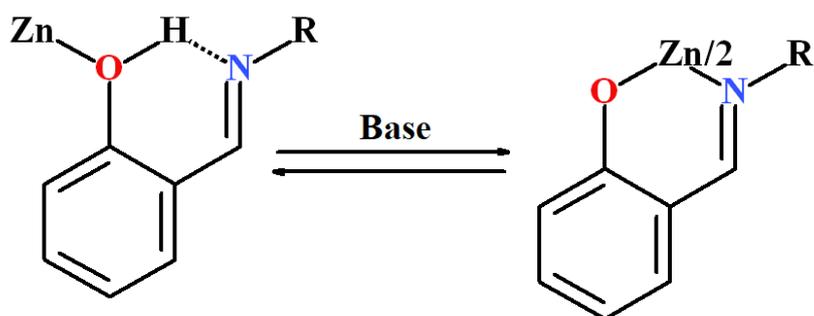


Схема 2 – Переходы протонированной в депротонированную форму салицилальдиминного лиганда

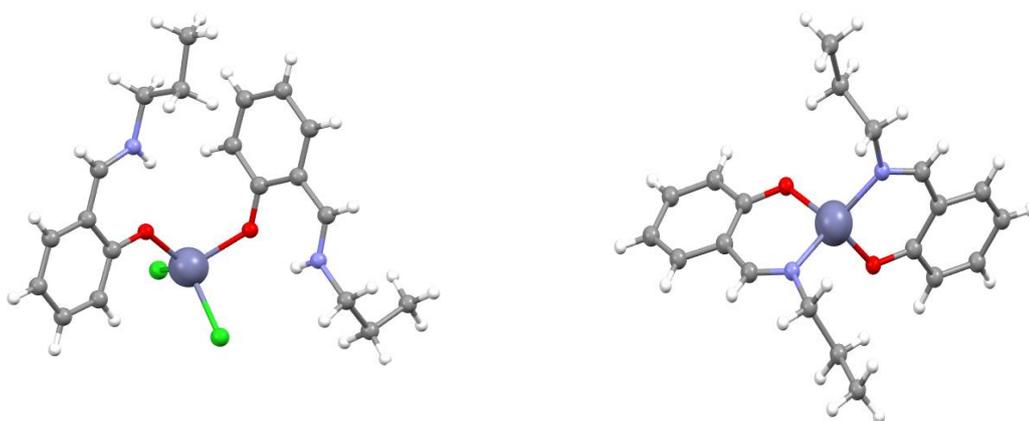
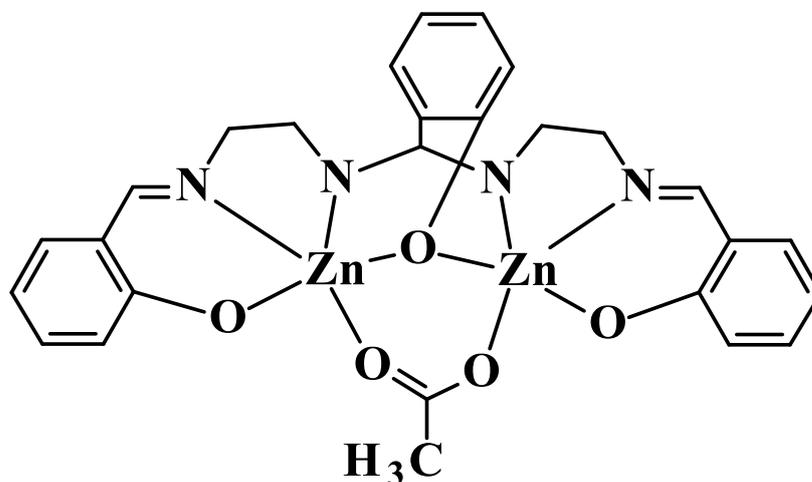


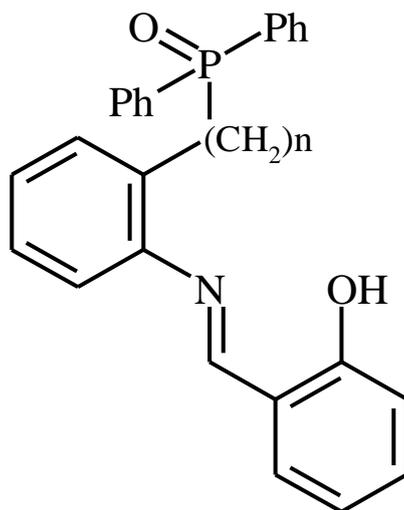
Рисунок 2 – Молекулярное строение КС с молекулярной и депротонированной формами салицилальдиминного лиганда [48]

На первом этапе реакция хлорида цинка с основанием Шиффа приводит к кристаллизации катионного комплекса состава $Zn(HL)_2Cl_2$ в котором координационная сфера катиона цинка образована атомами кислорода двух молекул органического лиганда и двумя хлорид анионами. Сам лиганд находится в протонированной кето-форме, а кислый атом водорода локализован на атоме азота. Обработка данного комплекса основаниями приводит к депротонированию лиганда и образованию традиционных молекулярных комплексов состава ZnL_2 .

Помимо тетракоординированных комплексов цинка в литературе имеется несколько примеров соединений с данным лигандами, в которых центральный атом проявляет координационное число 5 и 6. В этом случае пятая связь образуется за счет дополнительной координации фенольного атома кислорода, выступающего в виде мостика между двумя катионами цинка. Подобные оксомостики часто встречаются для комплексов цинка с ацилгидразами, однако для оснований Шиффа с первичными аминами такой тип координации не характерен [52].



В работе [53] описаны гетеролигандные комплексы ZnL_2Phen где HL азометины следующего строения, отличающиеся длиной метиленовой цепи.



Примечательной особенностью данных комплексов является стереохимическая нежесткость, позволяющая дополнительно координировать молекулу фенантролина.

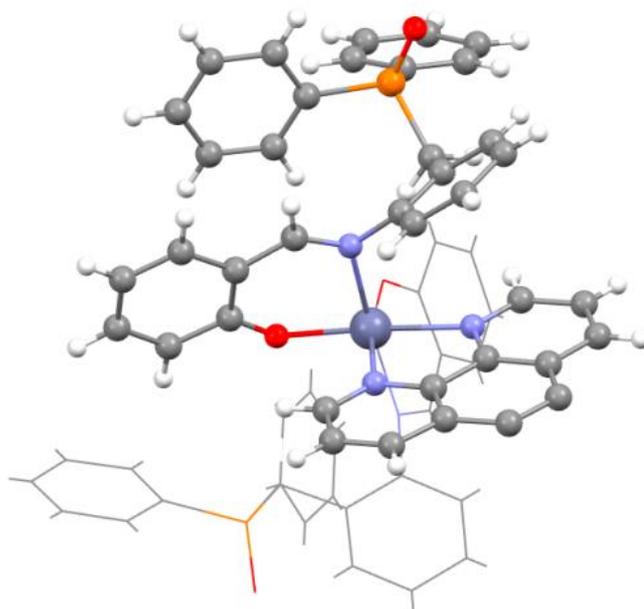


Рисунок 3 – Молекулярное строение КС ZnL_2Phen [53]

Координационная сфера данного комплекса построена атомами азота и кислорода одного азометинового лиганда и двумя атомами азота координированной молекулы фенантролина с реализацией координационного числа 6.

Помимо дифракционных методов, строение комплексов I обычно устанавливают по данным ИК и ЯМР-спектроскопии. Наиболее показательным в ИК спектрах комплексов является коротковолновое смещение полосы валентных колебаний азометиновой группы. Кроме этого, депротонирование и координация фенольного атома кислорода часто сопровождается гипсохромным сдвигом полосы колебаний связи C – O. Основная часть пиков в ЯМР спектрах лигандов практически не смещается при переходе в координированное состояние. Наиболее показательными являются исчезновение пика «кислого» фенольного протона и смещение пика «альдегидного» протона, связанное с изменением экранирования атома водорода при координации.

Большинство комплексов данного типа демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, как в растворах [45, 47, 53, 55] так и в твердом состоянии [47, 53, 54]. Максимум излучения обычно находится в видимом диапазоне и гипсохромно смещен по сравнению с максимумом эмиссии некоординированного лиганда [55]. Спектры люминесценции имеют вид широкой неструктурированной полосы, обусловленной переносом энергии между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями. Теоретические расчеты неэмпирическими методами и методами функционала плотности показывают, что ВЗМО имеет в большей степени π -связывающий характер, а НВМО π^* -разрыхляющий характер, что позволяет интерпретировать спектр люминесценции комплексов цинка с азометинами как $\pi - \pi^*$ переход [54]. Смещение максимума эмиссии азометинов при их координации в коротковолновую область обусловлено разрушением низкоэнергетических таутомерных форм лигандов, что приводит к увеличению энергетической щели между граничными орбиталями [54].

Введение заместителей в аминную часть азометина оказывает прогнозируемое влияние на положение максимума излучения комплексов. Спектральные характеристики некоторых представителей данного класса координационных соединений указаны в таблице 1.

Эмиссионные характеристики КС цинка с азометиновыми производными ароматических аминов

| R ^{1*} | R ^{2*} | R ^{3*} | λ_{\max} | Форма образца | Ф | Ссылка |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------|-------|--------|
| H | H | H | 487 | поликрист. | 0,057 | [47] |
| H | H | H | 541 | P-p в DMSO | 0,02 | [55] |
| CH ₃ | H | H | 521 | поликрист. | 0,328 | [54] |
| | | | 480 | P-p в DMF | 0,031 | [47] |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 469 | P-p в DMSO | 0,06 | [55] |
| OCH ₃ | H | H | 524 | поликрист. | 0,18 | [54] |
| | | | 480 | P-p в DMF | 0,11 | [47] |
| N(CH ₃) ₂ | H | H | 547, 577 | поликрист. | 0,276 | [54] |
| | H | H | 542 | P-p в DMF | 0,007 | [47] |
| | H | H | 553 | P-p в DMF | 0,007 | [45] |
| CN | H | H | 520 | P-p в DMF | 0,012 | [47] |

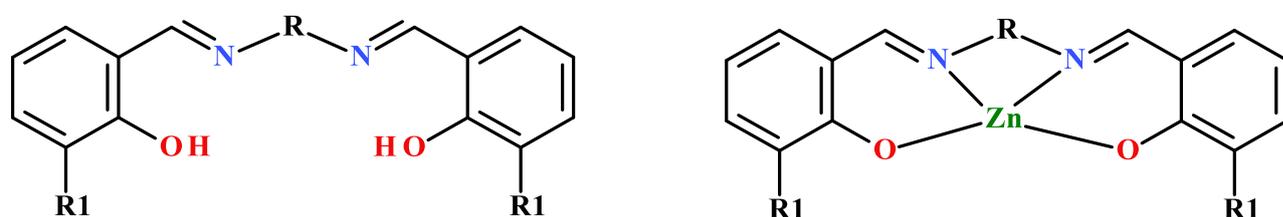
* обозначение заместителей соответствует схеме 1

Все описанные комплексы цинка являются флуоресцентными и время жизни возбужденного состояния для них находится в наносекундном диапазоне. Квантовый выход люминесценции для образцов в твердом состоянии заметно выше, чем для растворов, однако общая интенсивность люминесценции невелика, что ограничивает использование данных соединений для создания электролюминесцентных устройств, и только сравнительно недавно удалось получить эффективные OLED ячейки на основе данного типа комплексов.

1.2 Координационные соединения цинка на основе тетрадентатных N₂O₂ донорных оснований Шиффа

Значительно большее внимание в литературе уделено изучению комплексов цинка на основе N,N-бис(салицилиден)этилендиамина и его аналогов. Это в первую очередь связано с потенциальной возможностью практического применения таких соединений в различных отраслях, начиная от катализа и нелинейной

оптики до магнетизма и биологического имитирования металлоферментов. Кроме того, недавние исследования показали, что комплексы металлов на основе таких лигандов могут быть использованы как легирующие примеси или одиночные излучатели для органических светодиодных устройств.



II

Такие комплексы легко получают взаимодействием производных салицилового альдегида с диаминами различной природы и солями цинка по следующей схеме 3 где роль диаминовых фрагментов могут играть соединения различной природы.

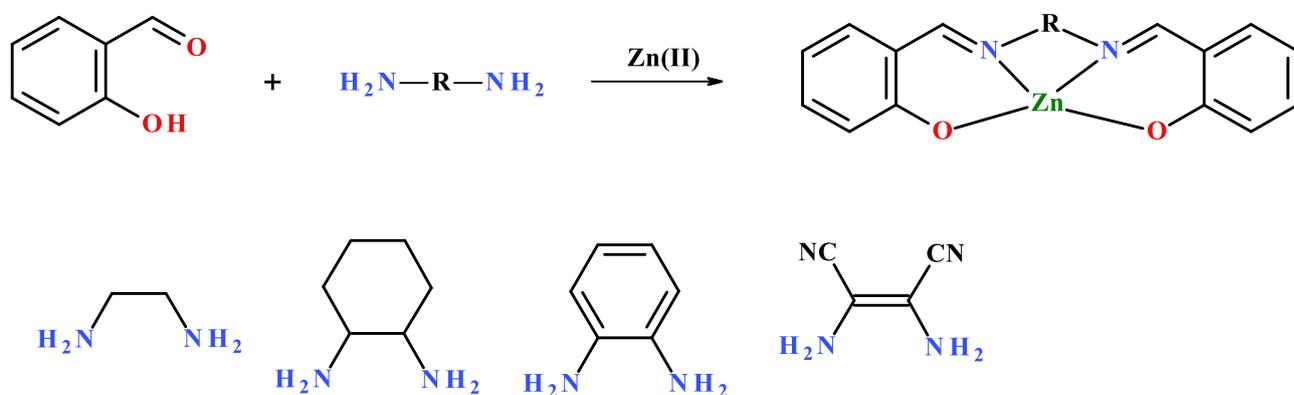


Схема 3 – Синтез КС цинка с азометиновым производными алифатических и ароматических диаминов (тип II)

Строение комплексов установлено по данным РСА и описано в работах [56-66]. В большинстве случаев катион цинка пентакоординирован. Координационный полиэдр цинка представляет искаженную тетрагональную пирамиду, в осно-

вании которой находятся два атома азота и два атома кислорода тетраэдратной депротонированной молекулы лиганда. Дополнительное место в координационной сфере занято молекулой растворителя, в роли которого выступают молекулы воды, спирта или пиридина. В ряде случаев координация растворителя не происходит и в ходе реакции образуются плоскоквадратные комплексы.

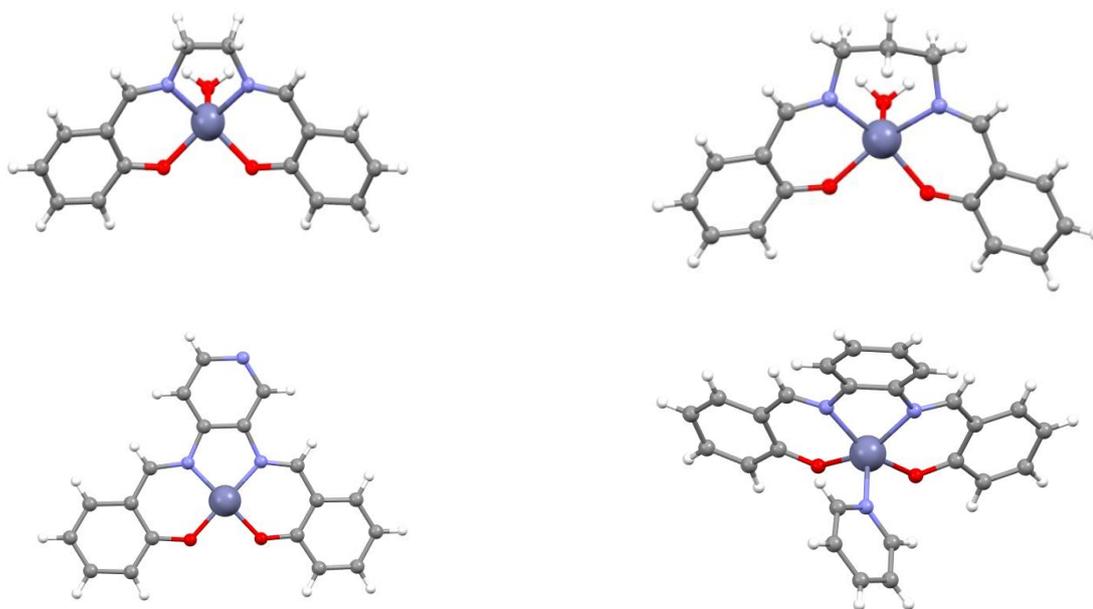


Рисунок 4 – Примеры КС типа II описанные в работах [56], [57], [58], [59]

Помимо моноядерных комплексов реакция H_2L с ацетатом цинка может приводить к кристаллизации биядерных соединений за счет связывания катионов цинка феноксимостиками.

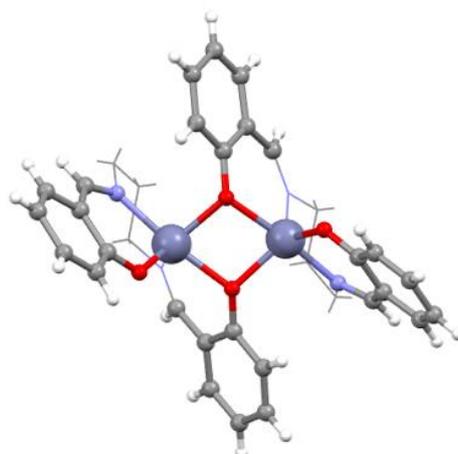
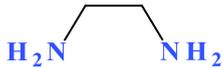
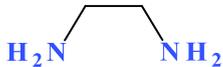
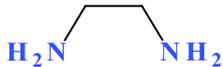
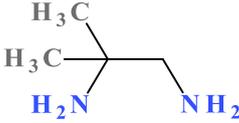
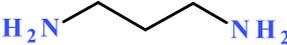


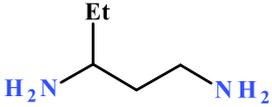
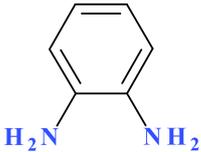
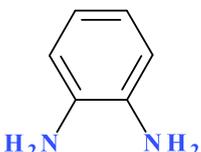
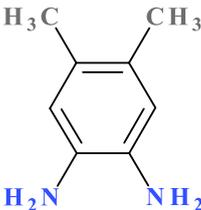
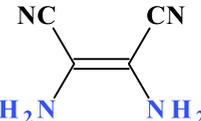
Рисунок 5 – Пример биядерного КС типа II [60]

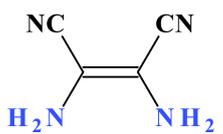
Положение максимума эмиссии описанных соединений сильно зависит от природы диаминовой части молекулы. Для алифатических спейсеров, максимум излучения соответствующих комплексов находится в синей области независимо от длины спейсера. При введении в структуру лиганда ароматического сопряженного спейсера, наблюдается батохромный сдвиг максимумов поглощения и эмиссии. Функционализация сопряженного спейсера также определяет положение пиков поглощения и излучения. Это связано с вовлечением кратных С-С связей ароматического фрагмента в общую систему делокализованных π -связей. Введение цианогрупп еще более смещает максимум люминесценции в красную область, так как связи $C\equiv N$ также вовлекаются в сопряженную систему, для таких соединений максимум эмиссии находится в области 630 – 660 нм. Введение заместителей в альдегидный фрагмент молекулы не приводит заметным смещениям максимума люминесценции описанных координационных соединений.

Таблица 2

Эмиссионные характеристики КС цинка с азометиновыми производными алифатических и ароматических диаминов

| Диамин | R1 | λ_{\max} , нм | Образец | Φ (поликрист.) | ссылка |
|---|-----|-----------------------|---------------------------------|---------------------|--------|
|  | H | 464 | поликрист. | 0,023 | [61] |
| | H | 447 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 436 | поликрист. (гидратированный) | 0,69 | [62] |
|  | H | 540 | поликрист. | 0,11 | [62] |
|  | OMe | 457 | поликрист. | 0,21 | [62] |
|  | H | 430 | поликрист. | 0,027 | [61] |
| | H | 444 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 468 | поликрист. | 0,047 | [61] |
| | H | 444 | Р-р в DMSO | | |

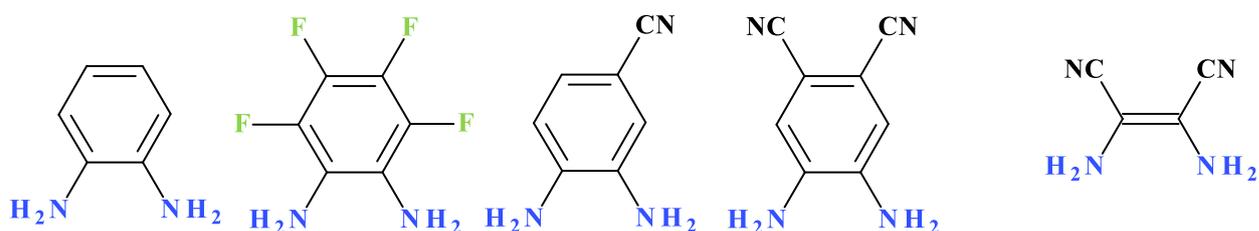
| | | | | | |
|---|-------------------------------|-----|------------|-------|------|
|  | H | 444 | поликрист. | 0,081 | [61] |
| | H | 447 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 468 | поликрист. | 0,033 | [61] |
| | H | 441 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 511 | поликрист. | 0,004 | [61] |
| | H | 507 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 538 | поликрист. | 0,10 | [62] |
|  | H | 515 | поликрист. | 2,2 | [63] |
| | H | 495 | Р-р в DMSO | 0,7 | |
|  | OMe | 570 | поликрист. | 0,03 | [62] |
|  | C ₂ H ₅ | 540 | Р-р в DMSO | - | [64] |
|  | H | 527 | поликрист. | 0,003 | [61] |
| | H | 505 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 549 | поликрист. | 0,003 | [61] |
| | H | 516 | Р-р в DMSO | | |
|  | H | 634 | поликрист. | 0,006 | [61] |
| | H | 660 | Р-р в DMSO | | |

| | | | | | |
|---|-------------------------------|-----|------------|---|------|
|  | C ₂ H ₅ | 645 | P-p в DMSO | - | [64] |
|---|-------------------------------|-----|------------|---|------|

Все описанные комплексы цинка являются флуоресцентными и время жизни возбужденного состояния для них находится в наносекундном диапазоне.

В работе [64] подробно описано использование азометиновых комплексов цинка с тетрадентатными N₂O₂ донорными лигандами, применяемых в создании флуоресцентных зондов, которые используются для визуализации клеточных процессов. Чаще всего в качестве таких зондов используются люминесцирующие комплексы переходных металлов (Ir(III), Ru(II) Re(I)) и комплексы платины(II), потому что они обладают легко настраиваемой и интенсивной люминесценцией. Однако, большинство таких соединений токсичны, и в данный момент, комплексы d¹⁰ металлов привлекают все большее внимание, так как являются биодоступным, входят в состав многих ферментов, обладают интенсивной и двухфотонной фотолюминесценцией. Учеными создана цветовая палитра для одно- и двухфотонной визуализации живых клеток и проанализирована структурная взаимосвязь между фотофизическими свойствами и биологическим поведением цинковых комплексов на основе диаминов с различными электрон-акцепторными свойствами и производных салицилового альдегида, эмиссия которых изменяется в диапазоне от голубого до темно-красного (489 – 659 нм).

Чтобы исследовать влияние диаминового фрагмента на положение максимума эмиссии для описания выбраны координационные соединения с одинаковыми N(C₂H₅)₂- заместителями в пара-положении ароматической части альдегидного фрагмента. Установлено, что в ряду диаминов:



наблюдается плавный батохромный сдвиг максимума люминесценции от 501 до 625 нм с усилением электрон-акцепторных свойств диаминовых звеньев.

Замещение фенильного мостика на пиридиновый или пиразиновый фрагменты не приводит к заметному сдвигу максимума излучения, он заметно шире и находится в области 507 – 544 нм. На рисунке представлены спектры люминесценции соответствующих координационных соединений цинка, цвет линии совпадает с положением максимума эмиссии на цветовой шкале.

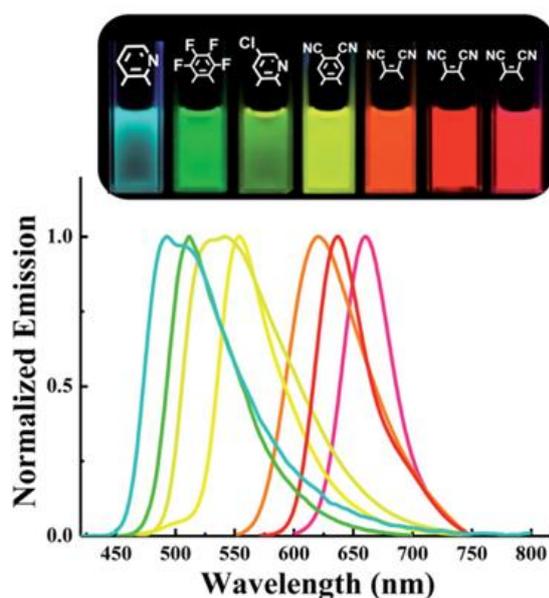


Рисунок 6 – Спектры люминесценции КС II с диаминовыми фрагментами различной природы [64]

Кроме этого, были проведены эксперименты по визуализации живых клеток с целью изучения влияния структуры и фотофизических свойств комплексов на клеточное поведение. Установлено, что с усилением электрон-акцепторных свойств диаминового фрагмента, внутриклеточная эмиссия плавно смещается от 496 до 604 нм. Кроме того, доказано, что комплексы локализуются в лизосомах.

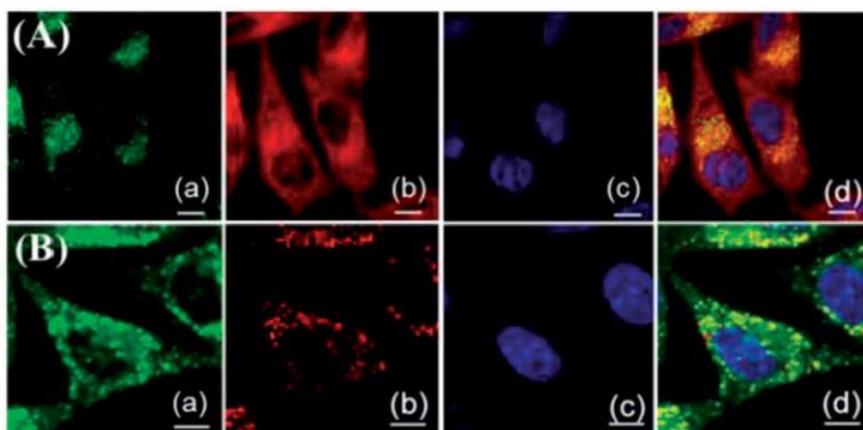


Рисунок 7 – Однофотонная многоцветная визуализация живых клеток комплексами цинка

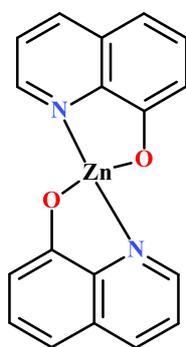
В работах [61, 62] подробно изучено влияние природы диаминового и альдегидного фрагментов лиганда на фотофизические свойства координационных соединений цинка на примере серии комплексов, проявляющих фотолюминесценцию в диапазоне от темно-синей до красной области спектра. Интересно, что люминесценция соединений разгоралась в растворах, тушение люминесценции в твердых образцах приписывается сильным межмолекулярным взаимодействиям в аморфных тонких пленках. Как важные факторы, влияющие на интенсивность и максимум эмиссии образцов, отмечены размер π -сопряженной системы и электронные эффекты диаминового фрагмента. Анализ опубликованных данных показал, что усиление конъюгации и введение электрон-донорных заместителей приводит к значительному уменьшению разности энергий между ВЗМО и НВМО, что подтверждается компьютерным моделированием.

Для всех комплексов с алифатическим мостиком характерна люминесценция с максимумом излучения в синей и зеленой области от 422 до 482 нм. Максимальный гипсохромный сдвиг наблюдается для комплекса с циклогексадиенилом в роли диаминового фрагмента. При замене салицилового альдегида на о-ванилин наблюдается батохромный сдвиг максимума эмиссии при одинаковых диаминовых фрагментах соответствующих комплексов. Противоположная тенденция наблюдалась для соединений с 2,4-дигидроксибензальдегидом: для них наблюдается гипсохромный сдвиг максимума эмиссии. Установлено, что образование со-

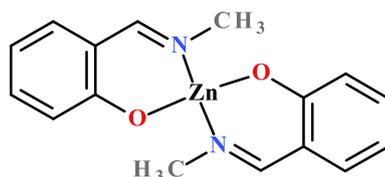
пряженной системы кратных связей, включающих все фрагменты лиганда приводит к батохромному смещению максимума люминесценции. Таким образом, введением различных функциональных групп в альдегидную и диаминовую часть лиганда можно получить координационные соединения, фотолюминесценция которых покрывает практически весь видимый диапазон спектра.

1.3 Комплексы цинка как эмиттеры в OLED устройствах

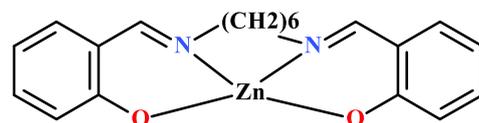
Первое сообщение об использовании координационных соединений цинка в качестве эмиттеров для OLED было опубликовано в 2000 г. [67]. В этой пионерской работе описан ряд комплексов цинка, использованных для получения белых OLED (WOLED). Белый цвет получали за счет комбинации люминофоров, излучающих в желтой и синей области спектра. В качестве источника генерирующего ярко-желтый свет был использован комплекс бис(8-гидроксихинолинат)цинка (а), а азометиновые комплексы: бис(N-метилсалицилиденамино)цинк (б) и (N, N-биссалицилиденгексан-1,6-диаминато)цинк (в) играли роль синих эмиттеров.



а



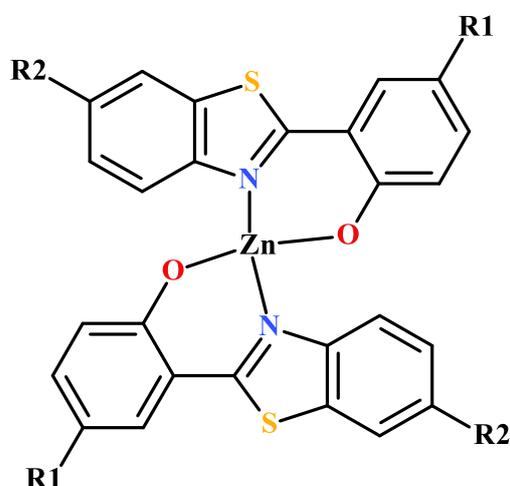
б



в

Электр люминесценция исследовалась на примере двухслойных структур состава (ITO/TPD (50нм)/комплекс (50 нм)/Al), (TPD-N, N-бис(3-метилфенил)-N,N-дифенил-1,1-бифенил-4,4-диамин). Максимальная яркость составила 16200 кд/м² (при 20 В), 420 (при 22В), 1460 кд/м² (при 16В) и 10190 кд/м² (при 8 В). Одним из наиболее эффективных электр люминофоров оказался комплекс цинка с 2-гидроксифенилбензотиазолом. За счет широкой полосы излучения бис (2-(2-

гидроксифенил)бензотиазолат) цинк $Zn(BTZ)_2$ является одним из лучших белых электролюминесцентных материалов. Следует отметить, что широкая полоса излучения появляется именно в спектре электролюминесценции, что, по мнению авторов, связано с образованием эксиплексов при пропускании электрического тока. Дополнительным преимуществом комплекса $Zn(BTZ)_2$ является его высокая электрон-транспортная активность, превышающая аналогичные показатели наиболее распространенного электронтранспортного материала (8-гидроксихинолиналюминия).

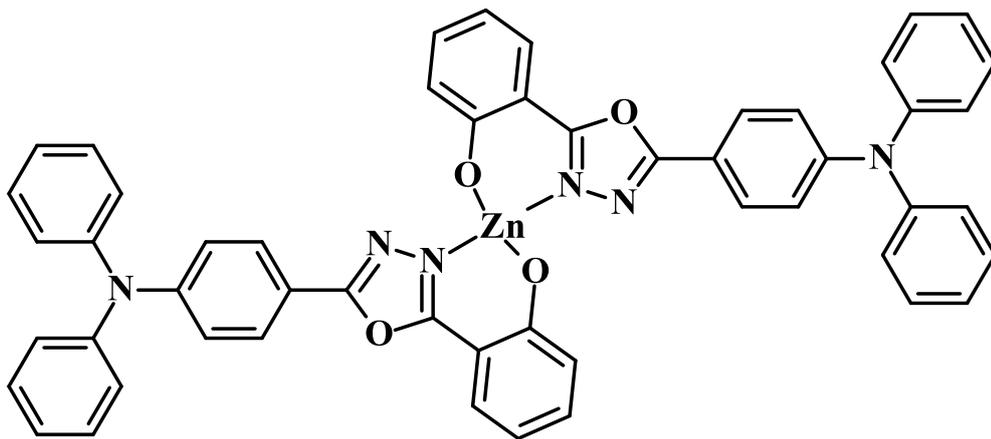


В работе [68] исследовалась настройка цвета люминесценции путем введения заместителей разной природы в ароматические фрагменты лиганда. Было установлено, что максимум излучения смещается от 479 нм до 583 нм при переходе от электроноакцепторных к донорным группам. Данные комплексы показали хорошие характеристики, при использовании их в качестве излучающего слоя в нелегированных органических светодиодах, максимальная яркость для них составила 10010 кд/м^2 . Что еще более важно, некоторые цинковые комплексы были успешно протестированы в качестве материалов-матриц для красных OLED и показали значительно улучшенные характеристики с пониженным напряжением и повышенной эффективностью по сравнению с традиционной матрицей CBP (4,4-бис(N-карбазолил)бифенил). В частности, устройство ITO/PEDOT:PSS (40 нм)/NPВ (20 нм)/Ir(пиq)₃: комплекс /Alq₃(40 нм)/LiF (1 нм)/Al. С использованием

метоксизамещенного комплекса $Zn(BTZ)_2$ в качестве допанта показало яркость 24870 кд/м² и максимальную эффективность 17,51%, что значительно превосходит показатели (11710 кд/м² и 12,6%) устройства, использующего СВР.

В целом установлено, что комплексы с азометинами заметно уступают аналогичным комплексам на основе гетероциклических лигандов. Более высокие показатели яркости этого семейства комплексов отчасти связаны с хорошей электрон-транспортной способностью этих соединений, что экспериментально подтверждено измерениями подвижности электронов.

Одной из проблем, требующих решения для массового внедрения OLED технологий, является сложность процесса изготовления подобных устройств. Вариантом решения этой проблемы можно рассматривать объединение в пределах одной молекулы свойств эмиттера и электрон- или дырочно-транспортного материала. Достижение этого возможно путем химической модификации лигандов и внедрения электрон/дырочно-транспортных фрагментов в молекулярную структуру эмиттеров. В работе [69] описано электролюминесцентное устройство на основе комплекса цинка с бис-[2-(2-гидроксифенил)-5-(4-N, N-дифениламин) фенил-1,3,4-оксадиазолом].

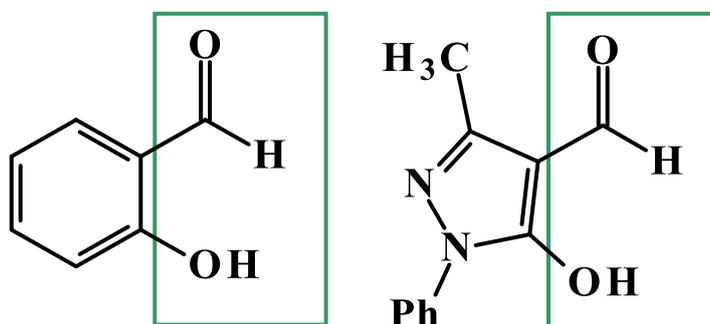


Комплекс генерировал свечение в синей области (486 нм), но яркость данного OLED оказалась не высокой и составила 271 Кд/м².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

Анализ литературных данных показывает, что эффективность и яркость описанных синих OLED заметно ниже аналогичных источников зеленого и красного цвета, что препятствует созданию полноцветных электролюминесцентных устройств и внедрению их в практику. Следует отметить, что синяя фото- и электролюминесценция комплексов цинка с азометиновыми производными делает их привлекательными материалами для генерации синего излучения, однако для достижения более высоких показателей яркости и эффективности необходима дальнейшая химическая модификация органических лигандов, направленная на оптимизацию электрон-транспортных, пленкообразующих и других свойств, ключевых для производства долгоживущих OLED ячеек.

Одним из путей улучшения показателей может послужить использование альтернативных азометиновых оснований, например пиразолона - гетероциклического аналога салицилового альдегида.



Наличие нескольких гетероатомов и системы сопряженных циклов в перспективе должно улучшить фотофизические свойства координационных соединений на их основе.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные соединения и материалы

Используемые при синтезе лигандов и координационных соединений коммерчески доступные растворители – этанол, метанол, ДМФА, ДМСО, хлороформ, ацетонитрил, диэтиловый эфир фирм Merck и Aldrich использовали без дополнительной очистки или сушили и очищали с помощью стандартных методик [70].

В синтезе лигандов в качестве исходных реактивов использовали 1-фенил-3-метилпиразол-5-он, анилин, 4-метиланилин, 4-фторанилин, 4-метоксианилин, 4-tertбутиланилин, 2-фторанилин, 2-метоксианилин, 2,4,6-триметиланилин, бензен-1,4-диамин, 4-нитроанилин, этилендиамин, пропилен-1,3-диамин, пропан-1,2-диамин, бутан-1,4-диамин, гексан-1,6-диамин, гептан-1,7-диамин, циклогексан-1,2-диамин, фенил-1,2-диамин, 4-метилфенил-1,2-диамин, 2,3-диаминобут-2-ендинитрил фирм Merck и Aldrich.

В качестве исходной соли при синтезе координационных соединений использовали: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.).

В качестве вспомогательных реактивов при синтезе лигандов и координационных соединений использовали гидроксид натрия, гидроксид калия, оксид кальция, соляную кислоту, триэтиламин, хлорангидрид ортофосфорной кислоты, бензоилхлорид квалификации не ниже «х.ч.».

2.2 Синтез органических лигандов

Синтез 3-метил-1-фенил-4-(диметиламинометил)-пиразол-5-она

К 23 г (0,15 моль) оксохлорида фосфора(V), охлажденного до 0 °С, при перемешивании добавили 27,45 г (0,45 моль) N,N-диметилформаида, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. Полученную смесь выдержали 30 минут при 0 °С, после чего добавили 26,1 г (0,15 моль) 3-метил-1-фенилпиразол-5-она и прекратили охлаждение. Температура самопроизвольно повысилась до 45 °С. Реакционную смесь поместили в водяную баню и перемешивали при тем-

пературе 45–50 °С в течение трех часов, после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Полученную смесь охладили до 0 °С и добавили при перемешивании 50 мл ледяной воды. Полученный раствор нейтрализовали 30% раствором NaOH до pH = 5-6. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством ледяной воды и высушили на воздухе. После перекристаллизации из этилацетата получили кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 134–136 °С, что практически совпадает с литературными данными [71]. Выход продукта составляет 80–85% от теоретически возможного.

Синтез 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она

К раствору 5,6 г KOH в 100 мл воды добавили 22,9 г (0,1 моль) 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометиленипиразол-5-она. Реакционную смесь поместили на водяную баню и перемешивали при температуре 45–50 °С в течение трех часов, после чего охладили до 0 °С и подкислили 10% раствором соляной кислоты до pH = 2. Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этилацетата. Получено кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 173 °С, которая практически совпадает с литературными данными [71]. Выход продукта реакции составил 80–85% от теоретически возможного.

Синтез 4-бензоил-5-метил-1-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она

К 17,4 г (0,1 моль) 1-фенил-3-метилпиразол-5-она при нагревании добавили 60 – 80 г диоксана. После 30 минут перемешивания добавили 14 г оксида кальция. Затем в течение 1 минуты небольшими порциями добавили 11,5 мл хлористого бензоила и кипятили 30 минут. Полученный кальциевый комплекс вылили в 2N раствор соляной кислоты. В результате получили кристаллы кремового цвета с температурой плавления 120 °С, что практически совпадает с литературными данными. [72], их отфильтровали и перекристаллизовали из раствора метанол-вода, слегка подкисленного HCl. Выход продукта реакции составил 80–85% от теоретически возможного.

2.3 Синтез координационных соединений

Синтез координационных соединений с азометиновыми производными анилинов $Zn(L^1)_2 \cdot 0,5EtOH$ (1); $Zn(L^2)_2$ (2); $Zn(L^3)_2$ (3); $Zn(L^4)_2$ (4); $Zn(L^5)_2$ (5); $Zn(L^6)_2 \cdot EtOH$ (6); $Zn(L^7)_2$ (7); $Zn(L^8)_2$ (8) осуществлялся по общей методике. К раствору соответствующего анилина (1 ммоль) в 10 мл 96% этанола добавляли раствор 1 ммоль 1-фенил-3-метил-4-формил-5-пиразолона в 25 мл 96% этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали при нагревании на магнитной мешалке в течение 1 часа. Затем добавляли 0,5 ммоль дигидрата ацетата цинка и 1 мл 1М раствора NaOH. Смесь перемешивали при нагревании еще 1 час. Выпавшие осадки выдерживали в маточном растворе 12 ч, затем фильтровали, промывали этанолом и сушили на воздухе. После перекристаллизации из этанола выход продуктов составил 44-67%.

Синтез комплексов $Zn(L^9)_2$ (9); $Zn(L^{10})_2$ (10); $Zn(L^{11})_2$ (11); $Zn(L^{12})_2$ (12), $Zn(L^{13})_2$ (13), $Zn(L^{14})_2$ (14); $Zn(L^{15})_2$ (15) осуществлялся по общей методике. К раствору 2 ммоль 4-бензоил-5-метил-1-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она в 50 мл безводного метанола добавляли 2 ммоль соответствующего анилина 219 мг (1 ммоль) $Zn(AsO)_2 \cdot 2H_2O$ кипятили в течение 4 ч. За это время образовался осадок. Осадок фильтровали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. После перекристаллизации из этанола выход продуктов составил 80-85%.

Синтез комплексов $(ZnL^{16}) \cdot H_2O$ (16); $(ZnL^{17}) \cdot H_2O$ (17); (ZnL^{18}) (18); (ZnL^{19}) (19); (ZnL^{20}) (20); (ZnL^{21}) (21); (ZnL^{22}) (22); (ZnL^{23}) (23); (ZnL^{24}) (24); (ZnL^{25}) (25) осуществлялся по общей методике. К раствору 4-формил-3-метил-1-фенилпиразол-5-она (808 мг, 4 ммоль) в 50 мл метанола добавляли 2 ммоль соответствующего диамина и перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 1 часа. После этого к раствору добавляли твердый $Zn(AsO)_2 \cdot 2H_2O$ (438 мг, 2 ммоль) и раствор Et_3N (400 мг, 4 ммоль) в 10 мл метанола. Перемешивали при 50°C в течение 8 часов. Осадок фильтровали, промывали холодным ме-

танолом и эфиром и сушили под вакуумом. После перекристаллизации из этанола выход продуктов составил 67 – 85%.

2.4 Методы исследования синтезированных соединений

Элементный анализ. Анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили с использованием анализатора *EuroEA 3000* путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания. Точность определения содержания элементов составила 0,1%.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры твёрдых образцов были записаны в интервале 4000-400 см⁻¹ на Фурье-спектрометре *Spectrum Two PerkinElmer* с однолучевым сканирующим интерферометром, укомплектованный универсальной алмазной НПВО приставкой. Положения полос определялись с точностью ±1 см⁻¹. Отнесение полос проводили с помощью данных справочной литературы [73–76].

Термогравиметрический анализ. Термический анализ проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли с использованием синхронного термического анализатора /STA/ 6000 в атмосфере азота. Скорость нагревания образца составляла 10°C/мин. в диапазоне от 30 до 700 °C.

Электронная спектроскопия. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов, а также спектры поглощения растворов исследуемых соединений в УФ и видимом диапазонах регистрировали на спектрофотометре Cintra 4040.

Рентгеноструктурный анализ. Определение структуры монокристаллов методом рентгеновской дифракции проводили на приборах Bruker Apex-II CCD с дифрактометром Xcalibur, Eos (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и SuperNova, оборудованном HyPix-3000 детектором и источником монохроматического излучения (CuK α , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Структуры были опреде-

лены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELX-97 и SHELX-2014) [77]. Детали рентгеноструктурного анализа для каждого соединения приведены в Приложении А. Кристаллографические данные всех соединений депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных

Масс-спектры получены на приборе *Finnagan TSQ 700* в режиме положительных ионов. Образцы растворяли в метаноле. Ионы определяли путем сканирования в диапазоне m/z 50-2000.

Циклическая вольтамперометрия. Измерения циклических вольтамперограмм выполнялись в классической трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата *Interface 1000T от Gamry Instruments*. Все эксперименты проводились в 2 мМ растворе исследуемых комплексов в 0,1 М электролите $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{ДМФА}$, обезвоженном в течение 15 мин перед измерениями с использованием газообразного аргона со скоростью сканирования $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциалы были откалиброваны с использованием формального потенциала окислительно-восстановительной пары ферроцена. Уровни энергии наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) были рассчитаны из потенциалов окисления.

Спектроскопия возбуждения и люминесценции. Спектры возбуждения и люминесценции как растворов, так и твердых образцов регистрировали на спектрофлуориметре *FluoroMax-4*. Квантовые выходы люминесценции твердых образцов определяли абсолютным методом интегрирующей сферы Quanta-φ. Время жизни люминесценции определяли на приборе Флюорат-02-Панорама.

Электрические характеристики. Электрические исследования проводили с использованием полупроводникового анализатора *Keysight B1500* в экранирующей камере (ячейке Фарадея). Максимальные напряжения по амплитуде не превышали $\pm 5 \text{ В}$ и ограничивались по току до 100 мА. Для исследования проводящих свойств комплексов цинка были приготовлены тонкие пленки путем заливки из соответствующих растворов в хлороформе (концентрация 2 мг/мл). После тща-

тельного перемешивания и выдержки (не менее 48 ч при 293 К) полученные растворы объемом 1 мл наносили на Al и ITO.

Электролюминесценция. OLED-устройства были созданы с использованием послойного термовакuumного осаждения функциональных органических слоев и металлических электродов на предварительно очищенные стеклянные подложки со слоем ITO. Осаждение проводилось в вакууме при 105 Торр. Активная площадь устройств 2×3 мм². Зависимости плотности от напряжения и яркости от напряжения регистрировали с помощью анализатора параметров полупроводников HP 4145A. Измерение яркости производилось с помощью калиброванного фотодиода. Спектры электролюминесценции регистрировали на спектрометре Ocean Optics USB2000.

Квантово-химические расчеты. Структуры комплексов были оптимизированы методом B3LYP/6-31G(d)10 в вакуумном приближении. Для оптимизированных структур вертикальные спектры поглощения были рассчитаны тем же методом B3LYP/6-31G(d) в зависящем от времени (TD) приближении DFT с учетом эффекта растворителя с помощью модели поляризованного континуума (PCM). QTAIM-анализ Бадера был проведен на основе полученных рентгеновских геометрий с целью неявного учета эффекта кристаллической упаковки. Энергии координационных, водородных и других нековалентных связей были оценены с помощью соотношения Эспиноса-Молинса-Лекомта (EML): $E = 0,5 v(r)$, где $v(r)$ - значение плотности потенциальной энергии (отрицательное по определению) в соответствующей критической точке (КТ) связи типа (3, -1) Бадера. Расчеты DFT и TDDFT проводились с использованием программы GAUSSIAN а расчеты QTAIM проводились в пакете программ AIMAll.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она на основе производных анилина

Анализ литературных данных показал, что хелатные комплексы цинка с лигандами на основе азометинов, проявляющие ярко-выраженные люминесцентные свойства, привлекают все большее внимание благодаря доступности, термической стабильности, широкой вариабельности структур, электрон-транспортной способности, легкой сублимации при формировании пленок, а так же как гибридные материалы, используемые для создания активных слоев электролюминесцентных устройств. Особый интерес представляют соединения, проявляющие люминесценцию в диапазоне 400 - 450 нм – так называемые – «синие люминофоры» благодаря тому, что они являются основными составляющими белых излучателей в оптоэлектронике и полноцветных OLED. Варьирование люминесцентных свойств легко реализуется за счет модификации органических лигандов, что является ключевым подходом при получении координационных соединений с заданными фотофизическими свойствами. Кроме того, люминесцентные свойства комплексов чувствительны к особенностям кристаллической упаковки и способу координации лиганда, которые можно настраивать изменением природы металла, температуры, растворителя, pH и др. [61,78]. Такой подход позволяет получать структурно близкие соединения, эмиссия которых покрывает весь видимый диапазон спектра. Однако имеющиеся примеры люминесцентных координационных соединений салицилового альдегида не показывают желаемых характеристик, позволяющих внедрять их в электронику. В связи с этим, актуальным остается поиск новых люминофоров на базе оснований Шиффа. В последнее время все большее внимание привлекают азометиновые производные 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (ФП) – структурного аналога салицилового альдегида [79].

Азометиновые произвольные ФП – соединения HL^1-HL^8 (1) – представляют интерес для синтеза люминесцентных комплексов, в связи с:

- 1) наличием в структуре ароматических колец, являющихся эффективными фотоантеннами;
- 2) возможностью π -сопряжения ароматических и гетероароматических фрагментов, позволяющая варьировать фотофизические характеристики за счет изменения кристаллической упаковки;
- 3) возможностью введения заместителей различной природы в ацильный и в аминовый фрагмент.

Исходные лиганды легко получают путем конденсации формилпиразолона и соответствующих ароматических аминов в спиртовом растворе. Азометины представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета с температурой плавления от 150 °С до 172 °С.

Строение HL^1-HL^8 установлено на основании элементного анализа, ИК, 1H -ЯМР спектроскопии. Согласно литературным данным азометиновые производные 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она могут существовать в четырех возможных таутомерных формах А – D реализуемых как в растворе, так и кристаллическом состоянии (схема 4).

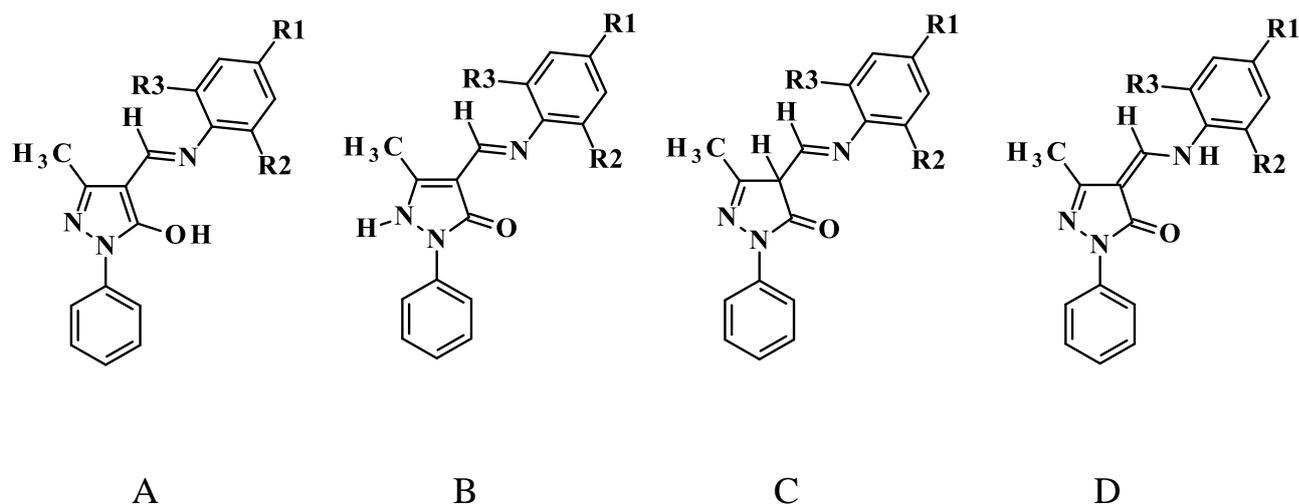


Схема 4 – Таутомерные формы азометиновых лигандов HL^1-HL^8

Таутомеры различаются положением атома водорода, который может располагаться у кислорода (имин-ол (форма - А)), азота (имин-он (форма -В)) и угле-

рода (имин-он (форма - C)) атома пиразолонового кольца или у азометинового атома N (амин-он) (форма - D) [80].

Данные ЯМР-спектроскопии указывают, что исходные лиганды существуют в аминной форме D, о чем свидетельствует наличие сигнала «кислого» протона NH группы в области 11.50-11.63 м.д. и дублетный сигнал формильного атома водорода в области 8,05-8,11 м.д. Данные ИК-спектроскопии также согласуются с предположением о предложенной выше таутомерной форме лигандов. ИК-спектры соединений HL¹-HL⁸ содержат интенсивную полосу Амид-I в области 1660-1672 см⁻¹. Кроме этого в области 1273-1281 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса характерная для валентных колебаний связи C-N вторичного амина.

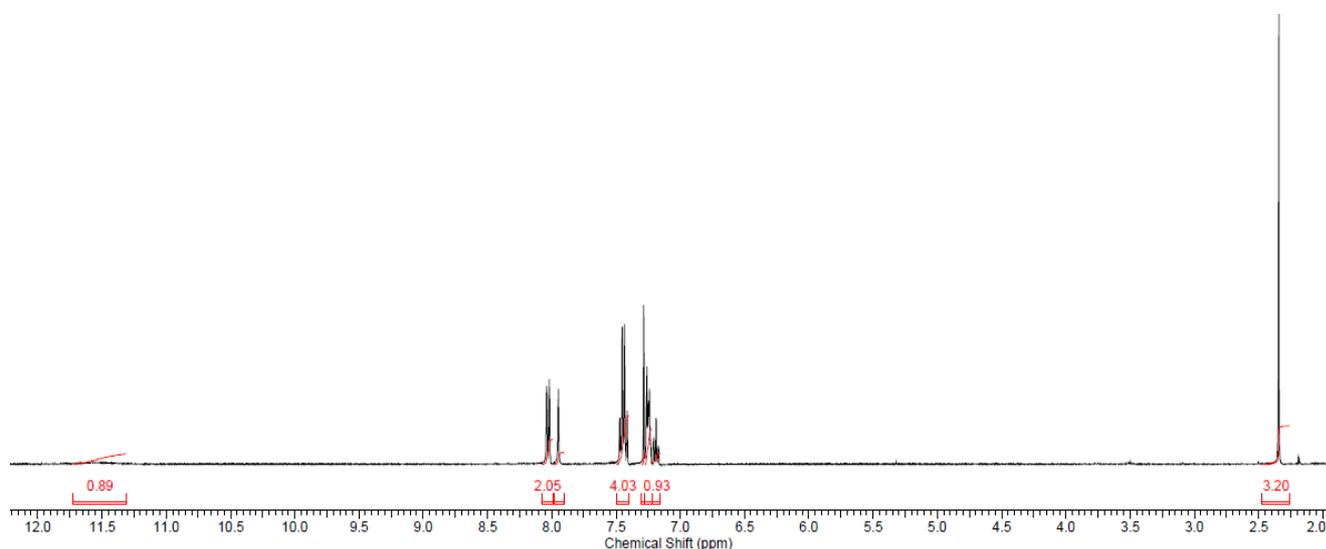
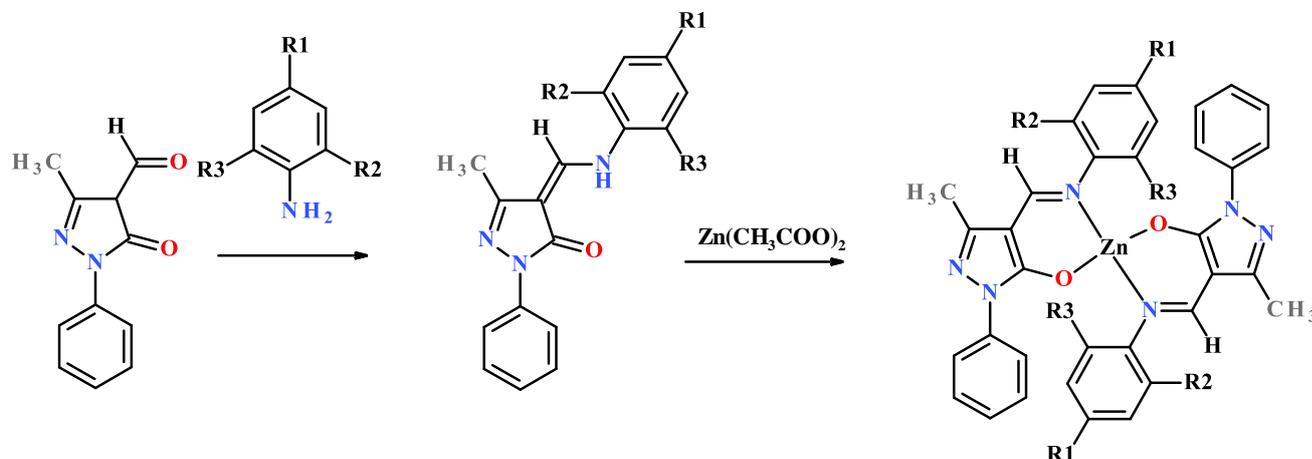


Рисунок 8 – ¹H ЯМР спектр HL¹

Бисхелатные комплексы цинка **1-8** синтезировали кипячением в этаноле соответствующего азометина и дигидрата ацетата цинка в мольном отношении 2:1. Использование ацетат-анионов, не позволяет полностью связать выделяющиеся при комплексообразовании ионы водорода, что приводило к уменьшению выхода продуктов реакции, в связи, с чем, для обеспечения полного депротонирования лиганда реакцию в присутствии гидроксида натрия (схема 5). Все комплексы являются мелкокристаллическими веществами от белого до светло-желтого цвета. Синтезированные координационные соединения устойчивы на воздухе длитель-

ное время и умеренно растворимы в хлороформе, метаноле, этаноле и ацетонитриле. По данным элементного анализа и масс-спектрологии комплексы **1-8** имеют ожидаемую стехиометрию состав ZnL_2 .



- 1** – R1 = R2= R3= H; **2** – R1 = F, R2= R3= H; **3** – R1 = CH₃, R2= R3= H; **4** – R1 = CH₃O, R2= R3= H; **5** – R1 = C(CH₃)₃, R2= R3= H; **6** – R1 = R3= H, R2= F; **7** – R1 = R3= H, R2= CH₃O, **8** – R1 = R2= R3= CH₃

Схема 5 – Синтез азометинов HL¹-HL⁸ и комплексов цинка **1-8**

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии азометины координируются в депротонированной иминовой форме А, как в растворах, так и твердом состоянии.

В спектрах комплексов цинка **1-8** регистрируются малоинтенсивные полосы валентных колебаний групп C_{ар}-Н в области 3090–3010 см⁻¹ и CH₃-групп в области 2980–2850 см⁻¹. В области 1610–1400 см⁻¹ наблюдается серия валентно-деформационных колебаний ароматических и гетероциклических колец. Наиболее показательным в ИК-спектрах комплексов является исчезновение полосы Амид-I в области 1660-1672 см⁻¹. Вместо этого появляется полоса, отсутствующая в ИК-спектре свободных лигандов с максимумом при 1335–1353 см⁻¹, характерная для колебаний C–O, и полоса валентных колебаний азометиновой группы C=N, в области 1612–1622 см⁻¹. В низкочастотной области спектров комплекса 1-8 выделены полосы, отвечающие колебаниям Zn–O и Zn–N, соответственно, в областях и 432-438 см⁻¹ и 621-633 см⁻¹. Таким образом, можно предположить, что координация азометиновых лигандов происходит через атомы азота и кислорода.

Спектры ^1H -ЯМР комплексов были записаны в растворах CDCl_3 . Синглетные сигналы протонов $\text{HC}=\text{N}$ обнаружены для всех комплексов в диапазоне 8,17–8,30 м.д., при этом отсутствуют сигналы, «кислых» протонов, что свидетельствует о координации депротонированных форм лигандов [79].

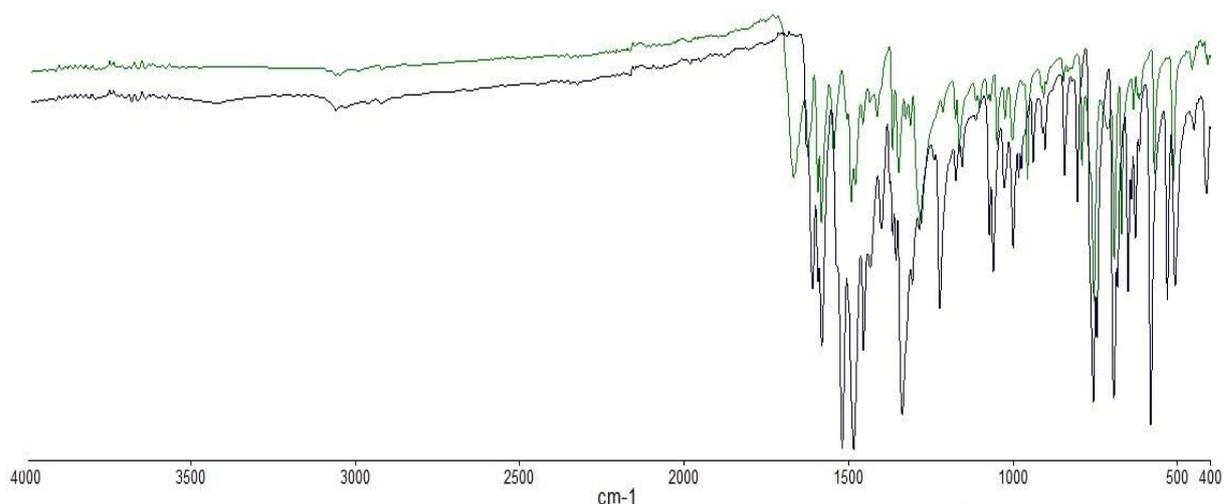


Рисунок 9 – ИК спектры HL^1 – зеленый, $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$ – черный

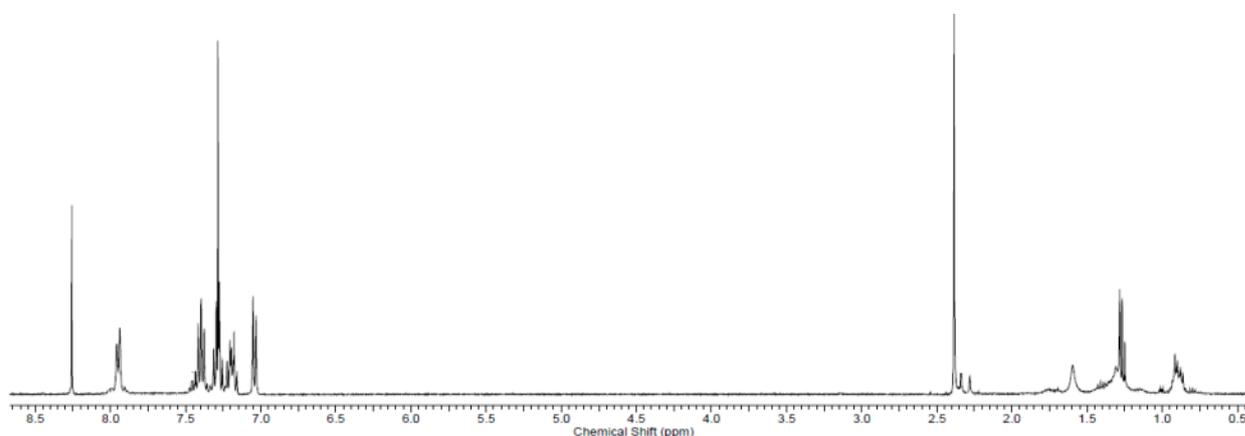


Рисунок 10 – ^1H ЯМР спектр $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$

Поскольку полученные вещества рассматривались как кандидаты для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств была исследована их термическая стабильность. Термическую стабильность образцов определяли экспериментально по кривым потери массы в атмосфере азота при скорости скани-

рования $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}^{-1}$. На кривой ТГА комплекса **6** (рисунок 11) наблюдается потеря массы на 5% при температуре 80 - 130 $^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует об удалении сольватной молекулы этанола. Десольватация не сопровождается заметными тепловыми эффектами, что указывает на то, что молекула растворителя не координирована. Дальнейшее нагревание не приводит к заметной потере массы вплоть до температуры 320 $^{\circ}\text{C}$, что указывает на высокую устойчивость десольватированного образца. Дальнейшее нагревание приводит к разложению комплекса. Кривые ТГА комплексов **1-5** и **7-8** свидетельствуют о их высокой термической стабильности, что можно оценить по температурам разложения (T_d), которые соответствуют потере веса на 2%. Наилучшие показатели были получены для комплексов 1, 5 и 8, для которых разложение начиналось только при 355, 330, и 335 $^{\circ}\text{C}$ соответственно.

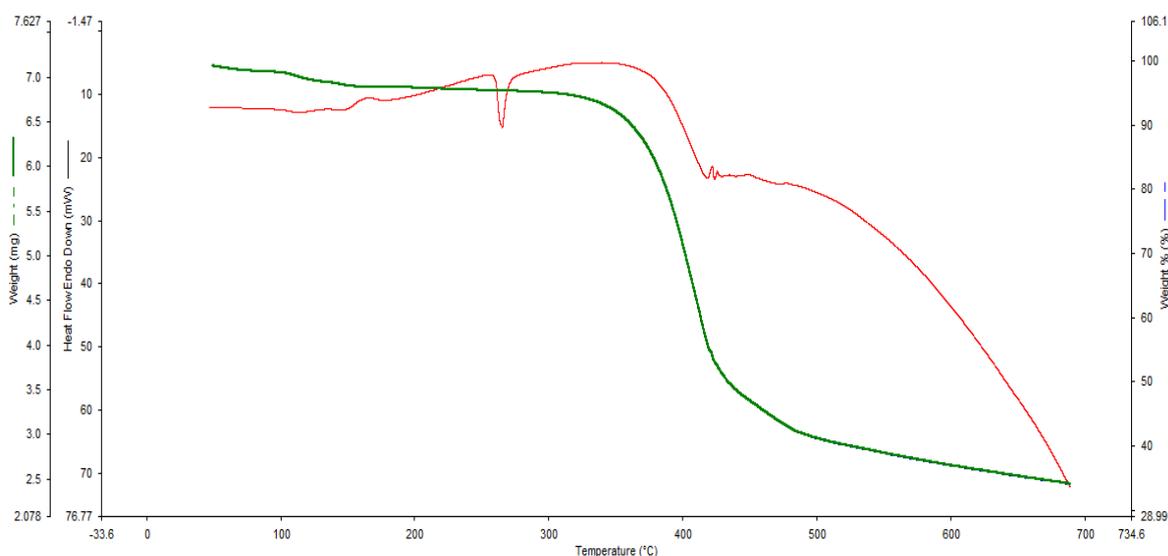


Рисунок 11 – Кривые ТГА и ДСК для комплекса **6**

Примечательно, что введение заместителей в ароматическое кольцо, приводит к уменьшению T_d , тогда как **1** показал максимальное значение T_d при 355 $^{\circ}\text{C}$ (рисунок 12). Дальнейшее нагревание выше 400 $^{\circ}\text{C}$ приводит к разложению комплексов с последовательностью сложных потерь массы и не заканчивается до окончания нагревания при 550-575 $^{\circ}\text{C}$. Оставшийся масса соответствует теорети-

ческому значению, рассчитанному путем принятия оксида цинка за конечный продукт.

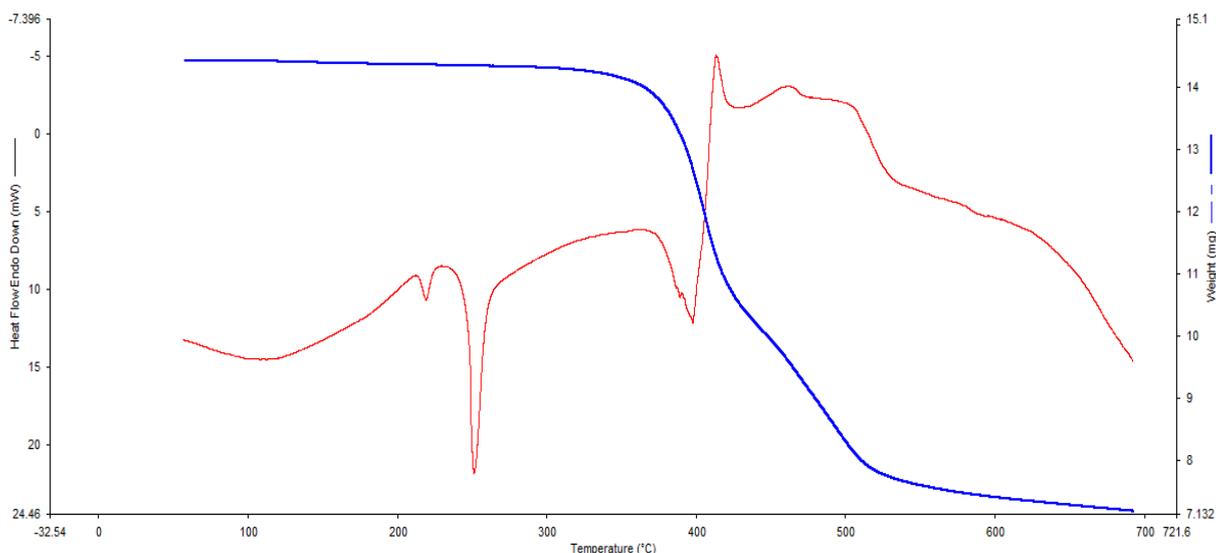


Рисунок 12 – Кривые ТГА и ДСК для комплекса **1**

Дальнейшие работы проводились для комплексов **1**, **5** и **8**, продемонстрировавших наилучшие показатели яркости. Первые сканы ДСК при нагревании подтвердили, что комплексы были получены в виде кристаллических материалов со значениями температуры плавления (T_m) 247 (**1**), 254 (**5**) и 267 (**8**) °С соответственно. При плавлении комплексов наблюдаются резкие эндотермические пики. Среди трех комплексов $Zn(L^8)_2$ имеет более высокую температуру плавления, чем два других комплекса $Zn(L^1)_2$ и $Zn(L^5)_2$. Во время сканирования ДСК при охлаждении не наблюдались пики, связанные с кристаллизацией. При повторном ДСК в режиме нагрева, удалось определить температуру стеклования (T_g) для комплексов **5** и **8** при 111 до 107 °С соответственно. Для комплекса **1** в интервале температур 50 - 200 °С, процесс стеклования не регистрировался, что может быть связано с более жесткой структурой кристаллической структурой комплекса. Отличные термические свойства комплексов **1**, **5** и **8** послужили причиной их для получения OLED-устройств методом вакуумного термического испарения.

Электрохимическое поведение комплексов **1**, **5** и **8** было изучено в сухом ДМФА методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) в трехэлектродной систе-

ме ячеек. Во время анодного сканирования в профилях комплексов наблюдается широкий пик, соответствующий необратимому окислению молекул основания Шиффа, с максимумом при 0,93-1,05 В. При исследовании процесса восстановления было обнаружено, что три изученных координационных соединения демонстрируют квазиобратимые пики восстановления, а потенциал инициирования восстановления наблюдается в диапазоне от -0,44 до -0,65 В (таблица 3). Из электрохимических и спектральных данных были рассчитаны энергии высших занятых молекулярных орбиталей (НОМО) и низших вакантных молекулярных орбиталей (НСМО) уровней **1**, **5**, **8** (таблица 3). Согласно значениям потенциала начала окисления, энергетические уровни НОМО находятся между -5,21 и -5,33 эВ. Относительно более высокие $E_{НОМО}$ в **5** и **8** обусловлены электронодонорным эффектом метильного и трет-бутилового замещения. Значения энергии LUMO были оценены с помощью следующей формулы:

$$E_{LUMO} = E_{НОМО} + \Delta$$

где Δ – энергетический зазор между граничными орбиталями рассчитанный по формуле $\Delta = \frac{1242}{\lambda_{onset}}$, по спектральным данным, и лежащий в диапазоне от -1,87 до -2,25 эВ.

Таблица 3

Данные циклической вольтамперометрии КС **1**, **5**, **8**

| Комплекс | T_m , °C | T_d , °C | T_g , °C | $E(Ox)$, V | $E(Red)$, V | $E(B3MO)$, eV | $E(HBMO)$, eV |
|----------|------------|------------|------------|-------------|--------------|----------------|----------------|
| 1 | 247 | 355 | – | 1.05 | –0.65 | –5.33 | –2.25 |
| 5 | 254 | 335 | 111 | 0.93 | –0.63 | –5.21 | –2.18 |
| 8 | 267 | 330 | 107 | 0.99 | –0.44 | –5.27 | –1.87 |

Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $Zn(L^1)_2$, $Zn(L^6)_2 \cdot CH_3CN$ и $Zn(L^6)_2 \cdot EtOH$, $Zn(L^8)_2 \cdot EtOH$ соответственно **1**, **6**, **8** установлены по данным РСА. Монокристаллы пригодные для РСА были получены путем перекристаллизации исходных комплексов из этанола или ацетонитрила. Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$.

Молекулярная структура комплекса **1** представлена на рисунке 13. В независимой ячейке расположены две молекулы с близкими параметрами связей. Координационная сфера катиона цинка образована атомами кислорода и азота двух лигандов в депротонированной форме. Геометрия координационного полиэдра близка к тетраэдру. Валентный угол O-Zn-N (99,21–99,98 °), образованный атомами кислорода и азота одного и того же лиганда, намного меньше значения углов с донорными атомами из разных молекул (114,27–117,07 °), что связано с напряжением внутри хелатного кольца. Длина связи Zn-O (1,960–1,965 Å) немного меньше длины связи Zn-N (1,997–2,001 Å) из-за отрицательного заряда на атомах кислорода. Длина связей C-O (1,288 Å) указывает на координацию лиганда в иминольной форме. Остальные длины связей и валентные углы аналогичны азометиновым комплексам цинка [54, 61]. Хелатирующие и пиразольные кольца почти копланарны, но оба фенильных кольца повернуты относительно вышеуказанных колец на 27 – 43 °. Кристаллическая решетка стабилизирована только слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что важно для формирования тонких пленок высокого качества.

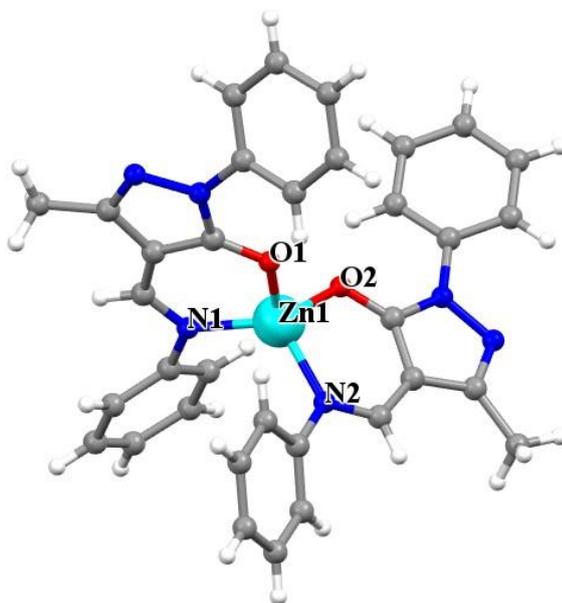


Рисунок 13 – Молекулярная структура комплекса **1**.

Молекулярные структуры $\text{Zn}(\text{L}^6)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Zn}(\text{L}^6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в целом аналогичны структуре **1**. Координационную сферу центрального катиона образуют

атомы азота и кислорода двух депротонированных молекул лиганда. Геометрия координационного полиэдра представляет слегка искаженный тетраэдр ($\tau_4 = 0,747$ для $6 \cdot \text{EtOH}$ и $0,827$ для $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ соответственно [82]). Важно отметить, что расстояние между атомами фтора и центральным атомом Zn достаточно короткие и составляют $d = 2,85-2,87$ для этанольного и $2,83-2,91 \text{ \AA}$ для ацетонитрильного сольватов соответственно, и они короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (F - $1,5 \text{ \AA}$, Zn - $2,0 \text{ \AA}$) [83]. Хелатные кольца образованные лигандами и центральным атомом копланарны пиразольным кольцам, что приводит к дополнительному сопряжению. Углы между фенильным и 2-фторфенильным кольцом составляют $28,4-34,7^\circ$ и $32,8-37,4^\circ$ для $6 \cdot \text{EtOH}$ и $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ соответственно.

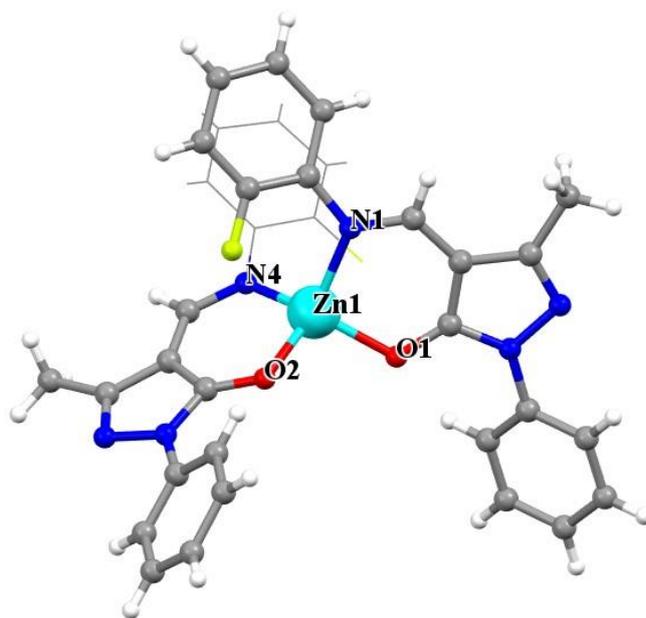


Рисунок 14 – Молекулярная структура комплекса **6**

Молекулы растворителя в обоих случаях некоординированы. Молекула этанола удерживается молекулой комплекса $6 \cdot \text{EtOH}$ водородными связями $\text{O1S} \cdots \text{N2}$ ($d(\text{O} \cdots \text{N}) = 2.913(5)$), молекула ацетонитрила – слабыми межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Важной особенностью структуры $6 \cdot \text{EtOH}$ является ориентация фторфенильного кольца в двух положениях F1 и F1', показывающих заселенность $0,6$ и $0,4$ соответственно [84] (рисунок 15).

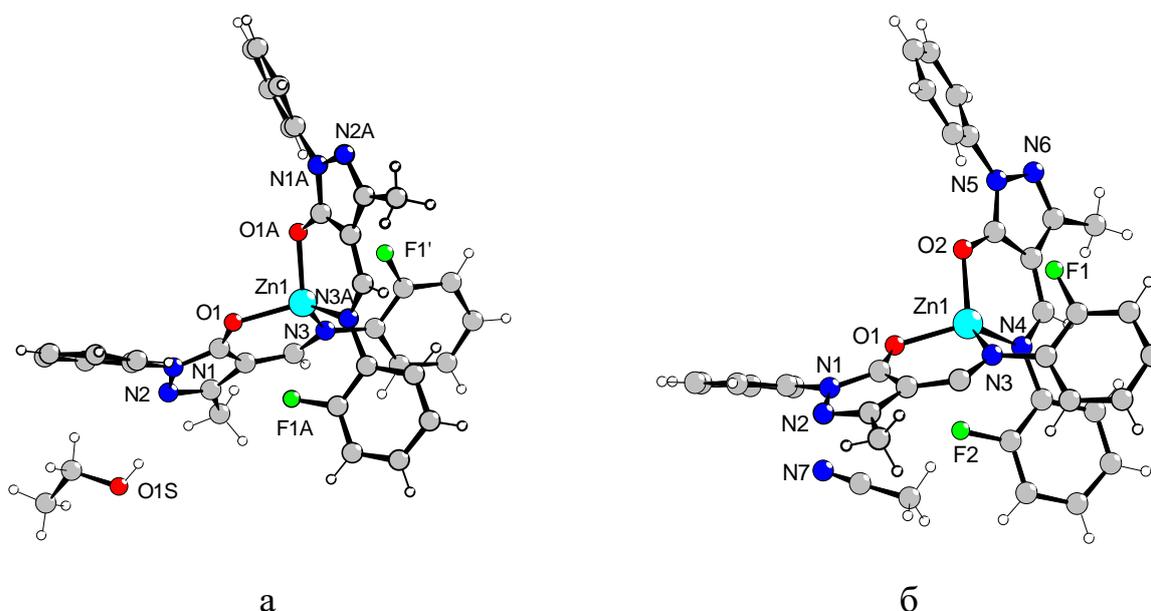


Рисунок 15 – Молекулярная структура сольватов **6**·EtOH (а), **6**·CH₃CN (б)

Строение комплекса **8** [85] в целом близко к ранее описанным (рисунок 16) [86]. Принципиальным различием в молекулярном строении комплексов является ориентация аминного ароматического кольца относительно хелатного цикла. Введение метильных заместителей в 2, 4 и 6 положения фенильного кольца является стерическим фактором, который приводит к повороту этого фрагмента относительно хелата. Двугранный угол между фенильным и пиразольным кольцами лежит в диапазоне 69,9 - 76,5°. Соответствующие углы в соединениях **1** и **5** [85] находятся в диапазоне 38 - 42 ° и 45 - 46 ° соответственно (рисунок 17). Это приводит к уменьшению сопряжения между хелатным и 2,4,6-триметилфенильным кольцами, что проявляется в удлинении связи N1-C10 до 1,444 Å по сравнению с 1,429 Å и 1,433 Å в комплексах **1** и **5** соответственно. Никаких дополнительных взаимодействий, кроме классических Ван-дер-Ваальсовых связей в кристаллической решетке не обнаружено. DFT оптимизация подтверждает экспериментальные данные в отношении длин связей и двугранных углов для комплексов **1**, **5**, **8**.

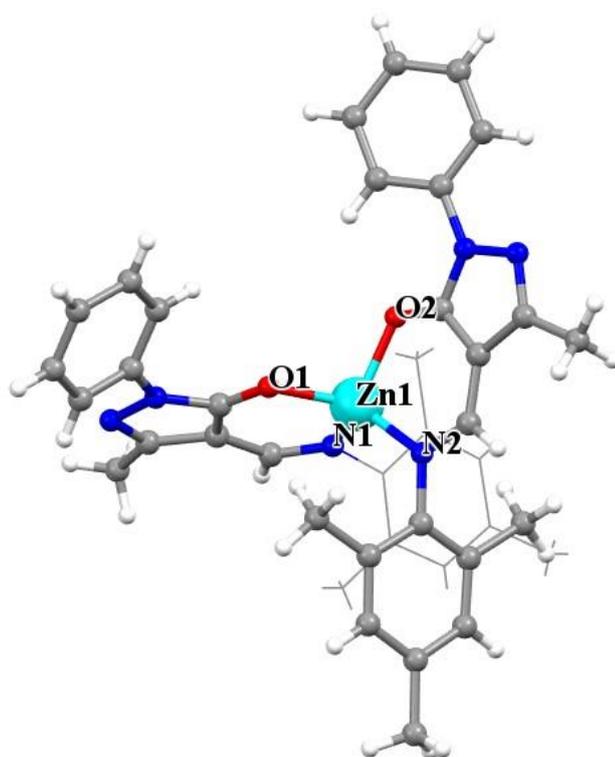


Рисунок 16 – Молекулярная структура комплекса **8**

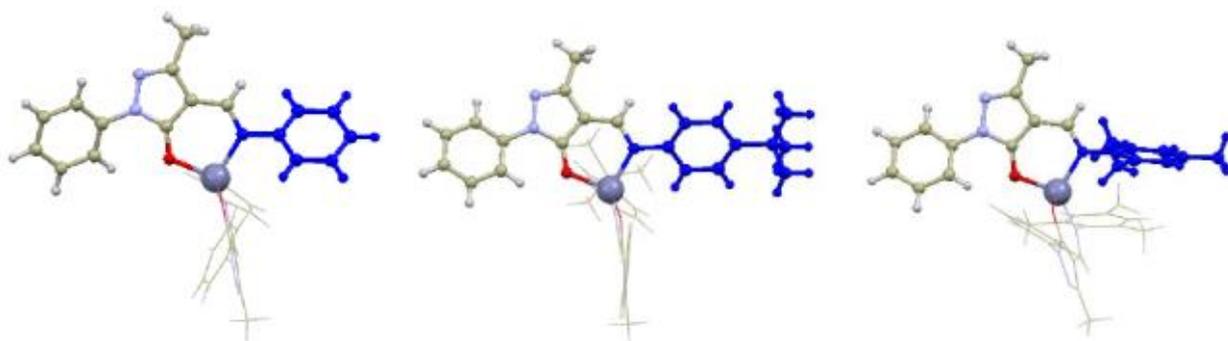


Рисунок 17 – Ориентация аминного ароматического кольца относительно хелатного цикла в КС **1, 5, 8**

Наиболее важными показателями при выборе эффективных эмиттеров для электролюминесцентных устройств являются высокие показатели яркости люминесценции в твердом состоянии. С целью детального анализа оптических свойств комплексов **1-8** были изучены спектры поглощения и спектры люминесценции твердых образцов и растворов. Полученные характеристики приведены в таблицах 4, 5.

Электронные спектры поглощения комплексов **1-8** записаны для растворов в хлороформе ($1,0 \cdot 10^{-5}$ М) в УФ и видимой области. Общий вид спектров в целом однотипен для всей серии комплексов (рисунок 18 а). На рисунке 18 б представлен электронный спектр раствора соединения **6**. В диапазоне от 250 до 600 нм в растворах всех комплексов наблюдается широкая полоса с максимумом при 340–352 нм, соответствующая внутрилигандным $\pi - \pi^*$ переходам азометиновой группы и внутримолекулярным переходам металл – лиганд (MLCT). Данная интерпретация подтверждается TD DFT расчетами. Полярность растворителя не оказывает существенного влияния на положение максимума поглощения. Таким образом, полученные данные указывают на возможность поглощения энергии исследуемыми соединениями в ближнем УФ-диапазоне.

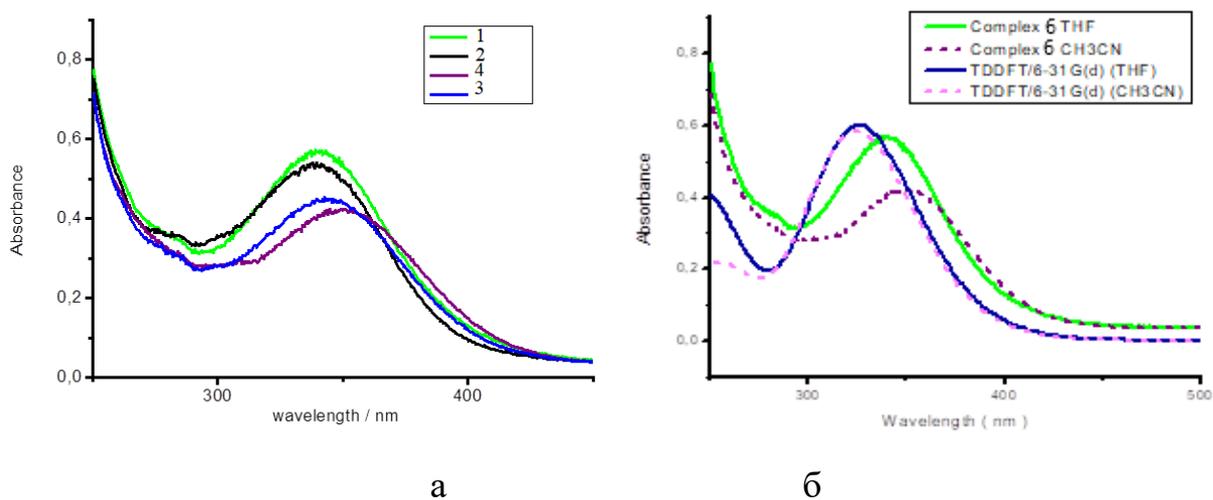


Рисунок 18 – Электронные спектры поглощения комплексов (1-4) в CHCl_3 (а), Экспериментальные и рассчитанные электронные спектры поглощения комплекса **6** в THF и CH_3CN (б)

Фотофизические характеристики соединений **1-8**

| Соединение | Поглощение λ_{max} , нм | Люминесценция | | | | | | | | |
|------------|---|---|-------|-------------|------------|------------------|--|-------|-------------|------------------|
| | | Кристаллические комплексы (ex. при 365 нм) | | | | | Растворы комплексов в CHCl_3 s (ex. при 410 нм) | | | |
| | | Максимум эмиссии, λ_{max} , нм | QY, % | СIE | A | Время жизни, мкс | Максимум эмиссии, λ_{max} , нм | QY, % | A | Время жизни, мкс |
| 1 | 340 | 471 | 55,3 | 0,179;0,225 | 1,88; 0,22 | 1,6; 9,8 | 468 | 1,4 | 0,26; 0,04 | 1,5; 8,0 |
| 2 | 338 | 480 | 41,7 | 0,206;0,288 | 1,14; 0,16 | 1,4; 7,6 | 480 | 2,7 | 26,00; 3,16 | 1,5; 8,1 |
| 3 | 344 | 485 | 17,7 | 0,166;0,229 | 0,78; 0,11 | 1,4; 7,6 | 471 | 1,5 | 0,68; 0,10 | 1,4; 7,5 |
| 4 | 352 | 485 | 9,6 | 0,164;0,268 | 0,29; 0,04 | 1,5; 8,3 | 467 | 2,3 | 8,0; 1,23 | 1,4; 7,5 |
| 5 | 341 | 464 | 16,9 | 0,140;0,146 | 0,88; 0,13 | 1,4; 7,5 | 474 | 1,6 | 0,84; 0,11 | 1,5; 8,2 |
| 7 | 337 | 473 | 10,5 | 0,199;0,245 | 0,24; 0,03 | 1,4; 8,0 | 470 | 0,6 | 0,92; 0,12 | 1,3; 7,7 |
| 8 | 339 | 436 | 54,5 | 0,158;0,127 | 1,21; 0,16 | 1,3; 7,2 | 481, 506 | 2,1 | 0,75; 0,11 | 1,1; 6,6 |

Таблица 5

Фотофизические характеристики соединений **6**, **6·EtOH** и **6·CHCl₃**

| Соединение | Поглощение | | Люминесценция | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------|-------|-----------|------------------------|--|-------|-----------|------------------------|--------------------------------------|-------|-----------|------------------------|
| | Растворитель | | Кристаллические комплексы | | | | Растворы комплексов в CH_3CN | | | | Растворы комплексов в THF | | | |
| | CH_3CN λ_{max} , нм | THF λ_{max} , нм | λ_{max} , нм | QY, % | СIE | τ_{av} мкс | λ_{max} , нм | QY, % | СIE | τ_{av} мкс | λ_{max} , нм | QY, % | СIE | τ_{av} мкс |
| 6·EtOH | 351 | 340 | 465 | 35,4 | 0,17;0,18 | 1,88 | 480 | 1,6 | 0,18;0,28 | 1,84 | 483 (ex, 420 нм) 576 (ex, 460 нм) | 1,4 | 0,18;0,27 | 1,81 |
| 6·CH₃CN | | | 465 | 73,1 | 0,17;0,20 | 1,86 | | | | | | | | |
| 6 | | | 460 | 8,4 | 0,17;0,19 | 1,85 | | | | | | | | |

Фотолюминесцентные свойства поликристаллических комплексов и лигандов исследовали при комнатной температуре. На первом этапе исследования люминесцентных свойств координационных соединений качественно было проверено их свечение при возбуждении ртутной лампой при 365 нм. Все комплексы продемонстрировали ярко синее свечение.

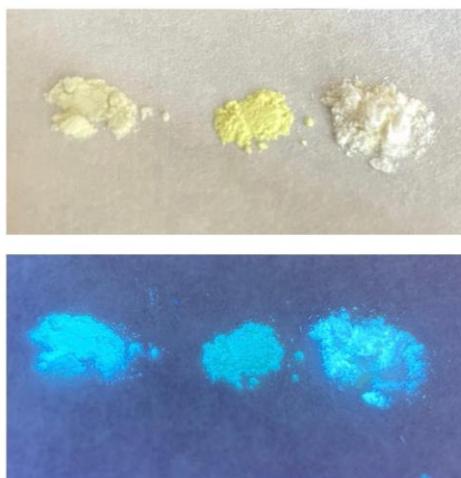


Рисунок 19 – Комплексы **1**, **5**, **8** при дневном освещении (сверху) и при освещении УФ-лампой (снизу).

Для выбора оптимальных условий записи спектров фотолюминесценции комплексов **1–8** предварительно были записаны спектры возбуждения, которые имеют вид широкой полосы с максимумом 365–385 нм. Поэтому, дальнейшие исследования фотолюминесценции твердых образцов проводились при возбуждении излучением с длиной волны 370–380 нм. В таких условиях комплексы **1–8** демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра. Спектры имеют вид широкой полосы с максимумом излучения от 436 до 485 нм (рисунок 20 а, б). Визуально люминесценция комплексов воспринимается как синяя или сине-зеленая. Наиболее «чистое» синее излучение с координатами CIE ($x = 0,140$, $y = 0,146$) демонстрирует комплекс **5**.

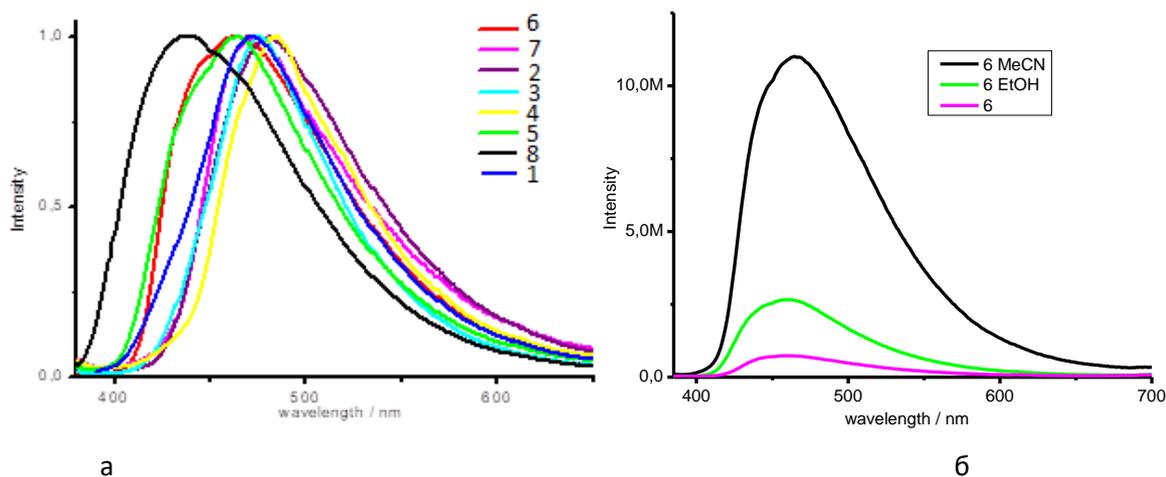


Рисунок 20 – а – Нормализованные спектры люминесценции комплексов **1–8** в кристаллическом состоянии при комнатной температуре; б – спектры люминесценции комплекса **6** и его сольватированных образцов в твердом состоянии при комнатной температуре

Следует отметить, что однозначной зависимости положения максимумов излучения от электрон-донорной способности заместителей в фенильном кольце не выявлено. Обычно положение максимума излучения батохромно смещается при введении электрон-донорных групп и гипсохромно при введении электрон-акцепторных [87]. На рисунке 20 а видно, что введение электрон-донорных метильных или трет-бутильных заместителей приводит к сдвигу максимума излучения как в коротковолновой области (комплексы **5** и **8**), так и в длинноволновой области (комплекс **3**) относительно спектра незамещенного образца.

Квантовые выходы люминесценции (QY) для всех комплексов определены абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы (таблица 4, 5), их значения варьируют в диапазоне 9–73%. Наибольший квантовый выход наблюдается для **6**·CH₃CN и составляет 73%. Примечательно, что в большинстве случаев, введение заместителей в фенильные кольца лигандов приводит к снижению эффективности излучения, так как вследствие этого появляются дополнительные молекулярные уровни, которые способствуют повышению роли безызлучательных процессов [88].

Следует отметить, что изменение сольватного состава, характерное для соединения **6** практически не влияет на положение максимума эмиссии (таблица 5), но существенно влияет на квантовый выход. Наибольшее значение квантового выхода характерно для $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и составляет порядка 73%, этанольный сольват демонстрирует QY 35,4%, а QY несольватированного образца составляет 8,4%.

Время жизни люминесценции лигандов и комплексов были измерены при их оптимальных длинах волн возбуждения в твердом состоянии при 298 К. Подробные данные приведены в таблицах 4 и 5. Кинетические кривые характеризуются двумя временами жизни с преобладающей короткой компонентой. Общая тенденция состоит в том, что время жизни люминесценции комплексов значительно больше, чем у соответствующего лиганда, например время жизни $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\tau_{\text{av}}=1,8$ мкс) в 100 раз больше, чем у соответствующего лиганда HL^6 ($\tau_{\text{av}} = 15,7$ нс). Это объясняется более стабильной структурой, дополнительным сопряжением при координации и длительной передачей энергии в состоянии возбуждения [85].

Интересные данные получены при анализе спектров люминесценции 10^{-5} М растворов комплексов **1–8** (рисунок 21). При возбуждении светом с длиной волны 410 нм растворы соединений **1–7** в хлороформе демонстрируют эмиссию с одним максимумом при 467–480, а комплекс **8** дает два максимума при 481 и 506 нм. Согласно правилу Каша, положение максимума эмиссии не должно зависеть от длины волны возбуждения, но для данных соединений наблюдается отклонение от данного правила [82].

При изменении длины волны возбуждения от 410 до 480 нм максимум люминесценции раствора комплекса **1** в хлороформе плавно смещается в красную область спектра от 468 до 537 нм. Примечательно, что в интервале длин волн возбуждения 400–420 нм смещения максимума эмиссии не наблюдается. При возбуждении излучением с длиной волны 440 нм полоса эмиссии становится шире и содержит три локальных минимума при 464, 498 и 531 нм, а при возбуждении светом с длиной волны 460 нм полоса люминесценции сужается и содержит один

максимум при 537 нм, максимальная интенсивность которого наблюдается при возбуждении при λ_{ex} 490 нм.

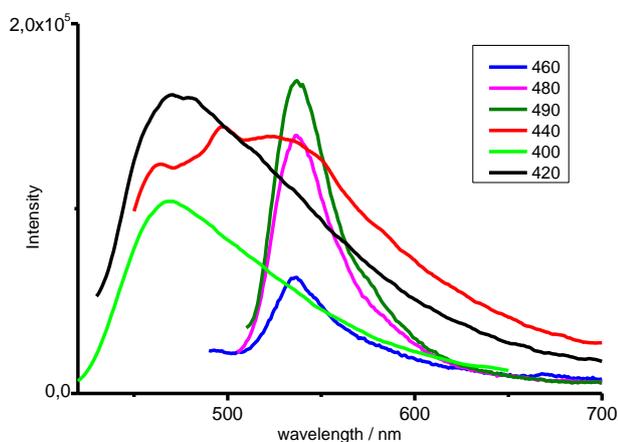


Рисунок 21 – Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в CHCl_3 при различных длинах волны возбуждения

Аналогичное смещение наблюдается для раствора комплекса **1** в ТГФ (рисунок 22). Соединение демонстрирует сильное флуоресцентное излучение в области 460-475 нм при возбуждении 410-430 нм. Полосы излучения содержат два максимума, которые при изменении длины волны возбуждения постепенно смещаются в красную область спектра. При дальнейшем увеличении длины волны возбуждения полоса излучения батохромно смещается вплоть до 540–600 нм при 460–490 нм. Длинноволновые излучения содержат несколько локальных максимумов.

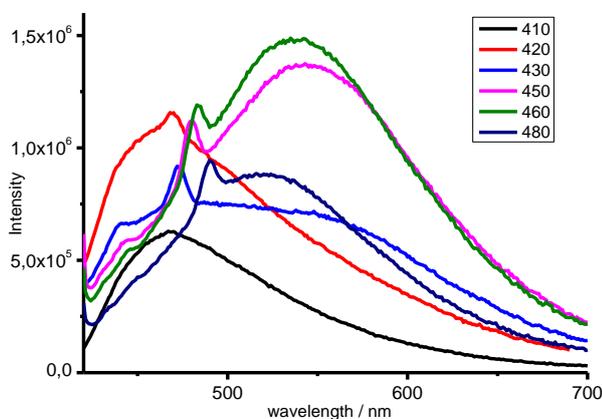


Рисунок 22 – Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в ТНФ при $\lambda_{\text{ex}} = 410\text{--}480$ нм

Следует отметить, что наблюдения такого излучения, зависящего от возбуждения, единичны, и закономерности их до сих пор не изучены [89]. Для более детального изучения этого явления, были исследованы спектры люминесценции комплексов при различных длинах волны возбуждения для раствора комплекса **1** в различных растворителях. Установлено, что растворы комплекса **1** в растворителях разной полярности (хлороформ, ТГФ, этанол, бензол, ацетон и ацетонитрил) при возбуждении светом с длиной волны 400–410 нм демонстрируют широкие интенсивные полосы излучения с $\lambda_{\text{max}} = 468\text{--}471$ нм.

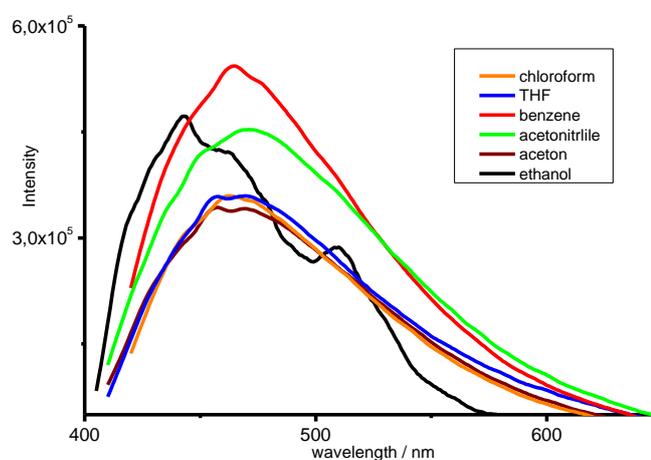


Рисунок 23 – Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в растворителях различной полярности при $\lambda_{\text{ex}} 365$ нм

В случае протонного растворителя EtOH комплекс **1** демонстрирует интенсивную многополосную эмиссию при возбуждении на длине волны 395 нм. Новую полосу при 509 нм можно отнести к межмолекулярному фотоиндуцированному переносу протона (РРТ) с участием молекул растворителя. При возбуждении светом с $\lambda > 420$ нм интенсивность люминесценции уменьшается, новых полос или сдвига основной полосы не наблюдается.

С целью проверки возможности реализации эксимерной люминесценции были изучены спектры эмиссии комплекса **1** в ТГФ при разных концентрациях (от 10^{-3} до 10^{-7} М), при возбуждении светом с длиной волны 410 и 460 нм (рисунок 24). Установлено, что с уменьшением концентрации интенсивность длинноволно-

вой полосы уменьшается, тогда как для коротковолновой полосы интенсивность полосы меняется незначительно. Такое поведение указывает на то, что длинноволновая полоса соответствует эмиссии эксимеров.

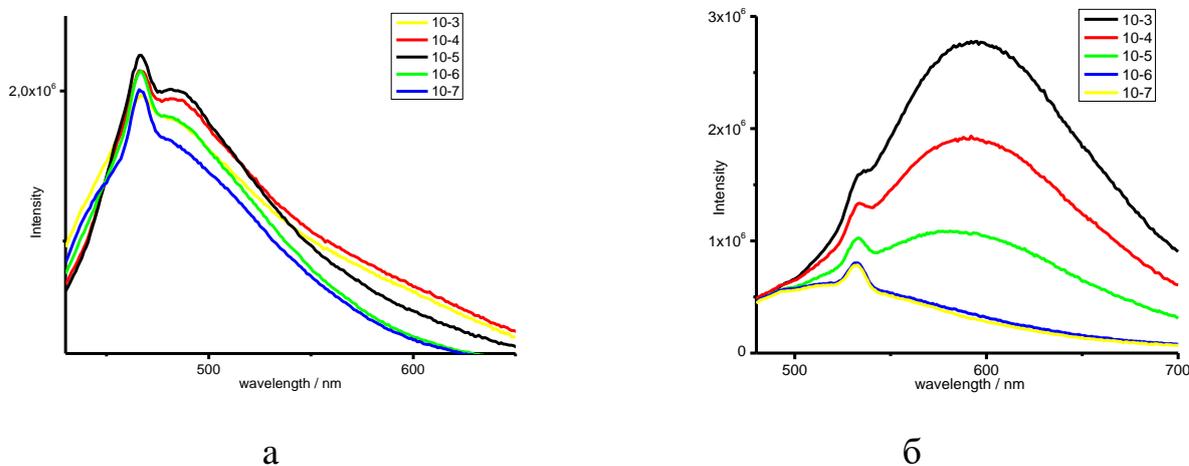


Рисунок 24 – Спектры люминесценции раствора комплекса **1** в ТГФ при разных концентрациях при λ_{ex} 410 нм (а) и 460 (б)

Примечательно, что комплексы демонстрируют очень низкие квантовые выходы в растворах ($< 2\%$), и значительно более высокие в кристаллическом состоянии, например квантовый выход люминесценции кристаллического образца **6·CH₃CN** примерно в 50 раз выше, чем квантовый выход люминесценции раствора. Это может быть связано с усилением излучения, индуцированного агрегацией (AIEE), при котором внутримолекулярное вращение гибких фрагментов молекулы ограничивается в твердом состоянии, что приводит к подавлению безызлучательного тушения и увеличению эффективности фотолюминесценции [90].

Фотолюминесцентные свойства соединения **6·CH₃CN**, вызванные агрегацией, были исследованы в смеси CH₃CN/H₂O при изменении доли воды в системе. Интенсивность люминесценции **6·CH₃CN** в ацетонитриле и в смесях ацетонитрил/вода (поддерживая концентрацию 10^{-5} М) с увеличением доли воды до 90% представлена на рисунке 25. Интенсивность эмиссии растворов не зависит от добавления – воды до 30%. При более высоких концентрациях воды интенсивность излучения увеличивается (в 72 раза при 50% -ном содержании воды), и полоса содержит два локальных максимума при 478 и 445 нм. Примечательно, что форма

спектра и положение максимума меняются во времени. Эти изменения начинаются в первые минуты после добавления воды к раствору ацетонитрила. После 10 минут экспонирования два локальных максимума объединяются в один (при 466 нм), а сам спектр сужается, а интенсивность увеличивается примерно на 30% (рисунок 26). Спектр люминесценции, записанный через 1 час, не показывает изменения положения полосы, однако это приводит к снижению интенсивности сигнала, вероятно, из-за выпадения в осадок крупных агрегатов.

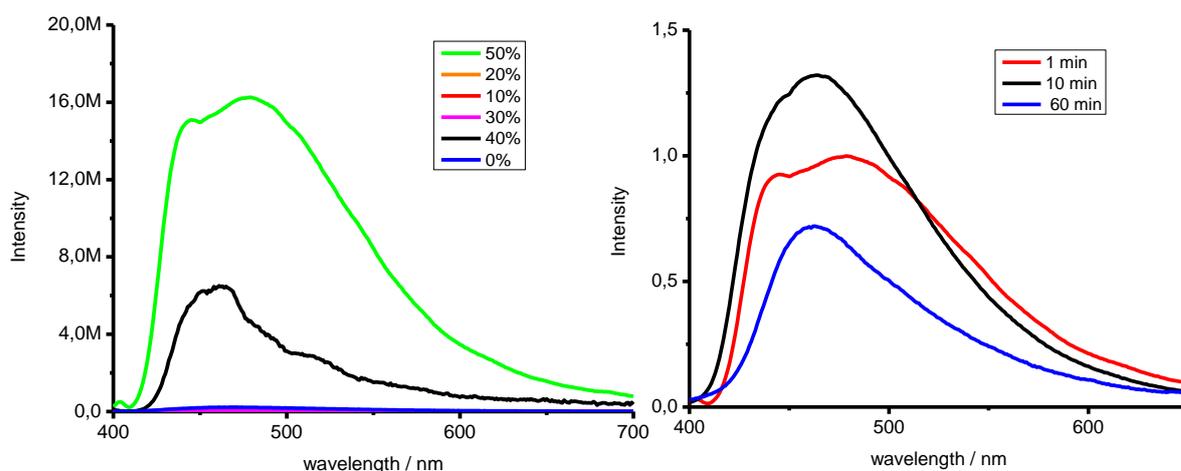


Рисунок 25 – Изменение люминесценции раствора комплекса $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в ацетонитриле при добавлении воды

Рисунок 26 – Изменение люминесценции раствора комплекса $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в ацетонитриле со временем

С целью теоретического объяснения аномального поведения растворов комплексов **1-8** были выполнены теоретические расчеты свойств комплексов **6**, $6 \cdot \text{EtOH}$, $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Структуры комплексов **6**, $6 \cdot \text{EtOH}$, $6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ оптимизированы методом V3LYP/6-31G (d) [91-93] в вакуумном приближении. Для оптимизированных структур вертикальные спектры поглощения были рассчитаны с помощью метода V3LYP / 6-31G (d) в приближении зависимо от времени (TD)DFT [94] с учетом эффекта растворителя с помощью модели поляризованного континуума (PCM) [95]. Чтобы объяснить двухканальное излучение комплекса **6** в растворе ТГФ, провели оптимизацию геометрии возбужденных состояний S_1 и S_2 для молекулы

$Zn(L^6)_2$ тем же методом (TD) DFT. Все вычисления DFT и TDDFT были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian 16 [96], тогда как вычисления QTAIM были реализованы в программном пакете AIMAll [97].

TD DFT расчеты хорошо воспроизводят экспериментальный спектр поглощения раствора комплекса **6** в THF или CH_3CN (рисунок 18 б) [85]. В обоих случаях основная полоса при 326 нм соответствует двум многоконфигурационным электронным переходам в состояния S_5 и S_6 на 325 и 323 нм соответственно. По электронному происхождению эти переходы соответствуют возбужденным $\pi - \pi^*$ состояниям, которые сочетают в себе локальные (LE) возбуждения и возбуждения с переносом заряда (CT) в лигандах на основе пиразола (рисунок 27).

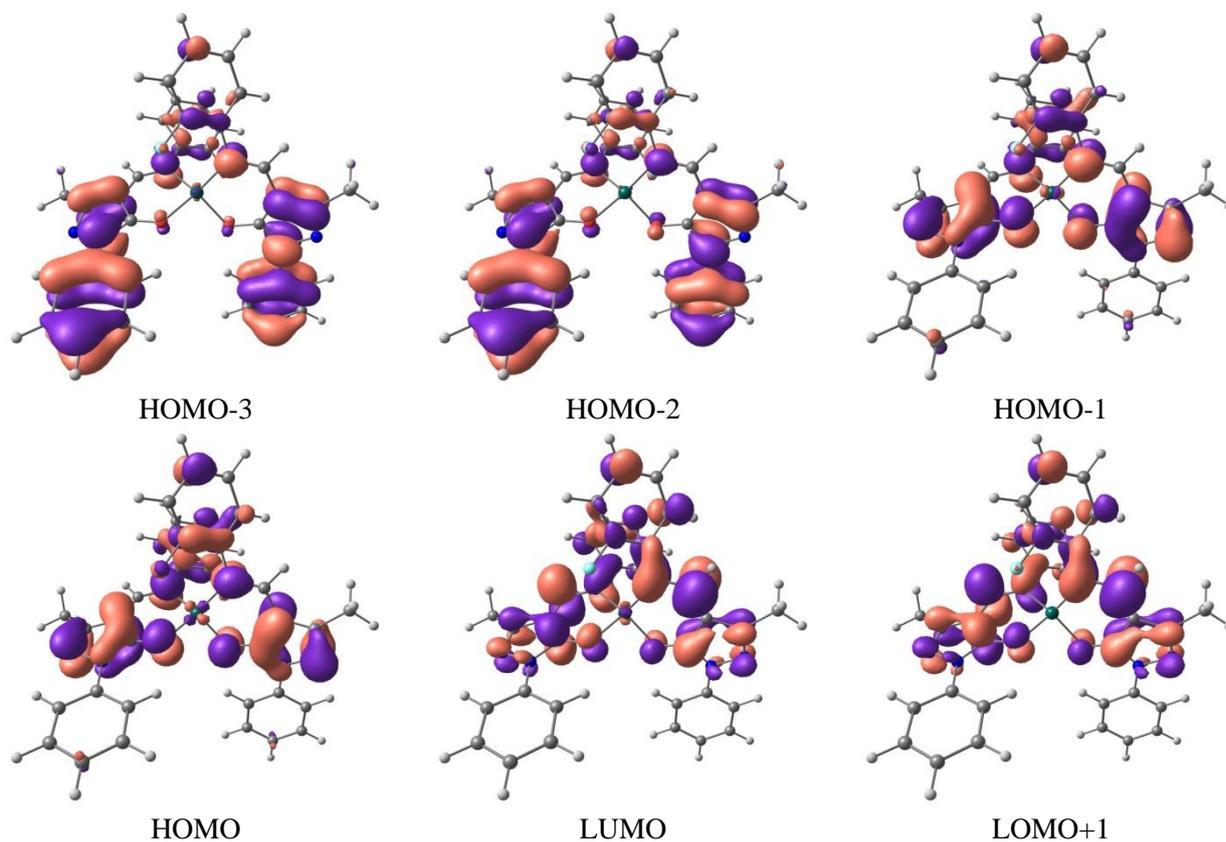


Рисунок 27 – Избранные молекулярные орбитали $[Zn(L^6)_2]$ в соответствии со значением вертикального спектра поглощения в таблице 3. Контрольное значение изоповерхности составляет 0,03 а.е.

В то же время электронные переходы в ответственные за флуоресценцию состояния S_1 и S_2 менее интенсивны и происходят при 346 и 341 нм. Оба перехода также соответствуют $\pi - \pi^*$ возбуждениям внутри пиразольных лигандов типа LE с участием также небольшого вклада конфигурации $d(\text{Zn}) \rightarrow \pi^*$ лиганд для перехода $S_0 - S_2$.

Из-за одинаковой орбитальной природы и конфигурационного состава переходов $S_0 - S_1$ и $S_0 - S_2$ они лишь незначительно разделены по энергии, и разумно предсказать важность псевдо-эффекта Яна-Теллера при заселении состояний S_1 и S_2 . Действительно, TDDFT-оптимизация возбужденных состояний S_1 и S_2 определяет наличие сильного энергетического расщепления на 0,65 эВ (таблица 6). Этот факт согласуется с двухканальным излучением комплекса $[\text{Zn}(\text{L}^6)_2]$ в растворе. Как было показано выше возбуждение при более высоких энергиях (410 и 420 нм) активирует интенсивное высокоэнергетическое излучение из состояния S_2 ($f = 0,047$), в то время как возбуждение при более низких энергиях (440, 460 и 480 нм) вызывает более слабую люминесценцию ($f = 0,008$) из состояния S_1 , предполагая, что оба состояния вибронно независимы [98], т.е. матричный элемент неадиабатической связи между этими состояниями пренебрежимо мал. Поэтому внутренняя конверсия $S_2 \sim S_1$ неэффективно тушит излучение из состояния S_2 , и в дальнейшем мы можем наблюдать нарушение правила Каша. В то же время для раствора комплекса в CH_3CN только состояние S_2 , ответственное за процесс флуоресценции, за счет эффективного тушения менее интенсивной флуоресценции $S_1 - S_0$ за счет специфического взаимодействия с молекулами растворителя. Это также может быть причиной низких значений квантового выхода люминесценции комплекса **6** в растворах CH_3CN и THF. Но после кристаллизации с разными сольватированными молекулами комплекс $[\text{Zn}(\text{L}^6)_2]$ становится намного более эффективным флуорофором ($QY = 35,4$ и $73,1$ для комплексов **6**·EtOH и **6**· CH_3CN соответственно). В то же время, квантовый выход люминесценции несольватированного образца составляет всего 8,4%. Эти данные полностью согласуются с результатами теоретического моделирования. Интенсивность перехода

$S_1 \rightarrow S_0$ для несольватированного комплекса **6** очень мала ($f = 4,0 \times 10^{-3}$), но **6**·EtOH и **6**·CH₃CN сольватов, это значение возрастает ($f = 6,0 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ соответственно). Это означает, что молекулы растворителя существенно влияют на дипольный момент перехода $S_1 \rightarrow S_0$, несмотря на слабую межмолекулярную связь между $[Zn(L^6)_2]$ и соответствующей молекулой растворителя. В то же время связанные молекулы растворителя вызывают меньшее энергетическое расщепление и более сильную вибронную связь между состояниями S_1 и S_2 , которые влияют на дезактивацию излучения, и приводят к нарушению правила Каша $S_2 \rightarrow S_0$, по сравнению со случаем раствора THF (таблица 6).

Таблица 6

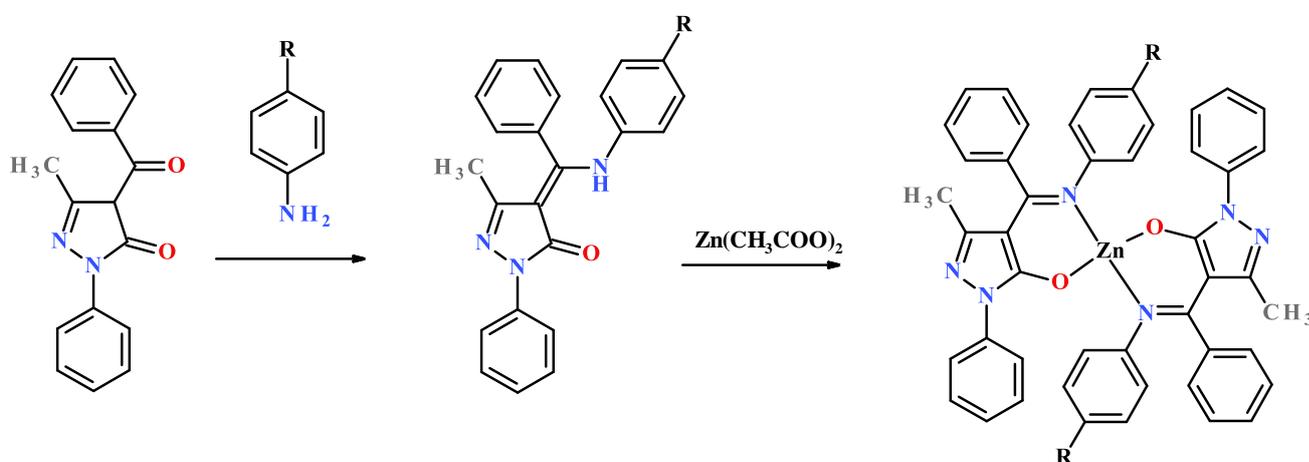
Расчетные данные для вертикального спектра поглощения $Zn(L^6)_2$ с учетом эффекта растворителя (CH₃CN) в рамках модели РСМ

| Состояние | λ , нм | f | Электронный переход и его вклад в спектральную линию |
|-----------|----------------|-------|--|
| S_1 | 346 | 0.075 | НОМО \rightarrow LUMO (+94%) |
| S_2 | 341 | 0.003 | НОМО-1 \rightarrow LUMO (+61%) НОМО \rightarrow LUMO+1 (+37%) |
| S_5 | 325 | 0.579 | НОМО-1 \rightarrow LUMO+1 (+56%) НОМО-2 \rightarrow LUMO (28%) НОМО-3 \rightarrow LUMO+1 (+13%) |
| S_6 | 323 | 0.957 | НОМО-3 \rightarrow LUMO (+50%) НОМО-2 \rightarrow LUMO+1 (19%) НОМО \rightarrow LUMO+1 (17%) НОМО-1 \rightarrow LUMO (+12%) |

3.2 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка азометиновыми производными 4-бензоил-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она на основе производных анилина

В продолжение исследований, для более глубокого понимания влияния модификации органических лигандов на фотофизические свойства была синтезирована серия соединений **9** – **15** на основе азометиновых производных аналога 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она – 4-бензоил-5-метил-1-фенил-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она и производных анилина [99].

Соединения **9-15**, представляющие собой мелко-кристаллические вещества желтого цвета умеренно растворимые в метаноле и этаноле, получали продолжительным кипячением в метаноле соответствующего азометина и дигидрата ацетата цинка в мольном отношении 2:1 в присутствии 2 эквивалентов триэтиламина для обеспечения полного депротонирования лиганда. Схема реакции представлена ниже (схема 5).



9 – R=H, **10** – R=CH₃, **11** – R=F, **12** – R=CH₃O, **13** – R=(CH₃)₃C,
14 – NH₂, **15** – NO₂

Схема 5 – Синтез азометинов HL⁹-HL¹⁵ и комплексов цинка **9-15** на их основе

Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью ¹H-ЯМР, ESI-MS, ИК и УФ-спектроскопии. Согласно данным элементного анализа и масс-

спектроскопии комплексы **9-15** имеют состав $Zn(L^{9-15})_2$. По данным ИК и ЯМР спектроскопии лиганды координируются в депротонированной иминовой форме как в растворах так и в кристаллическом состоянии.

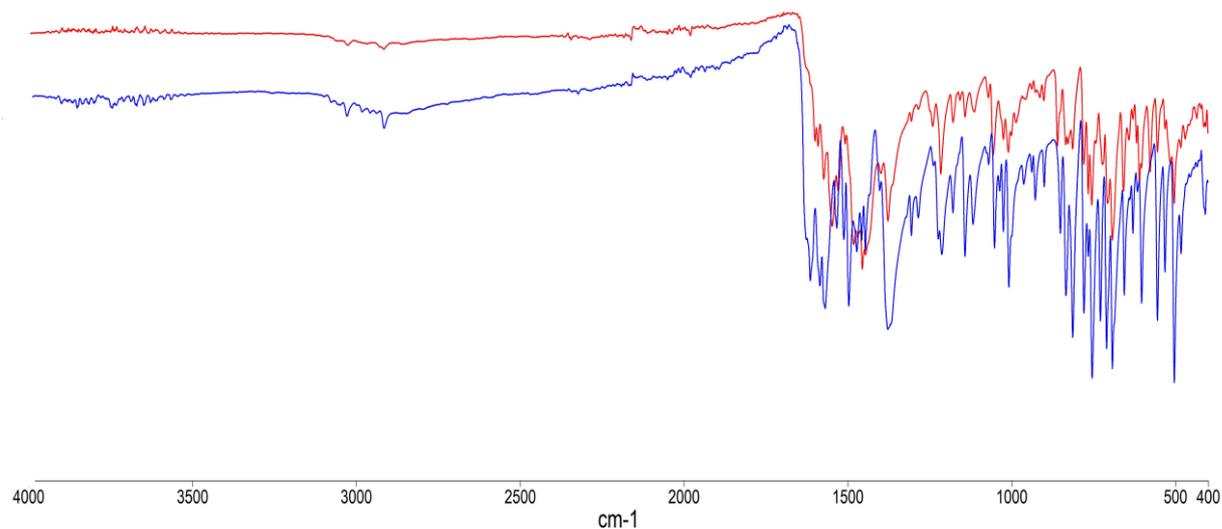


Рисунок 28 – ИК спектры для лиганда HL^{10} (синий) и комплекса **10** (красный)

Анализ термограмм (рисунок 29) показывает, что комплексы **9-15** устойчивы вплоть до температур 270–315 °С. Дальнейшее повышение приводит к разложению соединений **9-13** и **15** в интервале температур 350–570 °С. Комплекс **14** термически разлагается в два этапа. Потеря массы на 5,6% при температуре около 90–160 °С соответствует потере молекулы эталона. Дальнейшее нагревание показывает, что комплекс стабилен до температуры 320 °С, после чего происходит выгорание органического лиганда.

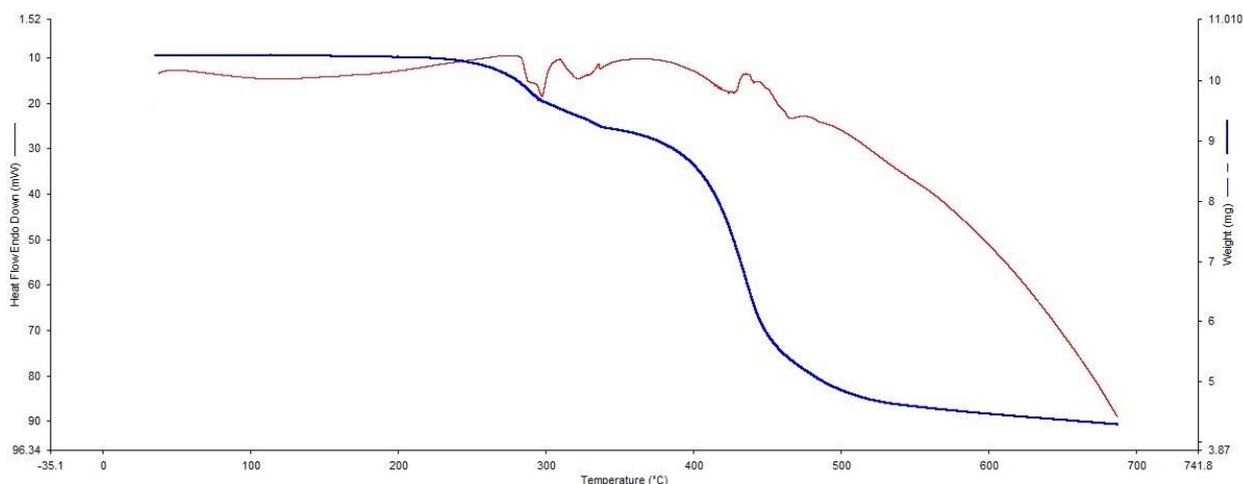


Рисунок 29. Кривые ТГА и ДСК для комплекса **10**

Молекулярная структура комплекса **10** установлена по данным РСА и представлена на рисунке 30.

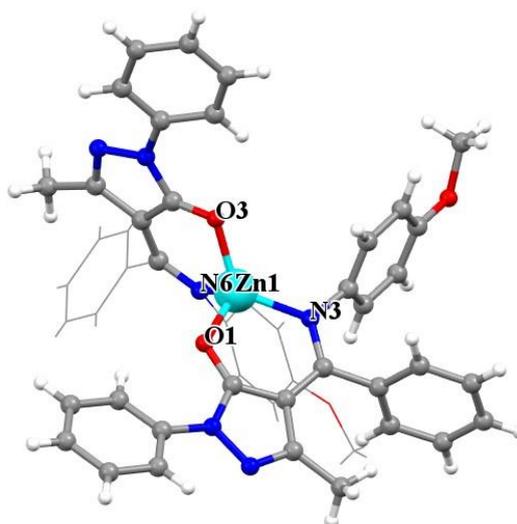


Рисунок 30 – Молекулярная структура комплекса **10**

Светло-желтые монокристаллы получены медленным упариванием раствора комплекса в ацетонитриле. Комплекс имеет молекулярное строение и кристаллизуется в триклинной сингонии. В независимой ячейке расположены две молекулы с близкими параметрами связей. Координационная сфера катиона цинка образована атомами азота (длины связей Zn-N находятся в диапазоне 1,988–2,009 Å) и кислорода (длины связей Zn-O находятся в диапазоне 1,944–1,958 Å) двух депро-

тонированных молекул лиганда. Геометрия координационного полиэдра представляет слегка искаженный тетраэдр. Координация приводит к образованию шестичленного хелатного кольца, которое копланарно пиразольному кольцу, что приводит к дополнительному сопряжению. В обеих молекулах валентный угол O-Zn-N ($95,79\text{--}98,96^\circ$), образованный атомами кислорода и азота одного лиганда вместе с атомом цинка, намного меньше значения для угла ($110,63\text{--}125,55^\circ$) с донорными атомами из разных молекул из-за напряжения хелатного цикла. Хелатирующие и пиразольные циклы почти копланарны, но оба фенильных кольца повернуты относительно вышеуказанных циклов.

Спектры поглощения в УФ и видимой области лигандов HL⁹-HL¹⁵ и соответствующих комплексов (рисунок 31) регистрировали при комнатной температуре в 10^{-4} М растворе CH₃CN. В спектрах семи комплексов в УФ-видимой области наблюдается характерная полоса поглощения в диапазоне от 260 до 500 нм, относящаяся к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам ароматических колец, и при 399–424 нм, характерная для металл-центрированных внутрелигандных переходов. Максимум поглощения закономерно смещается в зависимости от электрондонорной способности заместителей R соответствующих лигандов.

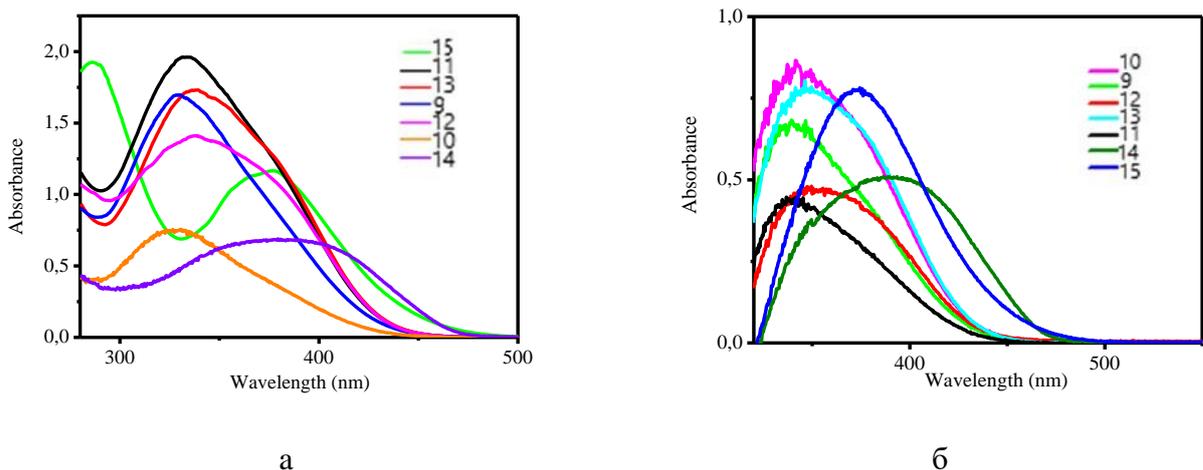


Рисунок 31 – Спектры поглощения лигандов HL⁹⁻¹⁵ (а) и комплексов **9-15** (б)

Донорно-акцепторная способность заместителей меняет разницу энергий между HOMO и LUMO что приводит смещению максимума поглощения в крас-

ную или синюю область спектра соответственно. Фотолюминесцентные свойства поликристаллических комплексов и лигандов исследовали при комнатной температуре (таблица 7, рисунок 32).

В твердом состоянии все комплексы демонстрируют интенсивную полосу эмиссии с максимумом от 474 до 577 нм, которую можно отнести к лиганд-центрированным $\pi - \pi^*$ переходам. Известно, что депротонирование органических лигандов при комплексообразовании с ионами цинка значительно уменьшает энергетический зазор между ВЗМО и НВМО. Следовательно, для максимума эмиссии спектров люминесценции комплексов цинка должен наблюдаться bathochromный сдвиг относительно максимума эмиссии свободных лигандов. Однако анализ экспериментальных данных показывает обратное. Причина наблюдаемого явления связана с таутомерными переходами при координации. В соответствии со структурными данными, приведенными выше, в твердом состоянии свободные лиганды существуют в таутомерной форме А (амин-он), характеризующейся большей степенью сопряжения, чем иминовой форме В, реализуемой в координационных соединениях (схема 6) [62].

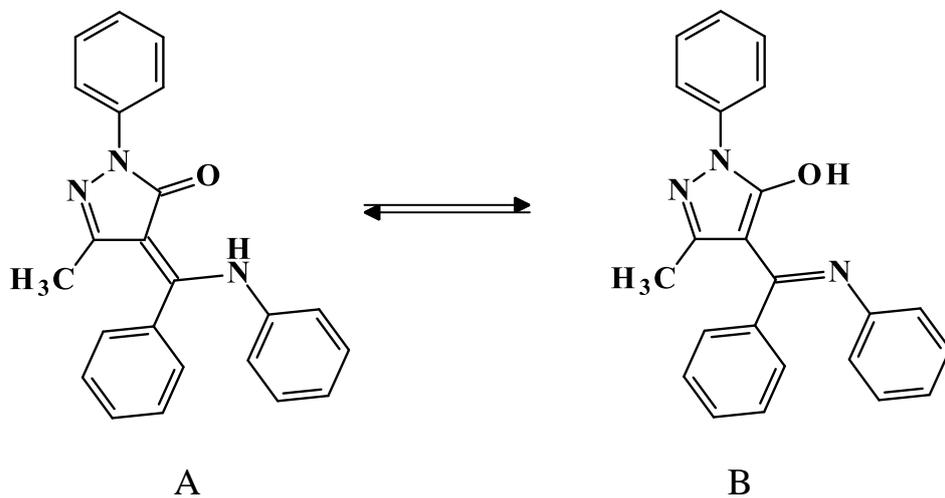


Схема 6 – Переходы между таутомерными формами лиганда HL⁹ при координации

Фотофизические характеристики соединений **9-15**

| L/КС | Максимум поглощения λ_{\max} (нм) | Максимум эмиссии λ_{\max} (нм) | Квантовый выход, % | Время жизни люминесценции, нс | Координаты цветности CIE |
|------------------|--|---|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| HL ⁹ | 329 | 592 | 2,1 | 4,1 | - |
| 9 | 338 | 474 | 23,6 | 12,8 | 0,175;0,209 |
| HL ¹⁰ | 333 | 604 | 1,81 | 4,5 | - |
| 10 | 340 | 533 | 11,2 | 9,0 | 0,348;0,530 |
| HL ¹¹ | 326 | 580 | 1,2 | 4,3 | - |
| 11 | 335 | 495, 508 | 21,1 | 9,5 | 0,240;0,378 |
| HL ¹² | 337 | 601 | 2,2 | 5,1 | - |
| 12 | 346, 358 | 470 (sh) 523 | 49,2 | 10,8 | 0,200;0,304 |
| HL ¹³ | 338 | 598 | 1,6 | 4,8 | - |
| 13 | 347 | 490 | 30,9 | 10,2 | 0,204;0,297 |
| HL ¹⁴ | 383 | 615 | 1,3 | 4,0 | - |
| 14 | 390 | 515 | 12,2 | 7,8 | 0,284;0,645 |
| HL ¹⁵ | 285, 377 | 621 | 0,4 | 4,1 | - |
| 15 | 372 | 577 | 3,1 | 6,5 | 0,485;0,505 |

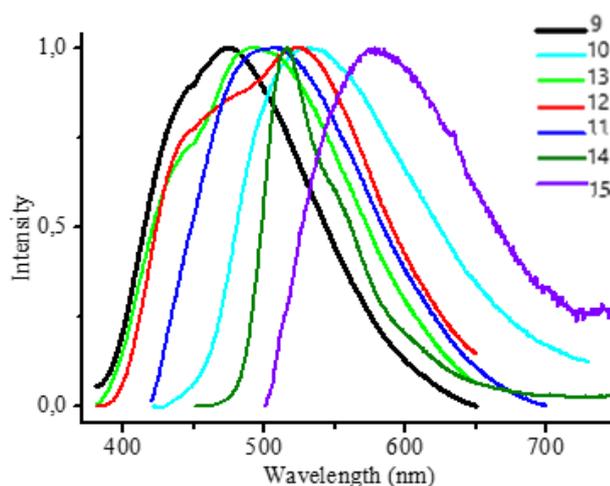


Рисунок 32 – Нормализованные спектры люминесценции комплексов **9-15** в кристаллическом состоянии при 298 К

Квантовые выходы всех комплексов определены абсолютным методом при температуре 298 К (таблица 7). Установлено, что значения квантовых выходов комплексов находятся в диапазоне 3,1 – 49,2%, наибольшее значение характерно

для соединения **12**. Образование хелатных циклов лиганда с катионом металла увеличивает жесткость лиганда и уменьшает потерю энергии из-за тепловых колебательных переходов.

Время жизни люминесценции комплексов измеряли при оптимальных длинах волн возбуждения в твердом состоянии при 298 К. Подробные данные приведены в таблице 7. Общая тенденция заключается в том, что время жизни люминесценции комплексов с замещенными лигандами больше, чем для незамещенного **9**. Время жизни соединения **9** ($\tau = 12,8$ нс) в 1,9 раза больше, чем у **15** ($\tau = 6,5$ нс) в твердом состоянии. Введение различных заместителей в фенильное кольцо лиганда позволяет тонко настраивать эмиссию комплексов. Нормированные спектры фотолюминесценции кристаллических комплексов **9** – **15** покрывают практически весь видимый спектр. Комплекс **9** с незамещенным лигандом в твердом состоянии демонстрирует голубое свечение (CIE 0,175; 0,209).

Положение максимума эмиссии комплексов с замещенными лигандами bathochromно смещено по сравнению с максимумом эмиссии соединения **9**. Наибольшее смещение в красную область характерно для комплекса **15**, содержащего заместитель NO_2 демонстрирующего оранжевую эмиссию (CIE 0,485; 0,505). Эти данные демонстрируют легкость, с которой спектр излучения данной серии комплексов цинка может быть изменен путем незначительных изменений в структуре лиганда. Важным аспектом с точки зрения применения является то, что такая настройка не должна оказывать заметного отрицательного воздействия на квантовый выход излучения. Введение заместителей в лиганд незначительно сказывается на величине квантового выхода, за исключением соединения **15**.

3.3 Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она на основе диаминов

С целью дальнейшего исследования взаимосвязи между составом, структурой и функциональными свойствами комплексов цинка, производные анилина в

азометинах были заменены на диамины, которые «сшивают» две молекулы 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, образуя так называемые «*salen-like*» лиганды. Модификация диаминового фрагмента, в свою очередь, позволяет легко настраивать люминесцентные свойства соединений [100, 101].

Целевые комплексы получали конденсацией 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и соответствующего диамина в метаноле (2:1) с последующим добавлением дигидрата ацетата цинка и двух эквивалентов триэтиламина, для полного депротонирования лиганда по схеме 7:

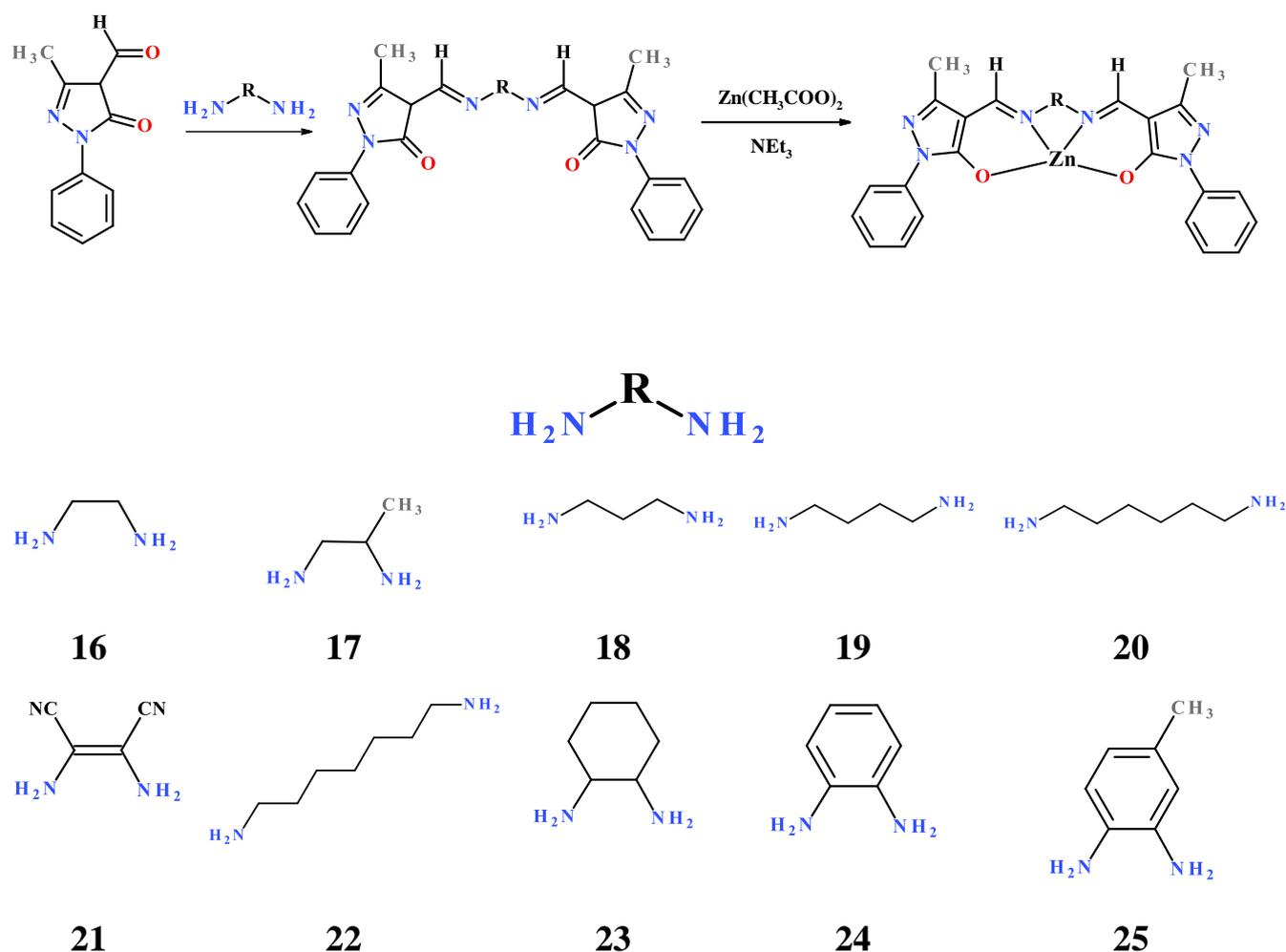


Схема 7 – Синтез азометинов HL¹⁶-HL²⁵ и комплексов цинка **16-25**

Состав и структура комплексов **16-25** установлена по данным элементного анализа, ESI-масс-спектрометрии, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. В масс-спектрах

всех комплексов наблюдается интенсивный пик соответствующий катионам ZnL^+ , что подтверждает образование моноядерных молекулярных комплексов с соотношением металл-лиганд 1:1.

Термическая стабильность является важной характеристикой соединений, используемых в качестве электролюминесцентных материалов, поэтому ее определяли методом термогравиметрического анализа. Для комплексов **16-19**, **24-25** первая потеря массы на 3–4% наблюдается в интервале температур 60–200 °С, что соответствует потере координированной молекулы воды. Потеря массы на 6% в интервале температур 50–140 °С для комплекса **21** соответствует удалению молекулы метанола. Все соединения термически стабильны до температур 300-350 °С, снижение устойчивости наблюдается при увеличении длины диаминового мостика, хотя общая стабильность комплексов достаточно высока и позволяет использовать вакуумное осаждение при создании тонких пленок на их основе. Нагревание выше 350 °С приводит к медленному разложению образцов с образованием ZnO в качестве конечного продукта разложения.

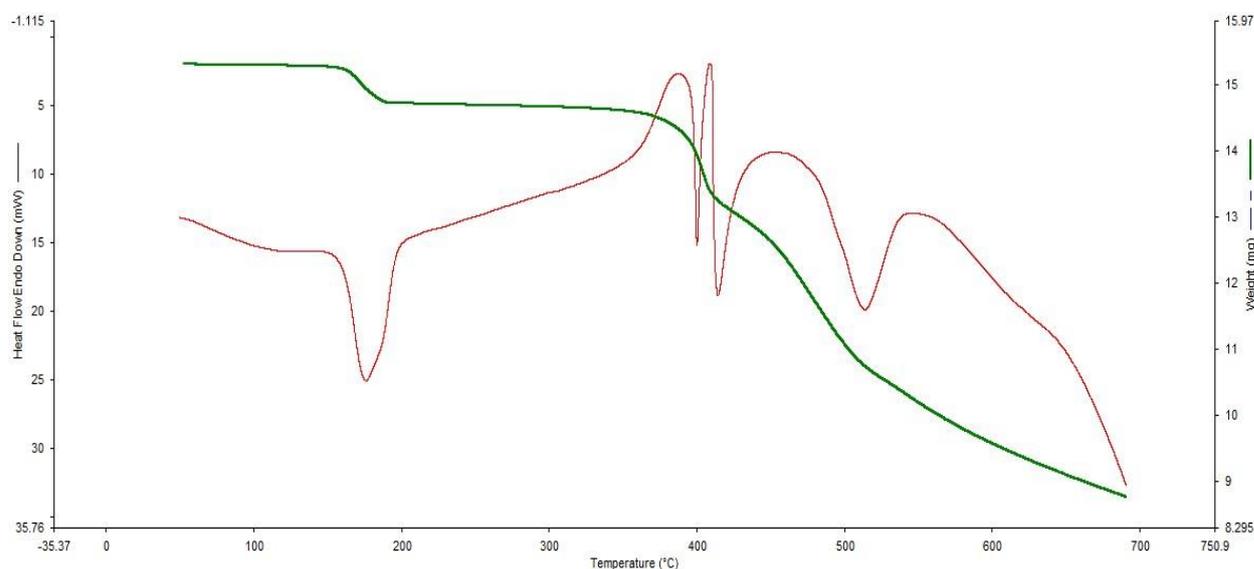


Рисунок 33 – Кривые ТГА и ДСК для комплекса **16**

ИК спектры соединений **16-25** в целом близки между собой. В спектрах комплексов исчезают полосы валентных колебаний $=CH-NH-$ фрагмента, присутствующие в спектре лигандов и появляются интенсивные полосы в области 1609–

1639 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям азометинового фрагмента $\text{C}=\text{N}$ координированного лиганда. Кроме того, в спектрах комплексов **16-25** появляется новая интенсивная полоса поглощения с максимумом 1331–1377 cm^{-1} , отнесенная к валентным полосам $\text{C}_{\text{руг}}-\text{O}$, подтверждающая образование депротонированной иминоольной формы лиганда при координации [80]. Это предположение подтверждается данными ЯМР, которые показывают отсутствие сигналов протонов NH и появление сигналов $\text{HC}=\text{N}$ (при 8,18 – 8,83 м.д.) в виде типичного синглета.

Для соединения **16**, кроме того, был выполнен квантово-химический расчет колебательных полос, результаты которых хорошо согласуются с наблюдаемым ИК-спектром (Рисунок 34). В спектрах комплексов исчезают полосы NH и $\text{C}=\text{O}$. Появляется новая интенсивная полоса при 1609–1639 cm^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$ основания Шиффа. Следует отметить, что деформационное колебание молекулы воды $\text{H}-\text{O}_3-\text{H}$ также вносит значительный вклад в интенсивность полосы при 1634 cm^{-1} . Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ фенильных колец находятся при 1597 cm^{-1} .

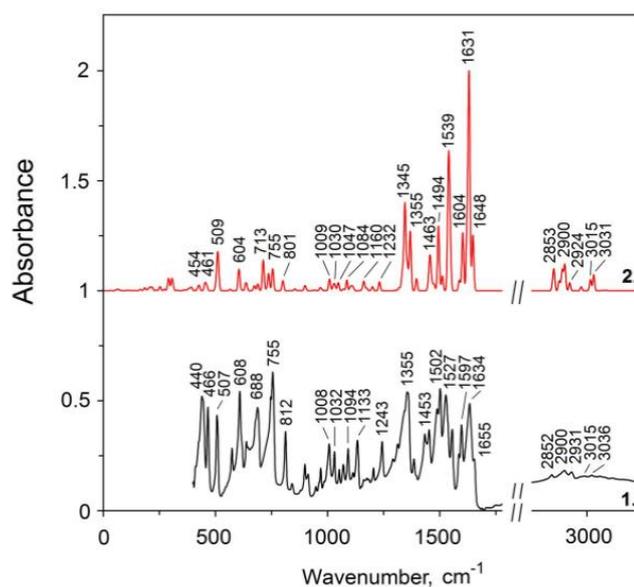


Рисунок 34 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) ИК-спектры комплекса **16**

Строение комплексов **16** и **25** установлено по данным рентгеноструктурного анализа [100, 101]. Комплексы являются молекулярными и кристаллизуются в моноклинной сингонии. Катион цинка комплекса **16** пентакоординирован за счет двух атомов азота и двух атомов кислорода полностью депротонированной тетраденатной молекулы лиганда. Пятое место в координационной сфере занимает атом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр представляет искаженную квадратную пирамиду с параметром Аддисона 0,42. Длины связей Zn-O 2,025 (1) и 2,002 (1) Å лиганда и 2,057 (2) молекулы воды немного длиннее, чем описанные в литературе, так же как и длины связей Zn-N 2,065 (2) и 2,088 (2) Å. Кроме того, значение длин связей O1-C7 (1,282 (2) Å, O2-C18 (1,278 (2) Å) доказывают, что кислород (O1 и O2) карбонильных групп участвует в координации в енольной форме, а кислый водород замещается ионом цинка. Хелатные циклы копланарны, углы между средними плоскостями составляют 0,77° и 8,25° соответственно. Ассиметричная неплоская структура комплекса подтверждается данными PCA и DFT оптимизацией. Кроме того, установлено, что кристаллическая упаковка комплекса **16** стабилизируется за счет водородных связей и $\pi - \pi$ стэкинг-взаимодействий.

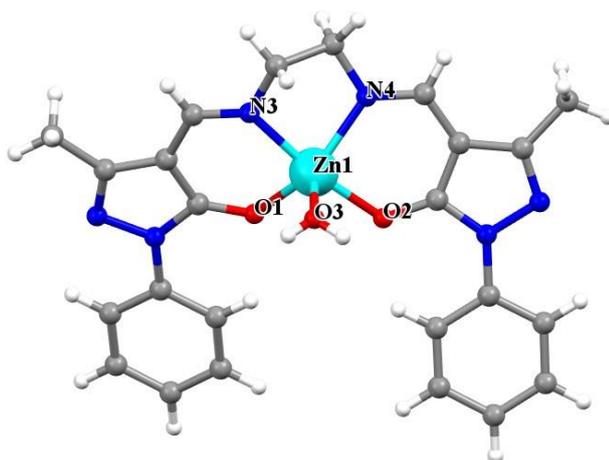
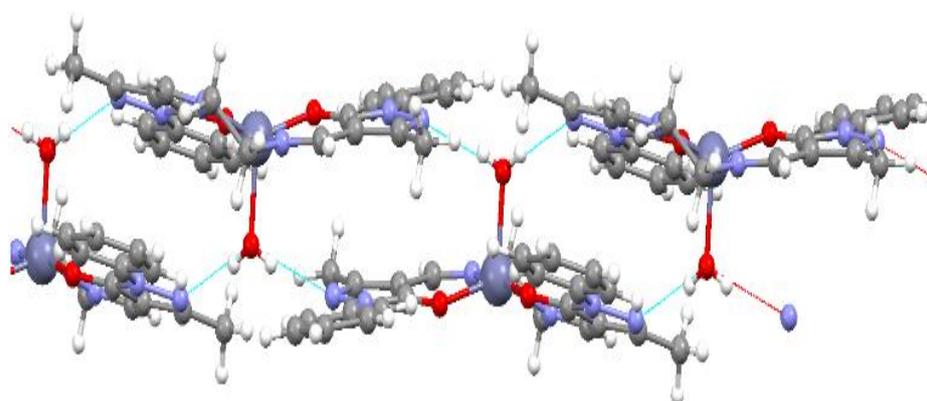
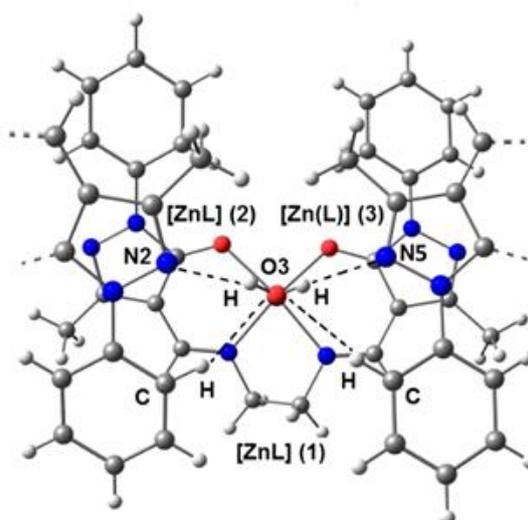


Рисунок 35 – Молекулярная структура комплекса **16**

Водородные связи ($O3-H3C \cdots N2$, $O3-H3C \cdots N5$) между координированными молекулами воды и атомами азота пиразолоновых колец в лиганд-анионе из соседних молекул образуют одномерную сетку (рисунок 36).



a



б

Рисунок 36 – Одномерная сеть комплекса 16 (*a*) вид сбоку, (*б*) вид сверху. Пунктирные линии обозначают взаимодействия $O-H \cdots N$ и $CH \cdots O$. Цифры (1), (2) и (3) обозначают различные комплексы $[ZnL]$ в кристаллической решетке

Расстояние $O3 \cdots N2$ составляет $2,745(3) \text{ \AA}$ при величине угла $O3-H3C \cdots N2$, равном $168,3^\circ$, а расстояние $O3 \cdots N5$ составляет $2,857(3) \text{ \AA}$, при величине угла $O3-H3C \cdots N5$ $168,0^\circ$. Как показано на рисунке 36, надмолекулярная сеть с водородными связями дополнительно «укрепляется» $\pi - \pi$ -стэкинг-взаимодействиями, в

которых расстояние между центрами двух пиразольных колец составляет 3,384 и 3,556 Å.

Структура комплекса **25** аналогична **16**. Каждый атом Zn(II) пентакоординирован за счет атомов O2, O3, N1 и N2 одного полностью депротонированного лиганда и атома кислорода (O1) координированной молекулы воды. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как искаженная тетрагональная пирамида ($\tau = 0,13$) как показано на рисунке 37.

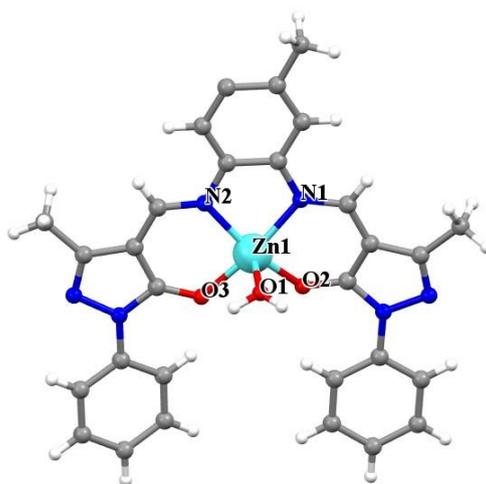


Рисунок 37 – Молекулярная структура комплекса **25**

Атомы O2, O3, N1 и N2 составляют базовую плоскость, а атом Zn отклоняется от экваториальной плоскости на 0,234 Å. Расстояния связи Zn-O/N в экваториальной плоскости находятся в диапазоне от 2,012 (1) до 2,077 (2) Å. Осевое положение занимает O1 от молекулы воды с длиной связи 2,114 (1). Кроме того, длины связей O3-C16 (1,271 (2) Å), O2-C11 (1,282 (2) Å), C14-C15 (1,411 (3) Å) и C9-C10 (1,409 (3) Å) подтверждают, что кислород (O2 и O3) пиразолона участвует в координации в иминольной форме, а их активный водород полностью замещается ионом Zn [102].

Межмолекулярные водородные связи между координированными молекулами воды и атомами азота пиразолоновых групп в лиганд-анионе, O1-H1A...N3 и O1-H1B...N6, образуются между каждыми двумя молекулами, которые связывают соседние молекулы в супрамолекулярные цепи, как показано на рисунке 38.

Расстояние до $O1 \cdots N3$ и $O1 \cdots N6$ составляет 2,815 (3) и 2,913 (3) Å соответственно с углами $O1-H1A \cdots N3$ и $O1-H1B \cdots N6$, равными $173,15^\circ$ и $167,79^\circ$.

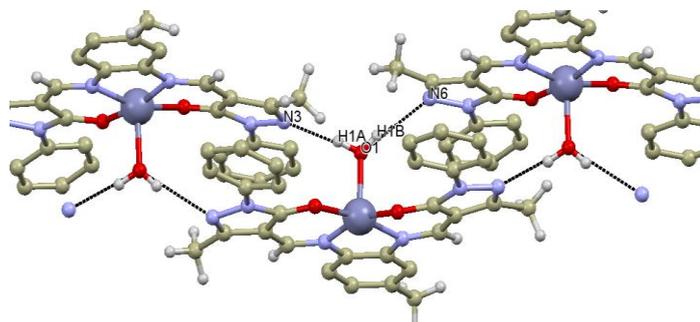


Рисунок 38 – Фрагмент цепи комплекса **25** с межмолекулярными водородными связям

Электронные спектры поглощения комплексов в ДМСО были записаны при комнатной температуре (таблица 8). В спектрах растворов комплексов **17-20** и **22** с алифатическим линкером наблюдаются три полосы поглощения (рисунок 39).

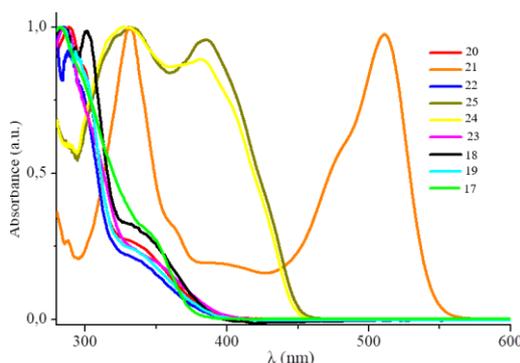


Рисунок 39 – Электронные спектры поглощения комплексов **17-25**

Удлинение алифатического линкера и введение заместителей в мостик не оказывают существенного влияния на спектр поглощения. Первая полоса с центром 285–288 нм может быть отнесена к $\pi - \pi^*$ переходу в фенильных кольцах. Вторую полосу в диапазоне длин волн 295–301 нм можно отнести к внутрилигандным электронным переходам $n - \pi^*$ несвязывающих электронов атомов азота пирозольных колец и азометиновых групп. Последнюю полосу поглощения в диапазоне 337–346 нм можно отнести к внутримолекулярным взаимодействиям металл – лиганд в пределах всего комплекса [103, 104].

Фотофизические характеристики соединений **17-25**

| Комплекс | λ_{abs} , нм | λ_{em} , нм DMSO | λ_{ex} , нм DMSO | Время жизни люминесценции τ_{av} , нс | Квантовый выход (QY) ² , % | λ_{em} , нм CHCl ₃ | λ_{ex} , нм CHCl ₃ | Время жизни люми- несценции τ_1 , нс | Квантовый выход (QY), % |
|-----------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|---|---|---|---|-------------------------------|
| 17 | 283, 344 | 446, 458 | 395 | 5.6 | 0.3 | 445, 462 | 370 | 6.7 | 0.6 |
| 18 | 285, 301 , 337 | 482 | 395 | 5.4 | 0.7 | 444, 458 | 370 | 6.5 | 0.9 |
| 19 | 284, 298 , 337 | 482 | 395 | 5.9 | 0.4 | 445,454 | 370 | 6.2 | 0.2 |
| 20 | 288, 300sh, 337 | 485 | 395 | 4.8 | 0.3 | 433, 458 | 370 | 6.4 | 0.2 |
| 21 | 331, 399, 482sh 511 | 568 | 425 | 6.9 | 1.1 | 571 | 465 | 7.6 | 1.5 |
| 22 | 288, 298sh, 337 | 494 | 395 | 4.9 | 0.3 | 433, 456 | 370 | 5.5 | 0.3 |
| 23 | 285, 346 | 486 | 395 | 4.5 | 0.1 | 440, 465 | 370 | 4.6 | 0.2 |
| 24 | 329, 381 | 483, 507 | 450 | 8.0 | 1.2 | 485, 512 | 360 | 8.2 | 1.3 |
| 25 | 332, 385 | 487, 509 | 450 | 7.8 | 0.9 | 483, 512 | 360 | 8.2 | 1.2 |

Комплексы **23-25** с фрагментом ароматического диамина демонстрируют аналогичные спектры, но полосы поглощения плавно смещаются в длинноволновую область. Батохромный сдвиг пика поглощения может возникать из-за увеличения электроноакцепторной способности диаминовых фрагментов и сопряжения внутри лигандов из-за значительного уменьшения разницы энергий между НОМО и LUMO. Комплекс **21** демонстрирует сильное поглощение в видимой области, а максимум поглощения полосы MLCT находится при 511 нм. Батохромный сдвиг пика поглощения для **21** может быть результатом увеличения электроноакцепторной способности диаминовых фрагментов [105].

Эмиссионные свойства для твердых образцов комплексов **17-25** (таблица 8) и их растворов в ДМСО и CHCl_3 , а для комплекса **16** кроме того, в ацетонитриле (таблица 9), этаноле и THF. Характеристики фотолюминесценции комплекса цинка **16**, исследованные в растворах представлены на рисунке 40 и таблице 9.

Таблица 9

Данные ФЛ комплекса **16** в различных растворителях при 298 К

| Параметр | CH_3CN | CHCl_3 | EtOH | THF |
|------------------------------|------------------------|-----------------|------|------|
| (λ_{ex}) (нм) | 343 | 372 | 352 | 365 |
| λ_{em} | 429 | 460 | 432 | 441 |
| τ (нс) | 3.56 | 4.12 | 2.44 | 3.35 |
| QY (%) | 19 | 9.1 | 9.3 | 6.1 |

При облучении светом с длиной волны, соответствующей максимуму в спектре возбуждения (рисунок 40), наблюдается довольно слабая люминесценция с максимумом в диапазоне 430-460 нм положение которого зависит от полярности растворителя. В более полярном растворителе (CH_3CN) максимум эмиссии комплекса **16** смещается в синюю область (429 нм) с более высоким квантовым выходом (19%) по сравнению с раствором в хлороформе (460 нм, QY-9,1%).

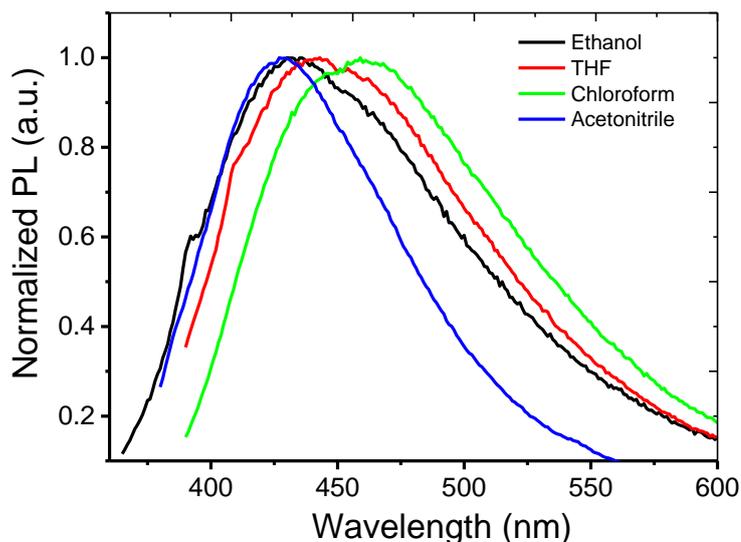


Рисунок 40 – Нормализованные спектры люминесценции растворов комплекса **16** в различных растворителях

Растворы комплексов **17-25** в ДМСО и CHCl_3 при 298К демонстрируют сходные полосы эмиссии с максимумами при 433-590 нм. Диаминовые фрагменты оказывают сильное влияние на положение максимумов излучения. Комплексы с алифатическим линкером проявляют люминесценцию от синего до зеленого цвета с длинами волн излучения от 433 нм до 496 нм (рисунок 41). Примечательно, что наиболее синее излучение характерно для раствора комплекса **19** в CHCl_3 . Положение максимумов излучения растворов образцов в CHCl_3 на 38-61 нм смещено в синюю область спектра по сравнению с положением максимумов в растворе ДМСО из-за менее полярной природы растворителя и специфической сольватации комплексов. Эффект сопряжения в комплексах с ароматическим линкером (**24-25**) приводит к батохромному сдвигу максимума излучения относительно растворов образцов с алифатическим диамином в роли линкера (**16-20, 22**). При облучении комплексов **24** и **25** светом с длиной 483–487 нм в спектре наблюдается хорошо разрешённая полоса с максимумами излучения при 507–512 нм. В отличие от комплексов с алифатическим линкером, положение максимумов эмиссии ароматических аналогов не зависит от полярности растворителя. Ярко-оранжевая эмиссия с максимумом при 568–571 нм наблюдается для комплекса **21**.

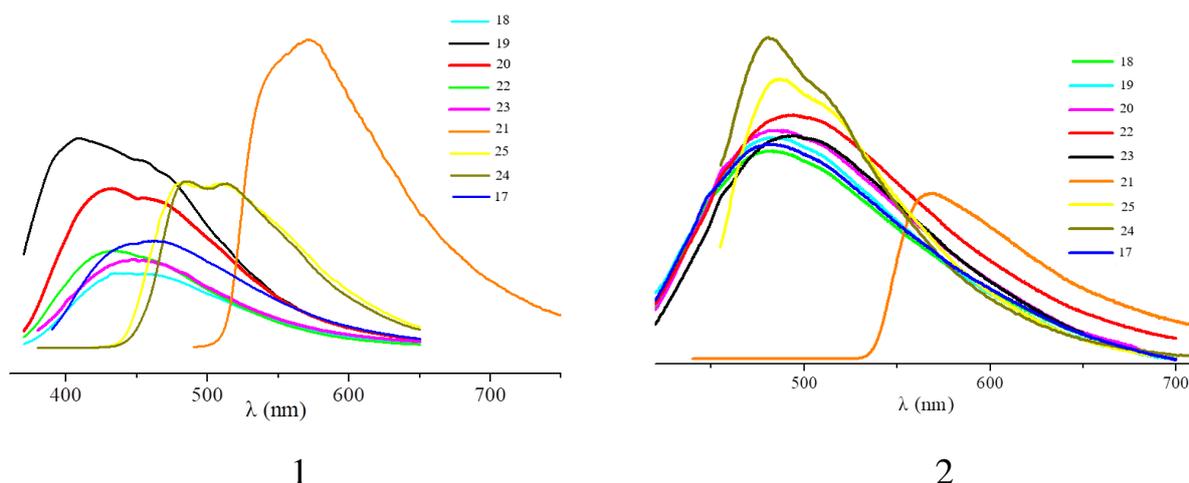


Рисунок 41 – Спектры люминесценции растворов комплексов **17-25** в CHCl_3 (1) и в ДМСО (2) при 298 К

Кроме того, были исследованы свойства комплексов **16-25** в твердом состоянии при 298 К. Для кристаллического образца комплекса **16** данные фотолюминесцентного анализа подтверждены теоретическими расчетами по методу V3LYP/6-31G(d) [100]. В спектре люминесценции КС **16** наблюдается многополосное излучение с максимумами при 419, 433 и 468 нм. Первая полоса при 419 нм отнесена к собственному излучению отдельных разновидностей $[\text{ZnL}^{16}]$, что полностью согласуется с теоретическими расчётами (412 нм для вертикального перехода). Плечи на 433 и 468 нм соответствуют, двум типам эмиссии эксимеров (рисунок 42). Теоретические расчеты показывают, что полоса эмиссии при 433 нм не соответствует вибронному сателлиту перехода S_1-S_0 отдельной молекулы $[\text{ZnL}^{16}]$ из-за пренебрежимо малого перекрытия колебательных волновых функций конечного и начального состояний.

В то же время успешно оптимизирована структура двух димеров возбужденного состояния (эксимеров) с разной степенью перекрытия между органическими лигандами. Эксимер 1 (рисунок 43) обладает более высокой степенью перекрытия между лигандами по сравнению с эксимером 2. Благодаря этому факту, эксимер 1 демонстрирует сильное смещение в красную область максимума излучения при 468 нм (вычислено 487 нм) по сравнению с эксимером 2 (434 нм по

сравнению с рассчитанным 433 нм) вследствие сильных обменных взаимодействий для эксимера 1.

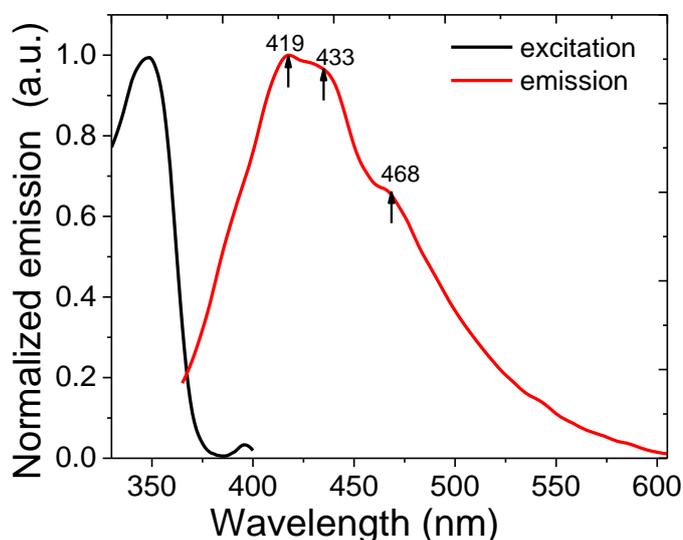


Рисунок 42 – Спектр возбуждения и спектр люминесценции комплекса **16** при 298 К

Как видно на рисунке 43, несвязывающая природа вырожденных орбиталей ВЗМО и ВЗМО-1 приводит к нестабильности димеров $[\text{ZnL}^{16}]$ в основном электронном состоянии. ВЗМО-2 и ВЗМО-3 стабилизируют димеры, но недостаточно для существования комплексов в основном электронном синглетном состоянии (S_0). В то время связь между волновыми функциями НВМО мономеров сильно стабилизирует как эксимеры 1, так и 2. Фактически, заселенность орбитали НВМО в первом возбужденном синглетном состоянии (S_1) обеспечивает более высокую стабилизацию димера, чем дестабилизация ВЗМО. Поэтому оба комплекса стабильны в состоянии S_1 , но не существуют в основном электронном состоянии.

Гипотеза о двух эксимерах при 433 и 468 нм подтверждается кривыми затухания фотолюминесценции, которые могут быть описаны как биэкспоненциальные функции, измеренным при максимумах излучения с преобладающим вкладом долгоживущей компоненты 15,9 нс (83%) и 22,5 нс (81%) соответственно (рисунок 44). Интересным фактом является то, что интенсивность излучения крупно-

кристаллических и тонкодисперсных образцов существенно различается. В то время как кристаллический образец демонстрирует довольно низкую эффективность люминесценции ($QY = 5,1\%$), дисперсный кристаллический образец демонстрирует гораздо более интенсивное излучение с квантовым выходом около 31%.

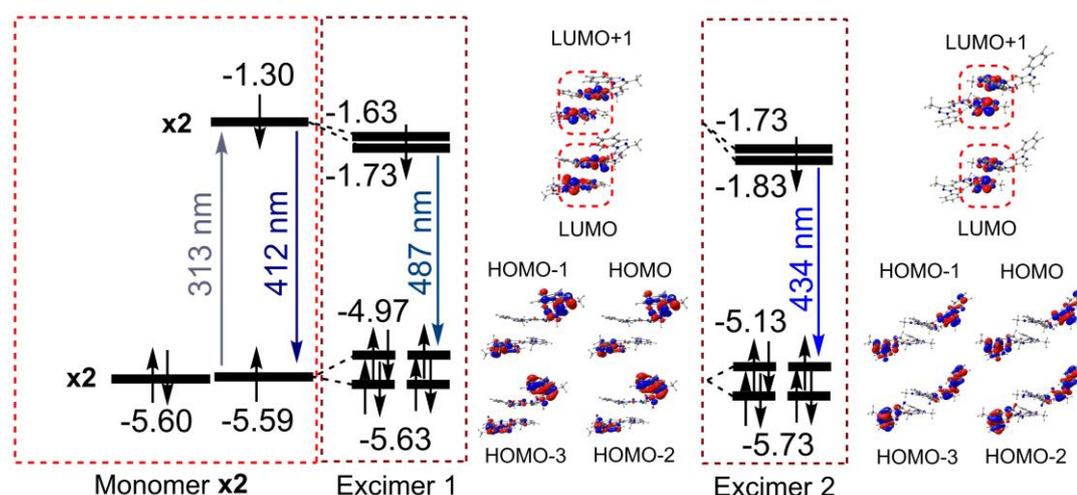


Рисунок 43 – Схема образования эксимеров для ZnL¹⁶, значение энергии орбиталей указано в эВ. Максимумы поглощения и эмиссии соответствуют вертикальным электронным переходам.

Комплексы **17-20** и **22** проявляют ярко-синюю эмиссию с максимумом при 410 – 448 нм, а полосы эмиссии соединений **24** и **25** находятся в зеленой области с максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 484 - 487$ нм. Для комплекса **22** характерно ярко-красное излучение с $\lambda_{\text{max}} 608$ нм (Рисунок 45) (Таблица 10) Координаты цветности (CIE) для образцов **16-25** приведены в таблице 10.

Таблица 10

Данные ФЛ КС **16-25** в кристаллическом состоянии

| Соединение | λ_{em} , нм (λ_{ex} , нм) Поликрист. | Квантовый выход (QY), % | Время жизни люминесценции τ_{av} , нс | Координаты цветности CIE |
|------------|--|----------------------------|---|--------------------------------|
| 16 | 419, 433, 468 | 5,1 | 3,1 | 0,18 0,22 |
| 17 | 448, 475 | 24,4 | 11,3 | 0,19 0,24 |
| 18 | 413 | 55,0 | 10,3 | 0,16 0,11 |
| 19 | 436 | 29,4 | 9,9 | 0,15 0,15 |
| 20 | 430 | 23,6 | 9,3 | 0,15 0,12 |
| 21 | 643 | 4,8 | 14,2 | 0,69 0,30 |
| 22 | 441 464 | 16,3 | 8,7 | 0,15 0,17 |
| 23 | 444, 477 | 10,5 | 8,9 | 0,15 0,18 |
| 24 | 487, 518 | 8,4 | 14,5 | 0,24 0,61 |
| 25 | 484, 512 | 7,1 | 14,1 | 0,23 0,58 |

При переходе от алифатического к ароматическому спейсеру наблюдается плавное смещение максимума эмиссии в красную область спектра, что согласуется с электронодонорной способностью и сопряжением в соответствующих лигандах. Стоит отметить, что максимумы излучения для комплексов **16-20**, **22** в твердом состоянии смещены в синюю область на $\sim 10-40$ нм, а для комплексов **24**, **25** примерно на столько же в красную область (комплекс **9**) по сравнению со значениями эмиссии, полученными для растворов. Это можно объяснить наличием различных типов взаимодействий между молекулами в твердом состоянии (например, π - π^* стэкинг, водородная связь и т. д.). Квантовые выходы люминесценции были измерены для твердых образцов и растворов в ДМСО абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы.

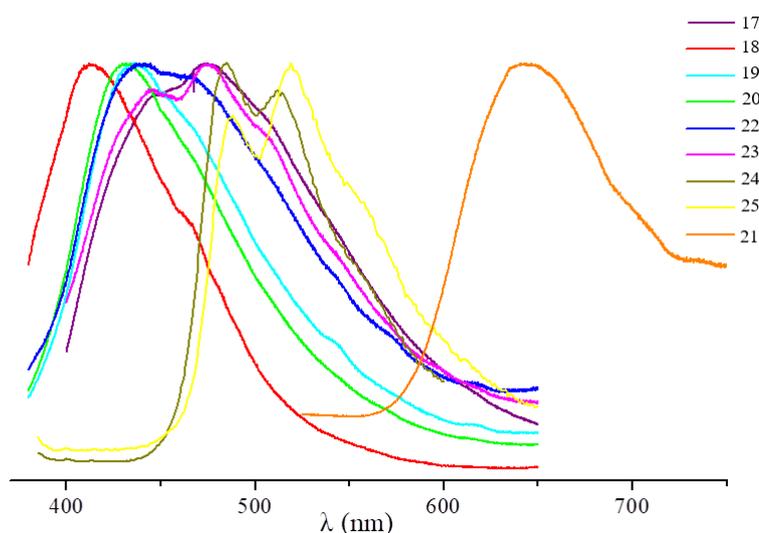


Рисунок 45 – Нормализованные спектры люминесценции комплексов **17-25** в твердом состоянии при 298 К

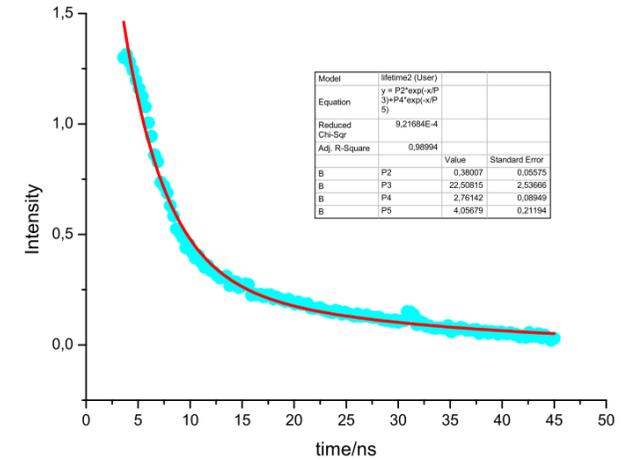
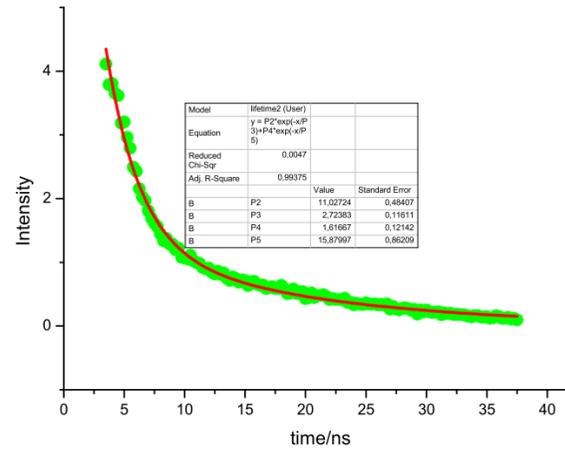
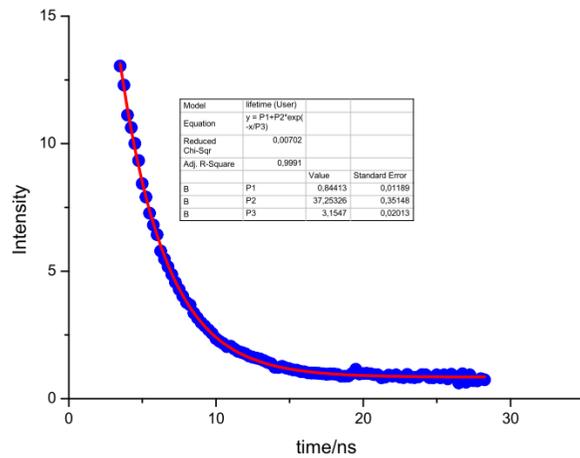


Рисунок 44 – Кривые затухания ФЛ кристаллического комплекса $[\text{ZnL}^{16}]$, измеренные при 419 нм (а), 433 (б) и 468 (в). Аппроксимационная кривая (красная) Параметры наилучшего приближения при 419 нм ($\tau = 3,1$ нс) и биэкспоненциальной функцией для эмиссии при 433 нм ($\tau^1 = 2,7$ нс (17%), $\tau^2 = 15,9$ нс (83%)) и 468 нм ($\tau^1 = 4,1$ нс (19%), $\tau^2 = 15,9$ нс (81%))

Комплексы **16-25** в твердом состоянии демонстрируют квантовые выходы от 4,8 до 55%. В частности, квантовый выход комплекса **18** (55%) делает его перспективным кандидатом в качестве синего эмиттера для OLED. Примечательно квантовые выходы для растворов комплексов **16-22** очень низкие (<1%) в растворе, но гораздо более высокие ($QY = 10,5 - 55\%$) в твердом состоянии; это явление может быть связано с усилением излучения, индуцированным агрегацией (AIEE), при котором внутримолекулярное вращение гибкого структурного элемента ограничивается в твердом состоянии, что приводит к увеличению эффективности фотолюминесценции. Интересно, что для комплексов **23-25** с жесткими линкерами этот эффект менее выражен, а квантовый выход в растворах и в твердом состоянии сопоставим. Времена жизни люминесценции комплексов **16-25** были измерены при их оптимальных длинах волн возбуждения в твердом состоянии и растворе в ДМСО при 298 К. Подробные данные приведены в таблицах 10 и 11. Кривые затухания люминесценции могут быть описаны биэкспоненциальными функциями, что соответствует двум τ , как для твердых образцов, так и для растворов. Общая тенденция состоит в том, что времена жизни люминесценции в твердом состоянии ($\tau_{av} = 8,7-14,5$ нс) больше, чем в растворе ($\tau_{av} = 4,5-8,2$ нс), что может быть связано с их менее полярной природой в кристаллическом состоянии.

Для применения в фото- и электронных устройствах очень важно понимать и контролировать электронные свойства, то есть уровни HOMO и LUMO материалов, и циклическая вольтамперометрия является наиболее удобным инструментом для оценки этих свойств [106]. Электрохимические свойства комплексов **17-25** исследовали с помощью циклической вольтамперометрии в растворе ДМФА (содержащего 0,1 М Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита и с использованием пары ферроцений/ферроцен, Fc^+/Fc , в качестве эталона). Чтобы избежать возможной электрополимеризации при электрохимическом окислении [102, 103], использовали цикл быстрого сканирования при 100 мВ/с. Для всех комплексов во время анодного сканирования наблюдается в меру широкий пик окисления с начальным потенциалом 0,83–0,96 В и максимумом пиков при 1,05–1,16 В (рису-

нок 46) (таблица 11). Окисление происходит на лиганде – основании Шиффа – из-за устойчивости катиона цинка к окислению [107]. Пики восстановления наблюдаются при $-0,82$ - $0,92$ эВ. В случае комплекса **21** катодный процесс более сложен и содержит три пика восстановления. Обнаружено, что для комплексов с алифатическим спейсером окисление протекает с более положительным потенциалом, чем для ароматических аналогов. Точно так же переход от алифатического линкера к ароматическому сопровождается анодным сдвигом восстановления порядка 90 – 110 мВ. На основе электрохимических и спектральных данных мы оценили энергии уровней НВМО и ВЗМО комплексов **17-25**, (таблица 11). Энергии уровней ВЗМО рассчитывались, исходя из начального потенциала окисления и находились в диапазоне $-5,09$ - $5,22$ эВ. Уровням НВМО соответствуют значения от $-1,87$ до $-2,93$ эВ. Это указывает на большее влияние диаминовых фрагментов на уровни НВМО по сравнению с уровнями ВЗМО. Комплексы **17-20**, **22**, содержащие несопряженные диамины, имеют более высокие уровни НВМО и, таким образом, увеличивают энергетический разрыв между уровнями ВЗМО и НВМО.

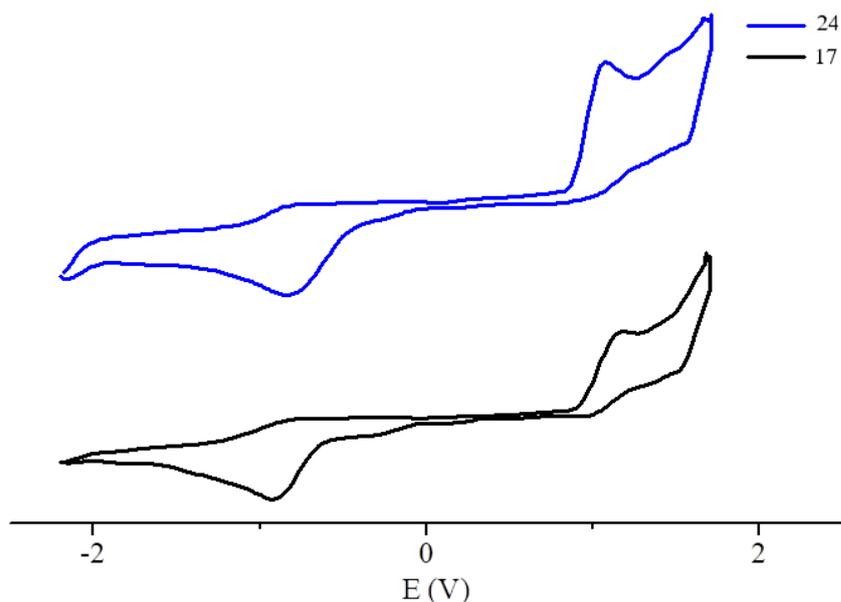


Рисунок 46 – Циклические вольтамперограммы комплексов **17** и **24**

Электрохимические характеристики и граничные уровни энергии молекулярных орбиталей **17-25**

| Комплекс | $E(\text{Ox})_{\text{onset}}/\text{V}$ | $E_{\text{Max Ox}}/\text{V}$ | $E_{\text{Max red}}/\text{V}$ | $E(\text{HOMO})/\text{eV}^{-1}$ | E_g/eV | $E(\text{LUMO})/\text{eV}$ |
|-----------|--|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 17 | 0.93 | 1.15 | -0.92 | -5.19 | 3.32 | -1.87 |
| 18 | 0.92 | 1.16 | -0.91 | -5.18 | 3.2 | -1.98 |
| 19 | 0.93 | 1.16 | -0.90 | -5.19 | 3.21 | -1.98 |
| 20 | 0.95 | 1.15 | -0.91 | -5.21 | 3.21 | -2.00 |
| 21 | 0.96 | 1.11 | -0.76. -0.88. -1.17 | -5.22 | 2.29 | -2.93 |
| 22 | 0.96 | 1.14 | -0.90 | -5.22 | 3.2 | -2.02 |
| 23 | 0.89 | 1.13 | -0.93 | -5.15 | 3.15 | -2.00 |
| 24 | 0.83 | 1.06 | -0.82 | -5.09 | 2.76 | -2.33 |
| 25 | 0.83 | 1.05 | -0.82 | -5.09 | 2.74 | -2.35 |

3.4 Области практического применения координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый с момента создания первых органических светоизлучающих диодов К. В. Тангом и Дж. Х. Берроугесом, поиск дешевых и высокоэффективных электролюминофоров по-прежнему вызывает интерес. Узкий ассортимент материалов, которые могут использоваться в качестве активных слоев для генерации синего монохроматического излучения в OLED-устройствах, остается важной проблемой, которая препятствует созданию белой электролюминесценции, то есть сбалансированному одновременному излучению трех основных цветов света. Учитывая высокие показатели яркости и эффективности фотолюминесценции исследуемых комплексов и их высокую термостабильность ряд образцов (комплексы **1**, **5**, **8** и **16**) были выбраны в качестве тестовых для создания электролюминесцентных ячеек [86, 100, 108]. Общая структура изготовленных OLED: ITO/CuI/3CzNC/1,5,8/TSP01/TPBi/Ca: Al (комплексы **1**, **5** и **8** использовались в устройствах с обозначением устройствам А, В и С соответственно). Слой CuI использовался в качестве источника инжекции «дырок». Слой N2,N4-бис(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-6-метокси-N2,N4-диметил-1,3,5-триазин-2,4-диамина (2CzNC) выполнял роль дырочной проводимости и экситона

одновременно, вследствие очень высокого значения уровня LUMO (0,87 эВ, рисунок 47). Материалы TSPO1 и TPBi использовались в качестве слоев, блокирующих «дырки» и транспортирующих электроны, соответственно, для обеспечения оптимального баланса носителей заряда в излучающем слое (рисунок 47). Сплав Ca:Al используется в качестве типичного катода для OLED-устройств такого типа.

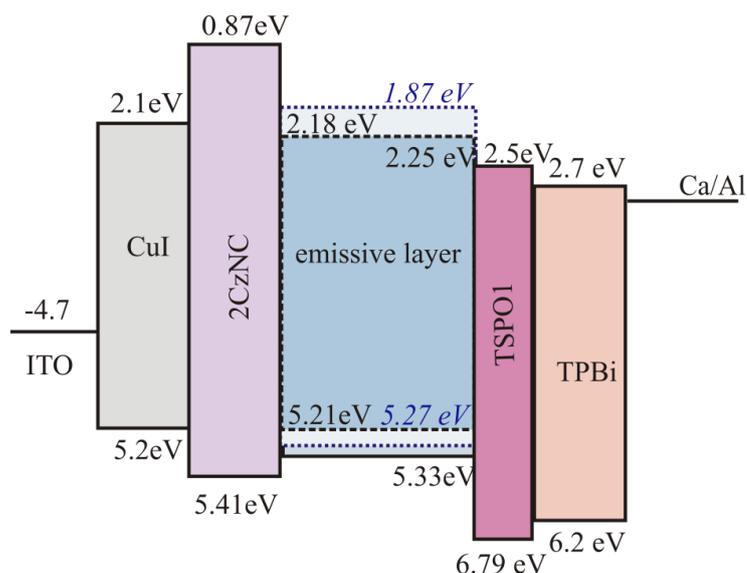


Рисунок 47 – Энергетическая диаграмма устройств А, В и С

При исследовании электролюминесцентных свойств структур А, В, С выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется синее свечение (Рисунок 47). Интенсивность ЭЛ резко увеличивалась при незначительном повышении напряжения свыше порогового значения ($U_{\text{пор}} = 3,2-4$ В). Спектры электролюминесценции устройств А, В, С аналогичны спектрам фотолюминесценции соединений **1**, **5**, **8** в твердом состоянии.

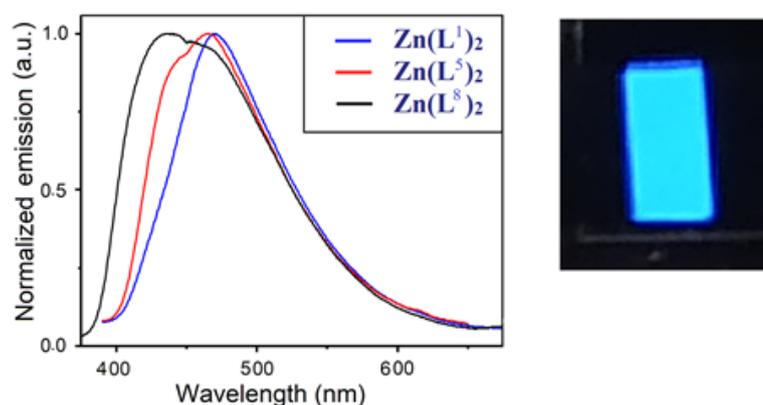


Рисунок 48 – Спектры электролюминесценции комплексов **1**, **5**, и **8** и генерация синего свечения на основе $Zn(L^8)_2$

Параметры люминесценции разработанных OLED А, В, С близки с параметрами наиболее эффективных синих люминесцентных OLED, опубликованных в литературе. Наиболее важные показатели представлены в таблице 12. Зависимость внешней квантовой эффективности (EQE) от плотности тока подтверждает устойчивость устройств А, В и С обладающих стабильным EQE в широком диапазоне режимов плотности тока ($0-350 \text{ mA cm}^{-2}$). Этот факт свидетельствует о сбалансированности разработанных OLED и соответствующей общей конструкции устройства. С точки зрения химической стабильности излучающих слоев, можно сказать, что исследованные комплексы Zn стабильны, но, при работе OLED происходит постепенная деградация эмиттера, вызванная капсулированием и пассивацией, но не внутренней нестабильностью излучателя.

Таблица 12
Параметры электролюминесценции для устройств А-С

| Устройство | Пороговое напряжение В | максимальная яркость, Кд/м ² | Максимальная эффективность по току, Кд/А | Максимальная энергоэффективность, lm/W | Внешняя квантовая эффективность, % | Координаты цветности CIE (X, Y) |
|------------|------------------------|---|--|--|------------------------------------|---------------------------------|
| А | 4.0 | 5550 | 4.2 | 1.8 | 2.1 | 0.21; 0.29 |
| В | 3.2 | 4300 | 6.6 | 2.9 | 3.3 | 0.18; 0.28 |
| С | 4.0 | 11600 | 4.3 | 1.8 | 2.5 | 0.24; 0.28 |

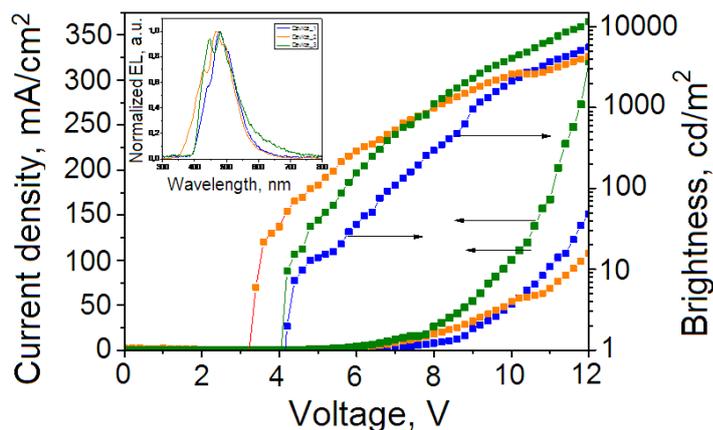


Рисунок 49 – Вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики устройств А, В и С; спектры электролюминесценции устройств А, В, С (вставка – спектры электролюминесценции)

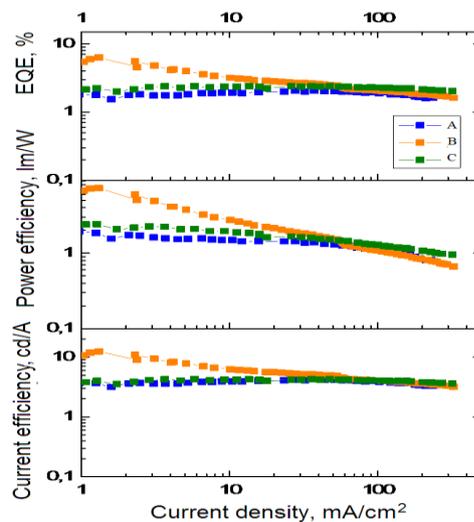


Рисунок 50 – Характеристики выхода по току, энергоэффективности и внешнего квантового выхода – плотности тока устройств А, В и С

Таким образом, экспериментально установлено, что комплексы **1**, **5** и **8**, и в сэндвич-структуре ITO/CuI/3CzNC/комплекс/TPPO1/TPBi/Ca: Al люминесцируют с достаточно низким пороговым напряжением (~4 В), и электролюминесценция имеет флуоресцентную природу. Комплекс **1** и его аналоги являются перспективными электролюминесцентными веществами, поэтому их можно рекомендовать в качестве эмиттеров для ОЭЛЮ [86]. Вместе с тем хотя для рассматриваемых структур и были достигнуты высокие показатели яркости, они все же уступали рекордным значениям классических органических синих люминофоров. В связи с этим дальнейшее внимание было направлено на комплекс **16** [100]. Для оценки потенциального использования соединения **16** в качестве эмиттера, на его основе было создано два типа OLED-структур D и E, следующего типа: ITO/TPD (40 нм)/[ZnL] (20 нм)/PDB (40 нм)/Ca (20 нм)/Al (150 нм) (D) и ITO/TPD (40 нм)/20% [ZnL]: mCP (20 нм)/PDB (40 нм)/Ca (20 нм)/Al (150 нм) (E) (рисунок 51). В качестве электрон-транспортного и электрон-инжекторного слоя 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (PBD) и переноса дырок N,N'-бис-(3-метилфенил)-N и

слой N'-дифенилбензидина (TPD) были включены в состав устройства. Поскольку металлический Ca обладает высокой реакционной способностью и быстро корродирует в окружающей атмосфере, слой Ca, покрывали слоем алюминия (Al) толщиной 150 нм и использовали в качестве катода. ITO использовался в качестве материала анода. С целью предотвращения концентрационного тушения и повышения эффективности устройства в органических светодиодах часто используется прием легирования. В связи с этим разработаны два типа OLED – D и E, различаются излучающими слоями (EML) с нелегированными и легированными добавкой комплекса **16** в 1,3-бис(N-карбазолил)бензол (mCP), выполняющего роль хозяина соответственно. MCP был выбран в качестве материала-хозяина из-за хороших пленкообразующих свойств, транспортных характеристик и высокой термостойкости. Кроме того, спектр излучения (флуоресценции) материала-хозяина сильно перекрывается со спектром поглощения комплексов $[ZnL^{16}]$ (рисунок 51), что полезно для эффективного резонансного переноса энергии Фёрстера (FRET). Фактически эффективность FRET достигает почти 100% при концентрации легирования $[ZnL^{16}]$ 10% и выше (20% для устройства E). Уровни энергии материалов, используемых в органических светодиодах D и E, показаны на рисунке. 51.

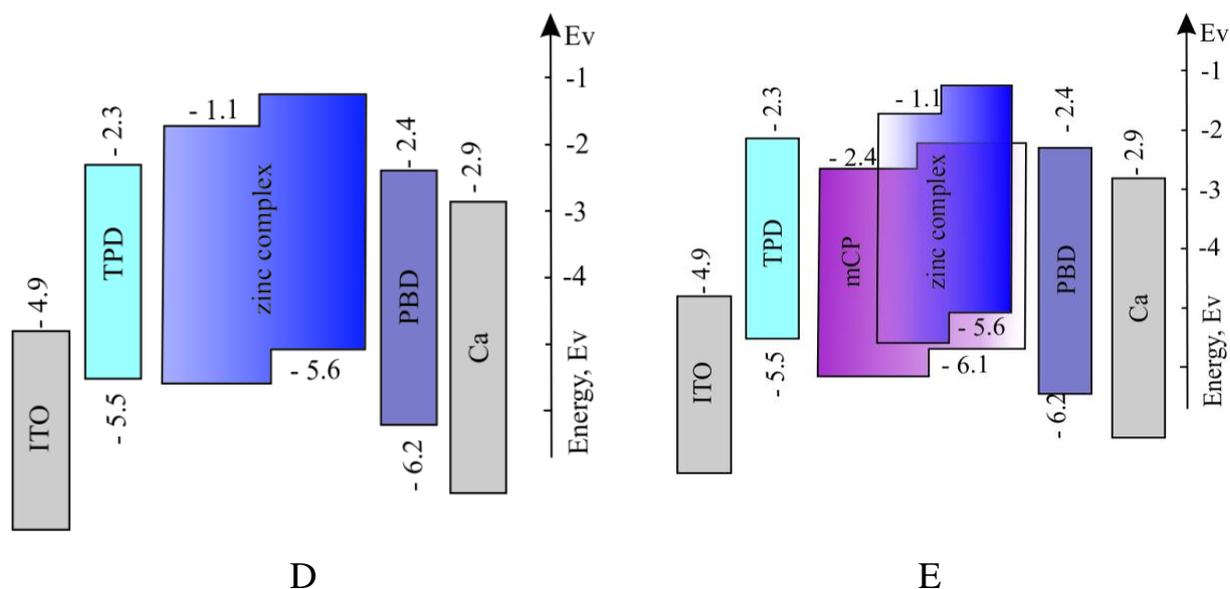


Рисунок 51 – Структура OLED-структур на основе КС **16**

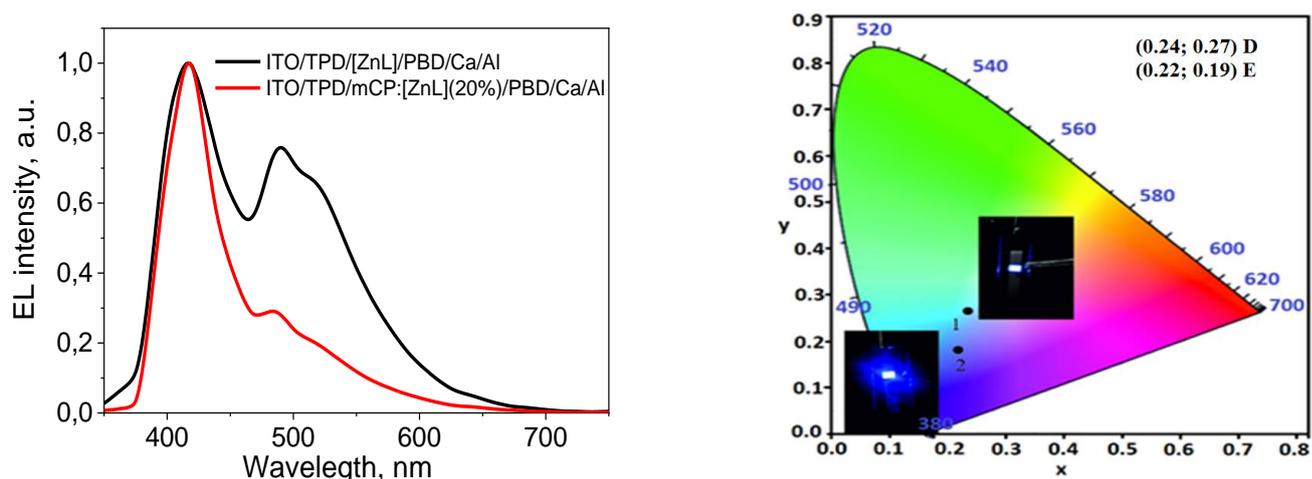


Рисунок 52 – Спектр электролюминесценции однослойных (D) и легированных (E) органических светодиодов на основе КС 16

В спектре электролюминесценции однослойного и легированного органических светодиодов (рисунок 52) полосы излучения чистого цинкового комплекса, с максимумом при 419 нм, остаются аналогичными спектру ФЛ кристаллического образца, включая эксимерное плечо излучения в области 480–490 нм. Эмиссия эксимера в области 430 нм отсутствует в спектре ЭЛ обоих устройств. Вероятно, это связано с регулярной (однородной) структурой и малой толщиной пленок $[\text{ZnL}^{16}]$ и $[\text{ZnL}^{16}]:\text{mCP}$ при термовакуумном осаждении. Важно отметить, что эксимерная полоса при 485 нм становится относительно слабой в спектре электролюминесценции OLED, легированного $\text{ZnL}^{16}/\text{mCP}$ (E), по сравнению с нелегированным устройством (D); что ожидается из-за снижения концентрации эксимеров в смесях.

Обобщенные характеристики OLED показаны в таблице 13. Два типа OLED показали сходную синюю эмиссию. Цветовые координаты для устройств D и E были установлены на уровне (0,24; 0,27) и (0,22; 0,19) соответственно (рисунок 52). На рисунке 53 показаны характеристики плотности тока-напряжения, яркости-напряжения (а) и внешней квантовой эффективности (б) устройства типа хост-допирование по сравнению с однослойным OLED.

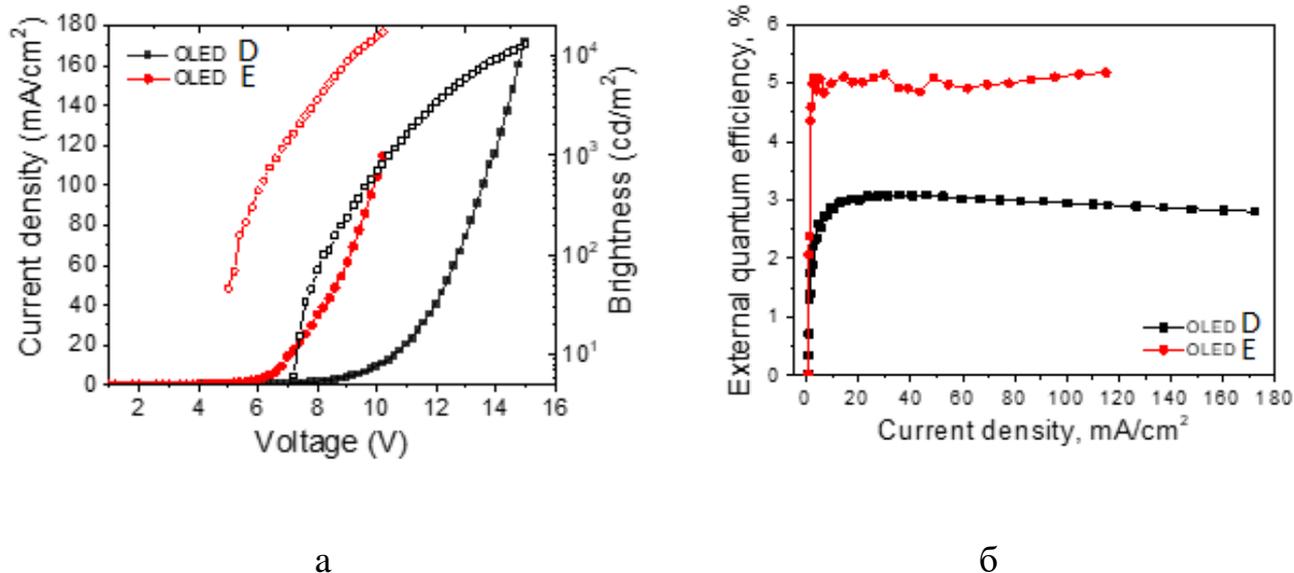


Рисунок 53 – Вольт-яркостные и вольтамперные характеристики устройств D и E (а), зависимость квантовой эффективности (б)

Таблица 13

Характеристики OLED на основе КС 16

| Устройство | Макс. яркость, Кд/м ² | Макс. эффективность по току, Кд/А | Макс. энергоэффективность, lm/W | Внешняя квантовая эффективность, % | Координаты цветности CIE (x, y) |
|------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| OLED D | 13 000(10В) | 8.6 | 2.6 | 2.9 | (0.24; 0.27) |
| OLED E | 17 000(14В) | 13.8 | 7.6 | 5.0 | (0.22; 0.19) |

Нелегированное устройство D показало напряжение включения 7,5 В, в то время как легированное устройство показало меньшее напряжение включения – 5 В (при яркости 10 кд/м²). Устройства D и E продемонстрировали максимальную яркость 13 000 кд/м² (10 В) и 17 000 кд/м² (14 В), а максимальная эффективность тока составила 8,6 кд/А и 13,8 кд/А соответственно. Допированный OLED E демонстрирует максимальную квантовую эффективность, близкую к 5%, что выше аналогичного значения для недопированного OLED D. Этот факт можно объяснить более эффективным процессом рекомбинации экситонов в OLED E и переносом энергии гостя-хозяина. Эффективный перенос энергии Фёрстера от моле-

кул хозяина mCP к молекулам [ZnL¹⁶] эмиттера обеспечил значительное улучшение световых характеристик устройства E по сравнению с недопированным устройством D. Можно сказать, что яркость и параметры EQE недопированного устройства E сравнимы с современными характеристиками родственных чисто флуоресцентных недопированных синих OLED, в то время как допированное устройство E демонстрирует необычайную яркость около 17 000 кд/м² по сравнению с другими современными синими OLED.

Возможным способом улучшения световых параметров изготовленных устройств может быть:

1) манипулирование концентрацией легирующих элементов и материалом матрицы для уменьшения эксимерной эмиссии, что должно значительно уменьшить значение координаты u на графике CIE, так что может быть достигнуто глубокое синее узкое излучение для удовлетворения стандарта BT.2020;

2) манипулирование толщиной функциональных слоев для уменьшения параметра плотности тока и, таким образом, для увеличения тока и энергоэффективности. Фактически, нами впервые продемонстрировано использование азометинового комплекса Zn в качестве излучающего материала для создания действительно эффективных высоко ярких чисто флуоресцентных синих OLED, многократно превосходящих ранее опубликованные аналоги (на один-два порядка по яркости, EQE, току и энергоэффективности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований был синтезирован и охарактеризован новый тип люминофоров на основе координационных соединений цинка с азометиновыми производными 3-метил-1-фенил-4-ацилпиразол-5-онов. Полученные соединения демонстрируют эффективную люминесценцию в видимой области спектра, как в твердом состоянии, так и в растворах. Высокие показатели яркости и эффективности, а также термическая стабильность позволяют рекомендовать данные соединения в качестве эмиттеров в тонкопленочных электролюминесцентных устройствах. Созданные на основе описанных соедине-

ний опытные OLED-ячейки демонстрируют рекордные показатели яркости синей электролюминесценции и могут быть рекомендованы для создания полноцветных мониторов.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны и реализованы эффективные методы синтеза координационных соединений цинка с азометиновыми производными 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-онов, проявляющих перспективные для современного материаловедения фото- и электролюминесцентные свойства.

2. Установлено, что синтезированные комплексы (25 соединений) имеют моноядерное молекулярное строение. При этом азометиновые производные координированы в депротонированной иминовой форме. Введение заместителей (-CH₃, -OCH₃, -C(CH₃)₃, -F), а также варьирование длины и типа спейсера приводят к изменению конформаций органических лигандов и степени делокализации электронной плотности, что в свою очередь позволяет регулировать положение максимума эмиссии.

3. Комплексы на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она анилинов и алифатических диаминов проявляют интенсивную фотолуминесценцию в синей области спектра, которая обусловлена π - π^* переходами в органическом лиганде.

4. Межмолекулярные взаимодействия в растворах и кристаллах (стэкинг-взаимодействия, водородные и галогенные связи, короткие контакты) способствуют генерации эксимерной фотолуминесценции, которая проявляется в виде дополнительных полос в спектре. Кроме того, эти взаимодействия приводят к смещению максимумов эмиссии при изменении длины волны возбуждения (нарушение правила Каша).

5. Отсутствие координированных молекул растворителя приводит к снижению роли безызлучательных процессов дезактивации возбужденного состояния комплексов, что в свою очередь повышает квантовый выход фотолуминесценции до 55%. Созданные на базе координационных соединений электролюминесцент-

ные устройства демонстрируют рекордные среди цинковых комплексов показатели яркости (более 17000 Кд/м²) и эффективности (более 5%). Данные характеристики новых соединений в сочетании с их высокой термической стабильностью делают синтезированные комплексы перспективными материалами для создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с дальнейшей модификацией органических лигандов с целью получения координационных соединений, отвечающих высоким требованиям, предъявляемым к использованию их в промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future / Turner J. A. // *Science*. – 1999 – V. 285. – P. 687–689.
2. Eisengberg, R. Preface: overview of the forum on solar and renewable energy / R. Eisengberg, D. G. Nocera // *Inorg. Chem.* – 2005 – V. 44. - P. 6799–6801.
3. Nazeeruddin, M. K. Transition Metal Complexes for Photovoltaic and Light Emitting Applications / M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *Photofunctional Transition Metal Complexes*. – 2007 – V. 123. – P. 113–175.
4. Dumur, F. Low-cost zinc complexes for white organic light-emitting devices / F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, [et al.] // *Thin Solid. Films*. – 2014 – V. 564.– P. 351–360.
5. Bizzarri, C. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs) / C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2018 – V. 373. – P. 49–82.
6. Burlov, A. S. Synthesis, structure, photo- and electroluminescent properties of bis{(4-methyl-N-[2-[(E)-2-pyridyliminomethyl]phenyl]benzenesulfonamide} zinc(II) / A. S. Burlov, E. I. Mal'tsev, V. G. Vlasenko [et al.] // *Polyhedron*. – 2017. – V. 133. – P. 231–237.
7. Baranoff, E. Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light / E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Grätzel // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – №17. – P. 2661–2670.
8. Whittell, G. R. Functional soft materials from metallopolymers and metallo-supramolecular polymers / G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, [et al.] // *Nat. Mater.* – 2011 – V. 10. – P. 176–188.
9. Wild, A. Advances in the field of π -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines / A. Wild, A. Winter, F. Schlutter // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 1459–1511.
10. Kingsboroug, R. P. Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylideneimine)s: Correlation between Structure and Electronic Properties /

- R. P. Kingsborough, T. M. Swager // *Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – №38. – P. 8825–8834.
11. Green, K. A. Metal alkynyl complexes as switchable NLO systems / K. A. Green, M. P. Cifuentes, M. Samoc // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 2530–2541.
 12. Ho, C.-L. Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics / C.-L. Ho, W.-Y. Wong // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. P. 2469–2502.
 13. Ho, C.-L. Multifunctional polymetallaynes: properties, functions and applications / C.-L. Ho, Z.-Q. Yu, W.-Y. Wong // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45. – P. 5264–5295.
 14. Zhang, J. Energy materials based on metal Schiff base complexes / J. Zhang, L. Xu, W. Y. Wong // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 355. – P. 180–198.
 15. Yang, Z. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials / Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 915–1016.
 16. Wong, M. Y. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) / M. Y. Wong, E. Zysman-Colman // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 1605444.
 17. Liu, Y. Molecular design of thermally activated delayed fluorescent emitters for narrowband orange-red OLEDs boosted by a cyano-functionalization strategy / Y. Liu, X. Xiao, Y. Ran [et al.] // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12. – P. 9408–9412.
 18. Im, Y. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters / Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho [et al.] // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – №5. - P. 1946–1963.
 19. Yi, C-L. Harnessing a New Co-Host System and Low Concentration of New TADF Emitters Equipped with Trifluoromethyl- and Cyano-Substituted Benzene as Core for High-Efficiency Blue OLEDs / C-L. Yi, C-L. Ko, T-C. Yeh [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2020. – V. 12. – №2. – P. 2724–2732.

20. Jia, J-H. Coordination-Induced Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Non-TADF Donor-Acceptor-Type Ligand to TADF-Active Ag-Based Complexes / J-H. Jia, D. Liang, R. Yu [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – № 1. – P. 620–629.
21. Ma, F. Molecular Engineering of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Aggregation-Induced Emission via Introducing Intramolecular Hydrogen-Bonding Interactions for Efficient Solution-Processed Nondoped OLEDs / F. Ma, G. Zhao, Y. Zheng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12. – №1. – P. 1179-1189.
22. Agou, T. Pentacyclic Ladder-Heteraborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime / T. Agou, K. Matsuo, R. Kawano [et al.] // *ACS Materials Letters*. – 2020. – V. 2. – P. 28–34.
23. Silva, P. Extracting Design Principles for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) from a Simple Four-State Model / P. Silva, C. A. Kim, T. Zhu // *Chemistry of Materials*. – 2019. – V. 31. – №17. – P. 6995 – 7006.
24. Yousif, E. Metal Complexes of Schiff Base: Preparation, Characterization and antibacterial Activity / E. Yousif, A. Majeed, K. Al-Sammarræ [et al.] // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 10. – P. 1639.
25. More, M. S. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review / M. S. More, P. G. Joshi, Y. K. Mishra // *Mat. Today Chem*. – 2019. – V. 14. – P. 100195.
26. Erxleben, A. Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry / A. Erxleben // *Inorg. Chim. Acta.* – 2017. – V. 472. – P. 40.
27. Vlasenko, V. G. Synthesis, Characterization, And Biological Activity Of Co(II), Ni(II), And Cu(II) Complexes Derived From N,N'-bis(2-N-Tozylaminobenzylidene)Diaminodipropyliminate Ligand / V. G. Vlasenko, A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2020. – V. 510. – P. 119776.

28. Burlov, A. S. Synthesis, characterization, luminescent properties and biological activities of zinc complexes with bidentate azomethine Schiff-base ligands / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, Yu. V. Koshchienko [et al.] // *Polyhedron*. – 2018. – V. 154. – P. 65.
29. Adhikary, C. Copper(II) azide complexes with NNO donor ligands: Syntheses, structure, catalysis and biological studies / C. Adhikary, S. Banerjee, J. Chakraborty // *Polyhedron*. – 2013. – V. 65. – P. 48–53.
30. Lopes, F. Amidomethylation of amodiaquine: antimalarial N-Mannich base derivatives / F. Lopes, R. Capela, J. O. Goncaves [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 7663–7666.
31. Savir, S. Synthesis, cytotoxicity and antimalarial activities of thiosemicarbazones and their nickel (II) complexes / S. Savir, Z. J. Wei, J. W. Liew [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V. 1211. P. – 128090.
32. Jugal, V. M. Antimalarial, antimicrobial, cytotoxic, DNA interaction and SOD like activities of tetrahedral copper(II) complexes / V. M. Jugal, S. B. Gajera, M. N. Patel // *Acta A -Mol. Biomol. Spectr.* – 2015. – V. 136. – P. 1881.
33. Kargar, H. Novel copper(II) and zinc(II) complexes of halogenated bidentate N,O-donor Schiff base ligands: Synthesis, characterization, crystal structures, DNA binding, molecular docking, DFT and TD-DFT computational studies / H. Kargar, R. Behjatmanesh-Ardakani, V. Torabi [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2021. – V. 514. – P. 120004.
34. Chen, L. Substituted azomethine–zinc complexes: Thermal stability, photophysical, electrochemical and electron transport properties / L. Chen, J. Qiao, J. Xie [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 2327–2333.
35. Kaplunov, M. G. Electronic excitation energy transfer in поликрист. solution of 7-diethylamino-3,4-benzophenoxazine-2-one (Nile Red dye) in bis[N-2-(oxybenzylidene)-4-tertbutylaniline]zinc / M. G Kaplunov, I. K. Yakushchenko, M. Y. Belov [et al.] // *Russ. Chem. Bull.* – 2002. – V. 51. – № 1. – P. 67–71.

36. Kaplunov, M. G. New electroluminescent materials based on chelate zinc complexes / M. G. Kaplunov, I. K. Yakushchenko, S. S. Krasnikova [et al.] // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – V. 53. – №10. – P. 2148–2151.
37. Ueno, T. Coordinated Design of Cofactor and Active Site Structures in Development of New Protein Catalysts / T. Ueno, T. Koshiyama, M. Ohashi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 6556–6562.
38. Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen / H. Schiff // *Justus Liebigs Ann. Der Chem.* – 1864. – V. 131. – 118–119.
39. Usman, M. Structural, Spectroscopic, and Chemical Bonding Analysis of Zn(II) Complex [Zn(sal)](H₂O): Combined Experimental and Theoretical (NBO, QTAIM, and ELF) Investigation / M. Usman, R. Ahmad, K. Ali [et al.] // *Crystals.* – 2020. – V. 10 – №4. – P. 259.
40. Hui, R.-H. Syntheses, crystal structures and antibacterial activities of two and-on azido-bridged copper (II) complexes with Schiff bases / R.-H. Hui, P. Zhou // *Indian J. Chem.* – 2009. – V. 48 A. – P. 1102–1106.
41. Mehta, J. V. Antimalarial, antimicrobial, cytotoxic, DNA interaction and SOD like activities of tetrahedral copper(II) complexes / J. V. Mehta, S. B Gajera // *Acta A -Mol. Biomol. Spectr.* – 2015. – V. 136. – P. 1881.
42. Tadele, K. T. Schiff Bases and their Metal Complexes as Potential Anticancer Candidates: A Review of Recent Works / K. T. Tadele, T. W. Tsega // *Med. Chem.* – 2019. – V. 19. – P. 1786–1795.
43. Parsekar, S. U. Synthesis, characterization, crystal structure, DNA and human serum albumin interactions, as well as antiproliferative activity of a Cu(II) complex containing a Schiff base ligand formed in situ from the Cu(II) - induced cyclization of 1,5 - bis(salicylidene)thiocarbohydrazide / S. U. Parsekar, P. Haldar, P. Antharjanam [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2021. – V. 35. – P. 1–22.

44. Ribeiro, N. Cu(II) and V(VI)O complexes with tri- or tetradentate ligands based on (2-hydroxybenzyl)-L-alanines reveal promising anticancer therapeutic potential / N. Ribeiro, I. Bulut, C. Teixeira [et al.] // Dalton Trans. – 2021. – V. 50. – P. 157.
45. Xie, J. An azomethin-zinc complex for organic electroluminescence: Crystal structure, thermal stability and optoelectronic properties / J. Xie, J. Qiao, L. Wang [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – V.358. – 4451–4458.
46. Evans, C. New Schiff base zinc (II) complexes exhibiting second harmonic generation / C. Evans, D. Luneau // Journal of the Chemical Society, Dalton Trans. – 2002. – V. 1. – P. 83–86.
47. Chen, L. Substituted azomethine–zinc complexes: Thermal stability, photophysical, electrochemical and electron transport properties / L. Chen, J. Qiao, J. Xie [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 362. – №7. – P. 2327–2333.
48. Torzilli, M. A. The interconversion of dichlorobis(N-n-propylsalicylaldimine)zinc (II) and bis(N-n-propylsalicylaldiminato)zinc(II) / M. A. Torzilli, S. Colquhoun, D. Doucet [et al.] // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 697–704.
49. Sadikov, G. G. Supramolecular assemblies in crystals of zinc complexes with azomethine ligands: Crystal structure of the zinc complex with 2-phenylaminomethylphenol / G. G. Sadikov, V. V. Tkachev, A. S. Antsyshkina [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 50. – P. 1689–1695
50. Dong, J-F. CCDC 651158: Experimental Crystal Structure Determination / J-F. Dong, L-Z. Li, L-L. Xu, T. Xu, D-Q. Wang. // 2007. - DOI: 10.5517/ccpv136
51. Keypour, H. Synthesis of two new N₂O₄ macroacyclic Schiff base ligands and their mononuclear complexes: Spectral, X-ray crystal structural, antibacterial and DNA cleavage activity / H. Keypour, A. Shooshtari, M. Rezaeivala [et al.] // Polyhedron. – 2015. – V. 97. – P. 75–82.

52. Liu, C. Synthesis, crystal structures, catalytic application and antibacterial activities of Cu(II) and Zn(II) complexes bearing salicylaldehyde-imine ligands / C. Liu, M-X. Chen, M. Li // *Inorg. Chim. Acta.* – 2020. – V. 508. – P. 119639.
53. Aleksanyan, D. V. Lithium, zinc and scandium complexes of phosphorylated salicylaldehydes: synthesis, structure, thermochemical and photophysical properties, and application in OLEDs / D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov, B. I. Petrov [et al.] // *RSC Advances.* – 2013. – V. 46. – P. 24484.
54. Kotova, O. Low temperature X-ray diffraction analysis, electronic density distribution and photophysical properties of bidentate N,O-donor salicylaldehyde Schiff bases and zinc complexes in поликрист. state / O. Kotova, K. Lyssenko, A. Rogachev [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2011. – V. 218. – P. 117–129.
55. Burlov, A. Synthesis, structure, and photoluminescent and electroluminescent properties of zinc(II) complexes with bidentate azomethine ligands / A. Burlov, V. Vlasenko, Y. Koshchienko [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2020.
56. Hall, D. The crystal structure of NN'-disalicylideneethylenediaminezinc(II) monohydrate / D. Hall, F. H. Moore // *J. Chem. Soc. A.* – 1966. – P. 1822–1834.
57. Odoko, M. Aqua{2,2'-[propane-1,3-diylbis(nitrilomethylidyne)]-diphenolato}zinc(II) / M. Odoko, N. Tsuchida, N. Okabe // *Acta Crystallographica Section E.* – 2006. – V. 62. – P. 710–711.
58. Sheng, N. {2,2'[Pyridine3,4-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}zinc(II) / N. Sheng // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online.* – 2009. – V. 65(11). – P. 1296–1296.
59. Vongnam, K. Aminoquinoline-Salicylaldehyde Dyads as Highly Selective Turn-On Fluorescent Sensors for Zinc (II) Ions / K. Vongnam, T. Aree, M. Sukwattanasinitt // *Chemistry Select.* – 2018. – V.3. – №12. – P. 3495–3499.
60. Orioli, P. L. Five-Coordinated Structure of Bis(N-methylsalicylaldiminato)zinc(II) Isomorphism with the Cobalt(II) and Manganese(II)

- Analogs / P. L. Orioli, M. di Vaira // *Inorganic Chemistry*. – 1966. – V. 5. – P. 400–405.
61. Dumur, F. Photoluminescence of Zinc Complexes: Easily Tunable Optical Properties by Variation of the Bridge Between the Imido Groups of Schiff Base Ligands / F. Dumur, E. Contal, G. Wantz // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 25. – P. 4186–4198.
62. Kotova, O. V. Zinc(II) complexes with Schiff bases derived from ethylenediamine and salicylaldehyde: the synthesis and photoluminescent properties / O. V. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjushkin [et al.] // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2008. – V. 57. – № 9. – P. 1880–1889.
63. Barboza, C. A. Structural Correlations between Luminescent Properties and Excited State Internal Proton Transfer in Some Zinc(II) (II)N,N'-bis(salicylidenes) / C. A. Barboza, J. C. Germino, A. M. Santana [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – №12. – P. 6152–6163.
64. Xie, D. Construction of an orthogonal Znsalen/Salophen library as a colour palette for one- and two-photon live cell imaging / D. Xie, J. Jing, Y-B. Cai [et al.] // *Chemical Science*. – 2014. – V. 5. – P. 2318–2327.
65. Borisov, M. New Red-Emitting Schiff Base Chelates: Promising Dyes for Sensing and Imaging of Temperature and Oxygen via Phosphorescence Decay Time / M. Borisov, R. Pommer, J. Svec [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018.
66. Bella, S. D. An Unprecedented Switching of the Second-Order Nonlinear Optical Response in Aggregate Bis(Salicylaldiminato)Zinc(II) Schiff-Base Complexes / S. D. Bella, I. P. Oliveri, A. Colombo [et al.] // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 7013–7016.
67. Sano, T. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics / T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada // *Journal of materials chemistry*. – 2000. – V. 10. – №1. – P. 157–161.

68. Wang, R. Novel Zn(II) complexes of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazoles ligands: electroluminescence and application as host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes / R. Wang, L. Deng, M. Fu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №4. – P. 23454–23460.
69. Chen, H. Synthesis, structure, and luminescent properties of 2 novel 5-chlorohydroxybenzoate-imidazole metal-organic complexes / H. Chen, S. Luo, X. Wu [et al.] // *Turkish journal of chemistry*. – 2014. – V. 38. – P. 79–87.
70. Гордон, А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 540 с.
71. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия / Н.С. Вульфсон. – М.: ГНТИ химической литературы. – 1959. – 889 с.
72. Jensen, B. S. The Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-actyl-pyrazolones-5 / B. S. Jensen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1959. – V.13. – P. 1668–1670.
73. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
74. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
75. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
76. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
77. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M Sheldrick // *Acta Crystallographica Section*. – 2015. – V.71. – P. – 3–8.
78. Minei, P. Cost-effective solar concentrators based on red fluorescent Zn(II)–salicylaldiminato complex / P. Minei, E. Fanizza, A. M. Rodriguez [et al.] // *RSC Adv*. – 2016. – V. 6. – №21. – 17474–17482.
79. Burlov, A. S. Synthesis, structure, photo- and electroluminescent properties of zinc(II) complexes with aminomethylene derivatives of 1-phenyl-3-methyl-4-

- formylpyrazol-5-one and 3- and 6-aminoquinolines / A. S. Burlov, V. G. Vlasenko, A. V. Dmitriev [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2015. – V. 203. P. – 156.
80. Orabi, E. A. Tautomerism and antioxidant activity of some 4-acylpyrazolone-based Schiff bases: a theoretical study / E. A. Orabi // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – №54. – P. 30842–30850.
81. Pan, L. Role of oxadiazole moiety in different D–A polyazothines and related resistive switching properties / L. Pan, B. Hu, X. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – V. 1. – №30. – P. 4556–4564.
82. Addison, A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1984. – P.1349–1356.
83. Gusev, A. N. Luminescent properties of zinc complexes of 4-formylpyrazolone based azomethine ligands: Excitation-dependent emission in solution / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, E. V. Braga [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 202. – P. 370–376.
84. Gusev, A. N. Synthesis and photophysical properties of Zn(II) Schiff base complexes possessing strong solvent-dependent solid-state fluorescence A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, E.V. Braga, [et al.] // *Polyhedron*. - 2018. - V. 155. – P. 202–208.
85. Gusev, A. N. Schiff Base Zinc(II) Complexes as Promising Emitters for Blue Organic Light-Emitting Diodes. A. N. Gusev, M.A. Kiskin, E. V. Braga, [et al.] // *ACS Applied Electronic Materials*. - 2021. – V. 3(8). - P. 3436–3444.
86. Taker, P. LAPWUV / P.Taker, A.Smith, S.Parsons, D.Messenger. // *CSD Communication (Private Communication)*. - 2005.
87. Wu, Y. H. Synthesis and spectroscopic characterization of meso-tetra (Schiff-base substituted phenyl) porphyrin and their zinc complexes / Y. H. Wu, L. Chen, J. Yu [et al.] // *Dyes Pigments*. – 2013. – V. 97. – P. 423–428.

88. Maxim, C. Cyanido-Bridged Heterometallic Oligonuclear Complexes and Coordination Polymers Constructed Using Tridentate Schiff-Base Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic and Luminescence Properties. A New Trimeric Water Cluster / C. Maxim, F. Tuna, A. M. Madalan // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P.1654–1665.
89. Wang, Y. Full-color tunable mechanofluorochromism and excitation-dependent emission of single-arm extended tetraphenylethylenes / Y. Wang, I. Zhang, B. Yu [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2015.
90. Sasaki, S. Highly Twisted N,N-Dialkylamines as a Design Strategy to Tune Simple Aromatic Hydrocarbons as Steric Environment-Sensitive Fluorophores / S. Sasaki, S. Suzuki, W. M. Sameera // *Journal of the American Chemical Society.* – 2016. – V. 138. P. 8194–8226.
91. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098.
92. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 1988. – V. 37. – P. 785.
93. Francl, M. M. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements / M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre [et al.] // *J. Chem Phys.* – 1982. – V. 77. – P. 3654.
94. Miertuš, S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chem. Phys.* – 1981. – V. 55. – P.117–129.
95. Runge, E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems / E. Runge, E. K. Gross // *Physical Review Letters.* – 1984. – V. 52. – №12. – P. 997–1000.
96. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-

- Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox. Gaussian 16, Revision A.03 // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
97. T.A. Keith AIMAll (Version 10.07.25), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2010. <www.aim.tkgristmill.com>.
98. Bojan, R. V. Double Jahn-Teller Distortion in Au-Ge Complexes Leading to a Dual Blue-Orange Emission / R. V. Bojan, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2016. – V. 81. - P. 176–186.
99. Gusev, A. Synthesis, Photoluminescence and Electrical Study of Pyrazolone-Based Azomethine Ligand Zn(II) Complexes. A. Gusev, E. Braga, A. Tyutyunik, [et al.]. // *Materials*. - 2020. – V. 13(24). - P. 5698.
100. Gusev, A. N. Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, [et al.]. // *J. Phys. Chem. C*. - 2019. - V. 123 (18). – P. 11850–11859.
101. Gusev, A. Luminescent properties of Zn complexes based on tetradentate N₂O₂-donor pyrazolone schiff bases. A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, [et al.]. // *Dyes and Pigments*. – 2020. - V. 183. - P. 108626.
102. Marchetti, F. Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes / F. Marchetti, C. Pettinari, C. A. Di Nicola Tombesi // *Coord. Chem. Rev.* – 2009 – V. 401. – P. 213069.

103. Vladimirova, K. G. Theoretical Study of Structure and Electronic Absorption Spectra of Some Schiff Bases and Their Zinc Complexes / K. G. Vladimirova, A. Y. Freidzon, O. V. Kotova [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 11123–11130.
104. Diaz, C. Structural Identification of a Novel Axially Chiral Binaphthyl Fluorene Based Salen Ligand in Solution Using Electronic Circular Dichroism: A Theoretical–Experimental Analysis / C. Diaz, A. Frazer, A. Morales [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V.116. – P. 2453–2465.
105. Liu, X. Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications / X. Liu, J. M. Cole, P. G. Waddell [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 116. – P. 727–737.
106. Sworakowski, J. How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy / J. Sworakowski // *Synthetic Metals.* – 2018. – V. 235. – P. 125–130.
107. Yan, X. Mechanochromic luminescence based on a phthalonitrile-bridging salophen zinc(II) complex / X. Yan, X. Song, X. Mu // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – P. 15886–15891.
108. Kurtsevich, A. E. Special Features of Photo- and Electroluminescence of Zinc and Magnesium Complexes. A. E. Kurtsevich, R. M. Gadirov, L. G. Samsonova, [et al.] // *Russian Physics Journal.* - 2020. – V. 63(8). - P. 1412–1416.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ИССЛЕДОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| Соединение | 1 | 6(этанольный соль- ват) | 6(ацетонитрильный сольват) | 8 | 10 | 16 | 25 |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| CCDC | 1817453 | 1588290 | 1817453 | 1991789 | 2038692 | 1896280 | 1988971 |
| Формула | $C_{34}H_{28}N_6O_2Zn$ | $C_{36}H_{32}F_2N_6O_3Zn$ | $C_{25}H_{25}F_2N_8O_4Zn$ | $C_{40}H_{40}N_6O_2Zn$ | $C_{48}H_{40}N_6O_4Zn$ | $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$ | $C_{29}H_{25}N_6O_3Zn$ |
| М г/моль | 617.99 | 700.04 | 604.90 | 702.15 | 830,23 | 509.86 | 570.92 |
| Сингония | Триклинная | Триклинная | Триклинная | Триклинная | Триклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ |
| Параметры ячейки | | | | | | | |
| $a, \text{Å}$ | 9.2227(3) | 9.527(5) | 10.096(6) | 11.6385(4) | 13.8473(3) | 12.3633(9) | 30.7015(6) |
| $b, \text{Å}$ | 12.1283(4) | 12.606(7) | 12.255(7) | 12.2943(4) | 17.0852(3) | 17.1509(13) | 14.7673(2) |
| $c, \text{Å}$ | 15.5185(5) | 14.877(8) | 14.934(8) | 13.8680(4) | 19.8698(3) | 10.8510(8) | 13.3941(2) |
| α° | 112.609(3) | 112.296(12) | 112.499(15) | 79.559(3) | 113.639(2) | 90.00 | 90 |
| β° | 90.221(3) | 98.992(14) | 94.860(16) | 268.003(3) | 91.427(2) | 100.6560(10) | 100.049(2) |
| γ° | 106.398(3) | 97.433(14) | 93.419(18) | 82.491(3) | 109.666(2) | 90.00 | 90 |
| $V, \text{Å}^3$ | 1524.83(10) | 1597.6(15) | 1692.4(17) | 1805.12(11) | 3985.00(15) | 2261.2(3) | 5979.43(17) |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 8 |
| $\mu\text{Mo}, \text{мм}^{-1}$ | 0.846 | 0.828 | 0.774 | 0.723 | 1.293 | 1.126 | 1.453 |
| Число отражений | 6983 | 7712 | 5844 | 9517 | 16406 | 6880 | 6040 |
| Параметры | 390 | 440 | 442 | 450 | 1071 | 315 | 370 |
| No. $I > 2\sigma(I)$ | 6340 | 4544 | 4727 | 8285 | 14646 | 5365 | 5178 |
| $R(I > 2\sigma(I))$ | 0.0265 | 0.0643 | 0.0430 | 0.0326 | 0.0509 | 0.0356 | 0.0375 |
| wR2 | 0.0587 | 0.1306 | 0.1368 | 0.0726 | 0.1428 | 0.0935 | 0.1046 |

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ А

| 1 | 6а | 6б | 8 | 10 | 16 | 25 |
|---|---|---|---|--|--|--|
| Длины связей (Е) | | | | | | |
| Zn1-O2 1.9604(9) Zn1-O1 1.9650(10) Zn1-N2 2.0019(11) Zn1-N1 1.9975(11) | Zn1-O1A 1.961(3) Zn1-O1 1.970(3) Zn1-N3 1.995(3) Zn1-N3A 2.003(3) | Zn1-O1 . 1.958(2) Zn1-O2 . 1.977(2) Zn1-N4 . 2.007(3) Zn1-N1 . 2.037(3) | Zn1-O2 1.9496(10) Zn1-O1 1.9592(10) Zn1-N1 1.9894(12) Zn1-N2 1.9874(12) | Zn1-O2 1.9542(16) Zn1-O1 1.9437(16) Zn1-N2 1.9788(19) Zn1-N1 2.0089(19) Zn2-O6 1.9501(16) Zn2-O5 1.9584(16) Zn2-N7 2.0049(19) Zn2-N8 1.9887(19) | Zn1-O2 2.0025(12) Zn1-O1 2.0245(13) Zn1-N3 2.0637(15) Zn1-O3 2.0566(15) Zn1-N4 2.0883(16) | O2-Zn1-O1 92.71(5) O2-Zn1-N3 170.47(6) O1-Zn1-N3 91.44(5) O2-Zn1-O3 93.01(6) O1-Zn1-O3 106.33(6) N3-Zn1-O3 94.06(6) O2-Zn1-N4 92.00(6) O1-Zn1-N4 145.54(6) N3-Zn1-N4 79.77(6) O3-Zn1-N4 107.48(6) |
| Углы | | | | | | |
| O2-Zn1-O1 109.82(4) O2-Zn1-N2 99.21(4) O2-Zn1-N1 117.01(4) O1-Zn1-N2 114.27(4) | O1A-Zn1-O1 102.31(12) O1A-Zn1-N3 119.64(13) O1-Zn1-N3 99.92(13) O1A-Zn1-N3A 99.85(12) O1-Zn1-N3A 123.78(13) N3-Zn1-N3A 112.39(13) | O1-Zn1-O2 102.09(10) O1-Zn1-N4 128.30(10) O2-Zn1-N4 100.35(10) O1-Zn1-N1 99.04(10) O2-Zn1-N1 126.37(10) N4-Zn1-N1 103.90(10) | O2-Zn1-O1 100.33(4) O2-Zn1-N1 123.18(4) O2-Zn1-N2 99.20(4) O1-Zn1-N1 100.18(4) O1-Zn1-N2 119.25(5) N2-Zn1-N1 115.13(5) | O2-Zn1-N2 97.21(7) O2-Zn1-N1 111.28(7) O1-Zn1-O2 112.29(7) O1-Zn1-N2 125.54(7) O1-Zn1-N1 96.28(7) N2-Zn1-N1 114.72(8) O6-Zn2-O5 112.57(7) O6-Zn2-N7 110.63(7) O6-Zn2-N8 98.96(7) O5-Zn2-N7 95.71(7) O5-Zn2-N8 125.10(7) N8-Zn2-N7 114.16(8) | O2-Zn1-O1 92.71(5) O2-Zn1-N3 170.47(6) O1-Zn1-N3 91.44(5) O2-Zn1-O3 93.01(6) O1-Zn1-O3 106.33(6) N3-Zn1-O3 94.06(6) O2-Zn1-N4 92.00(6) O1-Zn1-N4 145.54(6) N3-Zn1-N4 79.77(6) O3-Zn1-N4 107.48(6) | O3-Zn1-O1 94.85(5) O3-Zn1-N1 169.93(6) O3-Zn1-N2 94.85(6) O2-Zn1-O3 89.58(5) O2-Zn1-O1 100.41(6) O2-Zn1-N1 92.81(6) |

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ДАННЫЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Zn(L¹)₂·0,5EtOH (1) Для C₃₅H₃₃N₆O_{2.5}Zn: вычислено в %: С, 65.37; Н, 5.17; N, 13.07. Найдено: С, 65.41; Н, 4.97, N, 13.03. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3062, 1612, 1596, 1522, 1490, 1342, 1226, 1061, 758.

Zn(L²)₂ (2) Для C₃₄H₂₈F₂N₆O₂Zn вычислено в %: С, 62.25; Н, 4.30; N, 12.81. Найдено: С, 62.12; Н, 4.12, N, 12.90. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3069, 1615, 1598, 1529, 1499, 1338, 1217, 1060, 755.

Zn(L³)₂ (3) Для C₃₆H₃₄N₆O₂Zn вычислено в %: С, 66.72; Н, 5.29; N, 12.97. Найдено: С, 66.84; Н, 5.03, N, 12.87. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3027, 1622, 1598, 1529, 1499, 1340, 1226, 1060, 750.

Zn (L⁴)₂ (4) Для C₃₆H₃₄N₆O₄Zn вычислено в %: С, 63.58; Н, 5.04; N, 12.36. Найдено: С, 63.45; Н, 5.22, N, 12.15. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3045, 1615, 1596, 1529, 1499, 1342, 1250, 1061, 759.

Zn (L⁵)₂ (5) Для C₄₂H₄₆N₆O₂Zn вычислено в %: С, 68.89; Н, 6.33; N, 11.48. Найдено: С, 68.94; Н, 6.82, N, 11.28. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3032, 2961, 1617, 1599, 1527, 1503, 1335, 1236, 1059, 758.

Zn (L⁶)₂·EtOH (6) Для C₃₆H₃₄F₂N₆O₃Zn вычислено в %: С, 61.59; Н, 4.88 %; N, 11.97. Найдено: С, 61.77; Н, 4.41, N, 11.93. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3401, 3064, 1622, 1600, 1529, 1499, 1345, 1245, 1061, 758.

Zn(L⁷)₂ (7) Для C₃₆H₃₄N₆O₄Zn вычислено в %: С, 63.58; Н, 5.04; N, 12.36. Найдено: С, 63.69; Н, 5.31, N, 12.41. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3062, 1620, 1596, 1534, 1501, 1353, 1245, 1020, 746.

Zn(L⁸)₂ (8) Для C₄₀H₄₀N₆O₂Zn вычислено в %: , 68.42; Н, 5.74; N, 11.97. Найдено: С, 68.45; Н, 5.69, N, 11.95. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 3402, 2967, 2923, 1617, 1596, 1525, 1501, 1338, 1217, 1061, 751.

Zn(L⁹)₂ (9) Для C₄₆H₃₈N₆O₂Zn вычислено в %: С, 71.55; Н, 4.96; N, 10.88; Найдено: С, 71.46; Н, 4.66; N, 10.80. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 1590, 1572, 1526, 1482, 1453,

1376, 1213, 756, 686 ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 773.21$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^9)_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.44 (3H, s, CH_3), 6.50–8.01 (15H, m, Ar-H).

Zn(L¹⁰)₂ (10). Для $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 72.04; H, 5.28; N, 10.50; Найдено: C, 72.19; H, 5.72; N, 10.36. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1590, 1573, 1546, 1483, 1456, 1379, 1216, 754, 686. ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 801.26$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{10})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.42 (3H, s, CH_3), 2.13 (3H, s, CH_3), 6.64–8.09 (14H, m, Ar-H).

Zn(L¹¹)₂ (11). Для $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 68.36; H, 4.49; N, 10.40. Найдено: C, 68.21; H, 4.24; N, 10.15. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1590, 1575, 1527, 1476, 1456,

1376, 1207, 756, 689 ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 809.21$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{11})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.47 (3H, s, CH_3), 6.71–8.16 (14H, m, Ar-H).

Zn(L¹²)₂ (12). Для $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ вычислено в %: C, 69.27; H, 5.08; N, 10.10. Найдено: C, 69.39; H, 4.82; N, 10.52. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1590, 1573, 1529, 1480, 1456,

1376, 1239, 770, 689. ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 833.28$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{12})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.46 (3H, s, CH_3), 4.26 (3H, s, CH_3), 6.57–8.05 (14H, m, Ar-H).

Zn(L¹³)₂ (13). Для $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 71.55; H, 4.96; N, 10.88; Найдено (%): C, 71.46; H, 4.66; N, 10.80. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1590, 1575, 1537, 1480, 1454, 1373, 1216, 755, 690. ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 884.42$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{13})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.41 (3H, s, CH_3), 2.02 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.48–8.07 (14H, m, Ar-H).

Zn(L¹⁴)₂ (14). Для $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 67.96; H, 5.46; N, 13.21; Найдено (%): C, 68.20; H, 5.18; N, 13.0. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1608, 1591, 1516, 1474, 1382, 1361, 1223, 1085, 834, 752, 695. SI-MS пик молекулярного иона $m/z = 819.25$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{14})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.41 (3H, s, CH_3), 6.44 (2H, s, NH_2) 6.87–8.02 (14H, m, Ar-H).

Zn(L¹⁵)₂ (15). Для $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$ вычислено в %: C, 64.07; H, 4.21; N, 12.99. Найдено: C, 63.86; H, 4.03; N, 12.86. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1602, 1575, 1519, 1477, 1456, 1377, 1340, 1236, 759, 695. ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 863.21$, что со-

ответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{15})_2+\text{H}^+]$. ^1H ЯМР, δ (ppm): 1.47 (3H, s, CH_3), 6.67-8.11 (14H, m, Ar-H).

(ZnL¹⁶) (16) Для $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 56.53; H, 4.74 %; N, 16.48 %. Найдено: C, 56.61; H, 4.41, N, 16.23. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1634, 1597, 1527, 1502, 1335, 755, 688, 608, 440. . ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 491.11$ что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{16})]^+$.

(ZnL¹⁷)·H₂O (17). Для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 57.31; H, 5.00 %; N, 16.04. Найдено: C, 57.11; H, 4.69, N, 16.11. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1639, 1600, 1560, 1527, 1502, 1358, 748, 680. ^1H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 2.21 (s, 6H, CH_3), 2.61 (s, 3H, CH_3), 3.12 (m, 1H, CH), 3.64 (d, 2H ($J = 7.7$ Hz), CH_2), 7.16 (m, 2H, ArH), 7.44 (dd, 4H ($J = 8.2$ Hz), ArH), 8.18 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.34 (s, 2H, =CH). ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 505.1341$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{17})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 505.1871).

(ZnL¹⁸)·H₂O (18). Для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 57.31; H, 5.00 %; N, 16.04. Найдено: C, 57.40; H, 5.15, N, 16.07. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1614, 1597, 1525, 1496, 1377, 755, 684. ^1H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 1.89 (m, 2H, CH_2), 2.17 (s, 6H, CH_3), 3.66 (d, 4H ($J = 7.8$ Hz), CH_2), 7.12 (m, 2H, ArH), 7.31 (dd, 4H ($J = 8.2$ Hz), ArH), 8.15 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.22 (s, 2H, =CH). SI-MS пик молекулярного иона $m/z = 505.1274$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{18})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 505.1871)

(ZnL¹⁹)·H₂O (19). Для $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 58.05; H, 5.25; N, 15.62. Найдено: C, 58.22; H, 4.98, N, 15.73. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1619, 1595, 1524, 1496, 1372 (s), 754, 690. ^1H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 1.83 (m, 4H, CH_2), 2.17 (s, 6H, CH_3), 3.46 (d, 4H ($J = 7.4$ Hz), CH_2), 7.13 (m, 2H, ArH), 7.33 (dd, 4H ($J = 8.0$ Hz), ArH), 8.06 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.17 (s, 2H, =CH). ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 519.1456$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{19})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 519.2363).

(ZnL²⁰) (20). Для $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 61.37; H, 5.52 %; N, 15.34. Найдено: C, 61.57; H, 5.66, N, 15.42. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1620, 1595, 1521, 1497, 1370, 755, 691. ^1H ЯМР (ДМСО 400 MHz): δ , ppm 1.65-1.78 (m, 8H, CH_2), 2.17 (s, 6H, CH_3), 3.42 (d, 4H ($J = 7.8$ Hz), CH_2), 7.13 (m, 2H, ArH), 7.32 (dd, 4H ($J = 8.0$ Hz),

ArH), 8.04 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.16 (s, 2H, =CH). ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 547.9627$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{20})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 547.9568).

(ZnL²¹)·CH₃OH (21). Для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 56.51; H, 4.22; N, 19.52. Найдено: C, 56.44; H, 4.35, N, 19.48. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 2210, 1609, 1593, 1504, 1333, 1273, 1008, 752, 690. ¹H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 2.41 (s, 6H, CH₃), 7.53 (m, 4H, ArH), 7.96 (m, 2H, ArH), 8.28 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.79 (s, 2H, =CH), SI-MS пик молекулярного иона $m/z = 541.8748$, что соответствует $\text{Zn}(\text{L}^{21})+\text{H}^+$ (Расчит. для $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}$ 541.8773).

(ZnL²²) (22). Для $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 61.97; H, 5.74 %; N, 14.95. Found: C, 62.05; H, 6.16, N, 14.83. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1616 (s), 1595 (s), 1521 (vs), 1498 (s), 1368 (s), 754 (m), 691 (s). ¹H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 1.64-1.95 (m, 10H, CH₂), 2.17 (s, 6H, CH₃), 3.40 (d, 4H ($J = 7.4$ Hz), CH₂), 7.13 (m, 2H, ArH), 7.33 (dd, 4H ($J = 8.2$ Hz), ArH), 8.05 (dd, 4H ($J = 7.4$ Hz), ArH), 8.18 (s, 2H, =CH). ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 561.9933$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{22})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 562.0818).

(ZnL²³) (23). Для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ вычислено в %: C, 61.60; H, 5.17 %; N, 15.39. Found: C, 61.69; H, 5.31, N, 15.31. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1635, 1599, 1563, 1528, 1503, 1360, 752, 691. ¹H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 1.55-1.98 (m, 8H, CH₂), 2.19 (s, 6H, CH₃), 3.38 (t, H ($J = 7.2$ Hz), CH), 7.12 (m, 2H, ArH), 7.35 (dd, 4H ($J = 8.2$ Hz), ArH), 8.07 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.20 (s, 2H, =CH). ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 544.9941$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{23})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 545.0647).

(ZnL²⁴)·H₂O (24). Для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$ вычислено в %: C, 60.28; H, 4.33 %; N, 15.06. Найдено: C, 60.17; H, 4.52, N, 15.09. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1616, 1598, 1533, 1498, 1331, 731, 689. ¹H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 2.36 (s, 6H, CH₃), 7.22 (m, 2H, ArH), 7.48 (m, 4H, ArH), 7.86 (m, 2H, ArH), 8.25 (dd, 4H ($J = 7.6$ Hz), ArH), 8.85 (s, 2H, =CH), SI-MS пик молекулярного иона $m/z = 539.9251$, что соответствует $[\text{Zn}(\text{L}^{24})+\text{H}^+]$ (Расчит. для $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ 539.8992).

(ZnL²⁵)·H₂O (25). Для C₂₉H₂₆N₆O₃Zn вычислено в %: C, 60.90; H, 4.58%; N, 14.69. Найдено: C, 60.55; H, 4.73, N, 14.68. ИК ν_{\max} (см⁻¹): 1621, 1597, 1537, 1500, 1331, 752, 689. ¹H ЯМР (ДМСО, 400 MHz): δ , ppm 2.34 (s, 6H, CH₃), 2.53 (s, 3H CH₃), 7.15 (s, 1H, ArH), 7.44 (m, 4H, ArH), 7.85 (m, 2H, ArH), 8.23 (dd, 4H ($J = 7.4$ Hz), ArH), 8.83 (s, 2H, =CH), ESI-MS пик молекулярного иона $m/z = 553.9421$, что соответствует [Zn(L²⁵)+H⁺] (Расчит. для C₂₉H₂₇N₆O₂Zn 553.9199).