

Том 123, Номер 6

ISSN 0030-4034
Декабрь 2017



ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<http://www.naukaran.com>



Санкт-Петербург
“НАУКА”

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА ЦИНКА
С N,N'-БИС(5-БРОМСАЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

© 2017 г. А. Н. Борисов*, М. В. Пузык, Л. П. Ардашева, В. Н. Пак

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: alexey-borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2017 г.

Получен комплекс Zn(II) с N,N'-бис(5-бромсалицилиден)этилендиамином, интенсивно люминесцирующий в синей области видимого спектра. Установлено, что при 293 К комплекс цинка флуоресцирует как в поликристаллическом виде, так и в растворах ($\lambda_{\max} = 440$ и 450 нм соответственно); определены относительные квантовые выходы флуоресценции комплекса в разбавленных растворах в этаноле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

DOI: 10.7868/S0030403417120054

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что комплексы Zn(II) с ароматическими азометиновыми основаниями N_2O_2 - и NO-типа (основаниями Шиффа), производными салицилового альдегида, способны интенсивно флуоресцировать в видимой области спектра и могут быть использованы в качестве эмиссионного слоя при создании эффективных электролюминесцентных устройств [1–3]. Люминесцентные свойства комплексов [Zn(Schiff)] в растворах и поликристаллическом виде обусловлены излучательными переходами между уровнями органического лиганда и определяются его структурными особенностями – электронным характером заместителей в арильных фрагментах, природой диаминового моста и протяженностью системы π -сопряжения [4–6].

В настоящей работе рассмотрены спектральные и люминесцентные свойства тетраденатного ароматического азометина N_2O_2 -типа – N,N'-бис(5-бромсалицилиден)этилендиамина и комплекса Zn(II) на его основе – $H_2(5Br-salen)$ и [Zn(5Br-salen)] (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ веществ выполняли на анализаторе Eurovector EA3000. ИК спектры (таблетки KBr) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} регистрировали на ИК фурье-спектрометре “Shimadzu IR-Prestige 21”.

Синтез $H_2(5Br-salen)$. Азометин получали конденсацией 5-бромсалицилового альдегида (Aldrich, 98%) (0.47 г, 2.34 ммоль, 15 мл этанола) и этилендиамина (Merck, 99%) (0.08 мл, 1.17 ммоль) в условиях общего кислотного катализа ледяной уксусной кислотой. При нагревании и перемешивании полученного раствора в течение 5 мин образуются блестящие кристаллы желтого цвета. Целевое вещество отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе при 70°C. Выход продукта – 90%. Результаты элементного анализа (брутто-формула $C_{16}H_{14}N_2O_2Br_2$) – вычислено/найдено, %: C 45.07/44.92, H 3.29/3.23, N 6.57/6.64. ИК спектр, ν/cm^{-1} : $\nu(C=N)$ – 1635; $\nu(C=C)$ Ar-фрагментов – 1568, 1476, 1448.

Синтез [Zn(5Br-salen)]. Для получения комплекса к кипящему раствору $H_2(5Br-salen)$ в этаноле (0.40 г, 0.94 ммоль, 40 мл спирта) при перемешивании добавляли насыщенный водный рас-

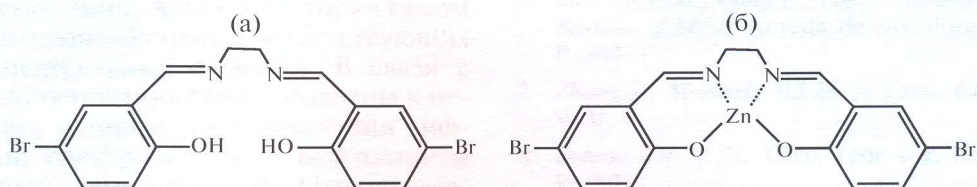
Рис. 1. Структурные формулы азометинового основания $H_2(5Br-salen)$ (а) и комплекса [Zn(5Br-salen)] (б).

Таблица 1. Характеристики ЭСП H₂(5Br-salen) и [Zn(5Br-salen)] в различных растворителях

Соединение	C ₂ H ₅ OH, Z = 79.6 ккал моль ⁻¹	ДМСО, Z = 71.1 ккал моль ⁻¹	ДМФА, Z = 68.5 ккал моль ⁻¹	CH ₂ Cl ₂ , Z = 64.2 ккал моль ⁻¹
	λ _{max} , нм (lgε)	λ _{max} , нм (lgε)	λ _{max} , нм (lgε)	λ _{max} , нм (lgε)
H ₂ (5Br-salen)	220 (4.76); [250] (4.27); [279] (3.49); 328 (3.86); 415 (3.13)	326 (4.15); 418 (3.07)	327 (3.72); 417 (3.72)	[253] (4.27); 328 (3.92)
[Zn(5Br-salen)]	230 (4.53); [242] (4.52); [261] (4.06); 360 (3.79)	[265] (4.38); 365 (4.19)	[265] (4.48); 367 (4.23)	Не растворяется

[] – плечо.

твор Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O (0.21 г, 0.94 ммоль). Выделившийся осадок белого цвета отфильтровали и несколько раз промыли горячим этанолом. Комплекс высушивали на воздухе при 70°C, а затем в вакууме над пятиокисью фосфора. Выход продукта – 85%. Результаты элементного анализа (брутто-формула C₁₆H₁₂N₂O₂Br₂Zn) – вычислено/найденно, %: С 39.23/38.95, Н 2.45/2.57, N 5.72/5.85. ИК спектр, ν/см⁻¹: ν(C=N) – 1647; ν(C=C) Аг-фрагментов – 1589, 1477, 1526, 1435.

Электронные спектры поглощения (ЭСР) растворов азометина и комплекса Zn(II) записывали при 293 К в диапазоне 200–700 нм на спектрофотометре “ShimadzuUV 2550 PC”.

Спектры люминесценции поликристаллических образцов, а также растворов комплекса Zn(II) в этаноле, ДМФА и ДМСО при 293 К получали с помощью спектрометра “Флюорат-02-Панорама”. Относительные квантовые выходы люминесценции (Φ_{отн}) рассчитывали по формуле Паркера [7]

$$\Phi_{отн} = \Phi_{ст} \frac{(1 - 10^{-D_{ст}}) S_x n_x^2}{(1 - 10^{-D_x}) S_{ст} n_{ст}^2},$$

где Φ_{ст} – квантовый выход люминесценции стандарта, S_x и S_{ст} – площади под кривыми истинных спектров люминесценции образца и стандарта; D_x и D_{ст} – оптические плотности растворов на длине волны возбуждения; n_x и n_{ст} – показатели преломления растворов.

В качестве стандарта использовали водный раствор флуоресцеина в 0.1 М NaOH (λ_{max} = 520 нм, Φ_{ст} = 0.85 при 293 К [8]). Точность определения Φ_{отн} – 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭСР растворов азометина H₂(5Br-salen) в этаноле, дихлорметане, ДМФА и ДМСО обусловлены спин-разрешенными переходами различной орбитальной природы (основные параметры спектров приведены в табл. 1).

Интенсивные полосы поглощения растворов H₂(5Br-salen) с максимумами в области 220, 250 и 280 нм, положение которых не зависит от параметра спектроскопической полярности растворителя Z [9], соответствуют внутрелигандным переходам π-π*-типа в арильных фрагментах. Полоса с максимумом в области 330 нм обусловлена n-π*- и π-π*-переходами в азометиновых группах –NC=N– [10].

В ЭСП растворов азометина в спиртах, ДМСО и ДМФА проявляется дополнительная область поглощения с максимумом при 415 нм. Данная полоса обусловлена n-π*-переходами в хиноидных фрагментах азометина [10, 11], которые образуются при внутримолекулярном переносе протона между атомом азота и кислородом гидроксигруппы. Очевидно, что в указанных растворителях, характеризующихся высокой нуклеофильностью [12], образование кето-енольных структур наиболее вероятно.

Комплекс [Zn(5Br-salen)] растворяется в этаноле, ДМФА, ДМСО и практически не растворим в дихлорметане, хлороформе, ацетоне и ацетонитриле. Низкая растворимость комплекса может быть обусловлена образованием димеров стекингового типа с межмолекулярными связями Zn–O–Zn [13]. Подобные структуры возникают за счет акцептирования электронной плотности комплексообразователя одной мономерной единицы комплекса фенильным кислородом другой. Предположительно, координация ионами Zn(II) молекул растворителей с высоким донорным

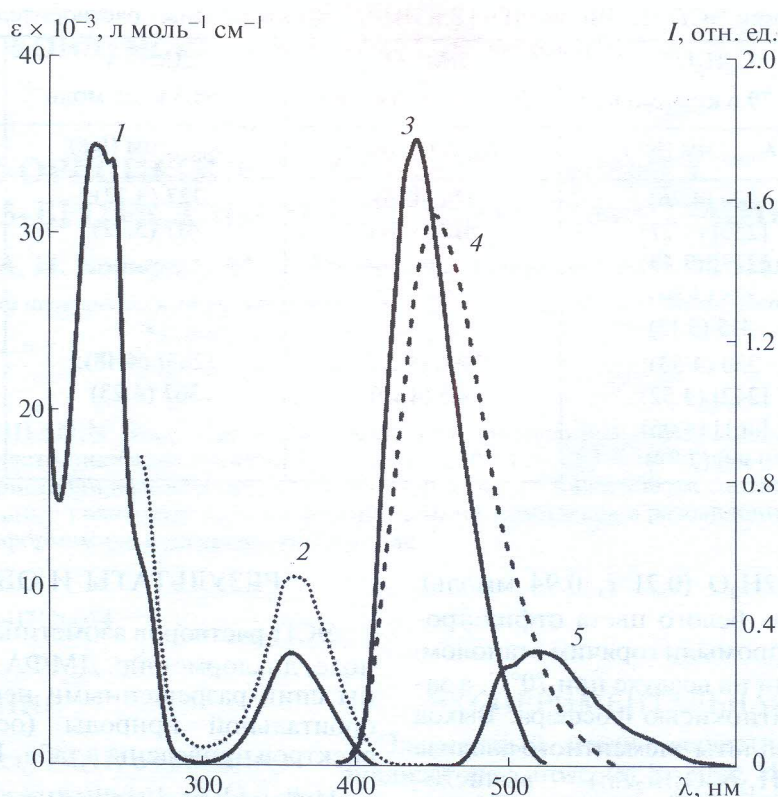


Рис. 2. Спектр поглощения (1) и спектр возбуждения люминесценции (2) комплекса $[Zn(5Br-salen)]$ ($\lambda_{рег} = 495$ нм, 293 К, растворитель — C_2H_5OH). Спектры люминесценции $[Zn(5Br-salen)]$ ($\lambda_{возб} = 340$ нм, 293 К): поликристаллический образец (3) и раствор в C_2H_5OH , $C = 5 \times 10^{-5}$ М (4). Спектр люминесценции ($\lambda_{возб} = 340$ нм, 293 К) поликристаллического образца $H_2(5Br-salen)$ (5).

числом (нуклеофильностью) приводит к разрушению димеров.

В ЭСП раствора $[Zn(5Br-salen)]$ в C_2H_5OH регистрируются полосы с максимумами при 230, 242 и 260 нм, отнесенные к $\pi-\pi^*$ -переходам в арильных фрагментах координированного азометина. В этаноле, ДМФА и ДМСО также регистрируется полоса средней интенсивности с максимумом в области 360 нм, соответствующая $\pi-\pi^*$ -переходам в азометиновых группах. Отсутствие в спектрах $[Zn(5Br-salen)]$ поглощения в области 415 нм, характерного для $H_2(5Br-salen)$, объясняется разрушением хинойдной формы азометина при комплексообразовании.

При 293 К $H_2(5Br-salen)$ и $[Zn(5Br-salen)]$ люминесцируют в поликристаллическом виде и в разбавленных растворах. Согласно литературным данным [14], фотолюминесценция ароматических азометинов (оснований Шиффа) и соответствующих комплексов $[Zn(Schiff)]$ обусловлена излучательной деградацией короткоживущих синглетных электронно-возбужденных состояний $^1(\pi^*-\pi)$ -типа.

Спектры флуоресценции при 293 К растворов $H_2(5Br-salen)$ в этаноле, ДМФА и ДМСО, а также в поликристаллическом виде (рис. 2, кривая 5) характеризуются наличием малоинтенсивной слабоструктурированной полосы. При переходе от разбавленных растворов к твердому образцу наблюдается батохромное смещение максимума полосы испускания с 450 до 520 нм. Подобное уменьшение энергии излучательного перехода указывает на наличие межмолекулярного взаимодействия $\pi-\pi$ -типа между арильными фрагментами азометина $H_2(5Br-salen)$ в поликристаллическом состоянии.

Комплекс $[Zn(5Br-salen)]$ интенсивно люминесцирует в разбавленных растворах в этаноле, ДМФА и ДМСО. По сравнению с поликристаллическим образцом максимумы полос флуоресценции растворов комплекса батохромно смещены с 440 до 450 нм (рис. 2, кривые 3 и 4). Уменьшение энергии излучательного перехода в данном случае, вероятно, обусловлено понижением эффективного заряда ионов цинка при разрушении димеров стекингового типа и координации молекул растворителя.

Таблица 2. Некоторые характеристики фотолюминесценции азометина и комплекса Zn(II)

Соединение/растворитель	λ_{max} , нм	$\Phi_{\text{отн}}$
H ₂ (5Br-salen)*	520	—
H ₂ (5Br-salen)/ДМФА	450	0.03
H ₂ (5Br-salen)/ДМСО	450	0.01
H ₂ (5Br-salen)/C ₂ H ₅ OH	450	0.01
[Zn(5Br-salen)]*	440	—
[Zn(5Br-salen)]/ДМФА	453	0.08
[Zn(5Br-salen)]/ДМСО	452	0.07
[Zn(5Br-salen)]/C ₂ H ₅ OH	450	0.06

* Поликристаллические образцы.

Для растворов [Zn(5Br-salen)] положение максимума и контура полосы флуоресценции не зависит от энергии возбуждающего света. Спектры возбуждения люминесценции комплекса хорошо согласуются со спин-разрешенными оптическими переходами в спектре поглощения (рис. 2, кривые 1 и 2). Это подтверждает отнесение люминесценции комплекса к излучательным переходам из единственного низшего по энергии электронно-возбужденного состояния ¹(π^* - π)-типа. Вероятность внутренней конверсии из высших ЭВС в низшее близка к единице.

Значения относительных квантовых выходов люминесценции $\Phi_{\text{отн}}$ для растворов комплекса в этаноле, ДМФА и ДМСО приведены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что комплексообразование приводит к значительному росту квантового выхода флуоресценции. По-видимому, это связано с более “жесткой” структурой азометина в координированном состоянии и уменьшением вероятности безызлучательной деградации энергии возбужденного состояния.

Таким образом, исследованы спектральные и люминесцентные свойства флуоресцирующего в

синей области спектра комплекса Zn(II) с N,N'-бис(5-бромсалицилиден)этилендиамином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 251. № 1. P. 79–98. doi 10.1016/S0010-8545(00)00403-3
2. Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 15–16. P. 2093–2126. doi 10.1016/j.ccr.2006.02.007
3. Пузык М.В., Байчурин Р.И., Борисов А.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 3. С. 404–407; Puzyk M.V., Baichurin R.I., Borisov A.N. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. No. 3. P. 386–389. doi 10.1134/S0030400X16030188
4. Perez-Bolivar C., Montes V.A., Anzenbacher P. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 24. P. 9610–9612. doi 10.1021/ic0610511
5. Wong W.-Y., Lu G.-L., Liu L., Shi J.-X., Lin J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. № 10. P. 2066–2077. doi 10.1002/ejic.200300677
6. Zheng S.-L., Zhang J.-P., Chen X.-M., Huang Z.-L., Lin Z.-Y., Wong W.-T. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 16. P. 3888–3896. doi 10.1002/chem.200304855
7. Калверт Дж., Пумме Дж. *Фотохимия*. М.: Мир, 1968. 672 с.
8. Беккер Г.О. *Введение в фотохимию органических соединений*. Л.: Химия, 1976. 384 с.
9. Райхардт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М: Мир, 1991. 763 с.
10. Alexander P.V., Sleet R.J. // *Australian J. Chem.* 1970. V. 23. № 6. P. 1183–1190. doi 10.1071/CH9701183
11. Estiu G.L., Jubert A.H., Costamagna J., Vargas J. // *J. Molec. Struct.: Theochem.* 1996. V. 367. P. 97–110. doi 10.1016/S0166-1280(96)04575-7
12. Фалков Ю.А. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990. 226 с.
13. Ma C.T.Z., Lo A., Abdolmaleki A., MacLachlan M.J. // *Organic Lett.* 2004. V. 6. № 21. P. 3841–3844. doi 10.1021/ol0483549
14. Гарновский Д.А., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Ураев А.И., Коршунова Е.В. // *Вестник ЮНЦ РАН*. 2014. Т. 10. № 3. С. 35–53.