

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 541.49:535.37

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА

© 2013 г. Б. Ф. Минаев*, Г. В. Барышников*, А. А. Короп*, В. А. Минаева*, М. Г. Каплунов**

* Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, 18031 Черкассы, Украина

** Институт проблем химической физики РАН, 142432 Московская обл., Черноголовка, Россия

E-mail: kaplunov@icp.ac.ru, bfm@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.04.2012 г.

Квантово-химическими методами теории функционала плотности и топологического анализа электронной плотности исследовано электронное строение двух недавно синтезированных электролюминесцентных комплексов цинка с аминокинолиновыми лигандами и одного комплекса цинка с основанием Шиффа (N,O-донором). Расчет энергии и интенсивности вертикальных электронных переходов для исследуемых молекул был проведен в рамках полуэмпирического приближения РМ3 с учетом конфигурационного взаимодействия для одноэлектронных возбуждений. Получено хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными по топологическим характеристикам электронной плотности и спектру поглощения в видимой и УФ областях.

DOI: 10.7868/S0030403413010200

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в химии был достигнут значительный прогресс в изучении комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа [1]. Эти комплексы проявляют высокую каталитическую активность [2] и интересные магнитные свойства [3], а также могут быть использованы в медицине в качестве противоопухолевых препаратов [4], материалов для разнообразных датчиков [5] и активных оптических материалов [6, 7]. В связи с последним применением комплексы цинка привлекают особое внимание, так как наряду с высокой способностью излучать свет и возможностью легко изменять люминесцентные свойства путем изменения характера заместителей в органических лигандах они нетоксичны и обладают высокой термической стабильностью. Кроме того, комплексы цинка с основаниями Шиффа являются перспективными материалами для электролюминесцентных слоев органических светоизлучающих диодов (ОСИД) [8, 9]. Некоторые цинк-органические комплексы уже успешно апробированы в качестве электролюминесцентных материалов для ОСИД [8–12]. Для создания новых электролюминесцентных материалов нужно иметь не только данные о влиянии различных заместителей на фотофизические свойства, термическую стабильность, летучесть и растворимость материала, но и достаточную информацию об электронном строении комплексов. Действи-

тельно, сведения о валентных орбиталях (высших занятых молекулярных орбиталях (ВЗМО), низших вакантных молекулярных орбиталях (НВМО)) являются существенными для получения оптимальной структуры, ведущей к наиболее эффективным ОСИД [9, 13].

В настоящей работе наше исследование сосредоточено на особенностях молекулярной геометрии комплексов *бис*-[N-(2-оксибензилиден)-4-трет-бутиланилин] цинка ($\text{Zn}(\text{OBBA})_2$), *бис*-[8-(3,5-дифторфенилсульфаниламино)хинолинат] цинка ($\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$) и *бис*-[8-(метилсульфаниламино)хинолинат] цинка ($\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$) и установлена взаимосвязь между структурными изменениями и фотофизическими свойствами исследуемых молекул. Детальная информация об электронном строении изучаемых комплексов получена путем теоретического анализа распределения электронной плотности в сравнении с имеющимися экспериментальными данными.

МЕТОД РАСЧЕТА

Предварительная оптимизация геометрии исследуемых комплексов цинка проводилась методом самосогласованного поля Хартри-Фока [14] в полуэмпирическом приближении РМ3 [15]. Для оптимизированной геометрии в рамках метода конфигурационного взаимодействия с выбранным активным пространством (КВ, 9×9) нами

был проведен расчет энергии и интенсивности вертикальных электронных возбуждений различной мультиплетности (синглетные, триплетные). Расчет проведен в вакуумном приближении, что соответствует измерению спектров поглощения комплексов в виде молекулярного кристалла [16]. Такой метод расчета является малозатратным по машинным ресурсам и, как оказалось, дает хорошее качественное и количественное согласие с опытом. Профиль кривых рассчитанных электронных спектров поглощения комплексов цинка построен с помощью программы SWizard 4.6. [17] с применением функции распределения Гаусса (полуширина линии 3000 см^{-1}).

Окончательная оптимизация геометрии исследуемых соединений проводилась на уровне теории функционала плотности (DFT) [18, 19] с применением трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Becke–Lee–Yang–Parr (B3LYP [18, 19]) и полноэлектронного базиса атомных орбиталей DGDZVP [20, 21]. Применение именно полноэлектронного базиса атомных орбиталей позволяет в дальнейшем получить корректные топологические характеристики электронной плотности в рамках анализа по методу Бейдера [22].

Для равновесной геометрии нами также проведен анализ функций распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу Бейдера [22]. Энергии найденных внутримолекулярных невалентных контактов в молекулах комплексов рассчитаны по формуле Эспинозы [23, 24]:

$$E = 313.754 v(r),$$

где E — энергия межатомного взаимодействия (в ккал/моль), $v(r)$ — плотность потенциальной энергии (в а.е.д.) в соответствующей критической точке (3, –1). Детальную информацию о возможностях и инструментах формализма Бейдера (включая классификацию критических точек) можно найти в работах [22, 25–29].

Квантово-химические расчеты методом DFT проведены в рамках программного комплекса Gaussian03 [30]. Топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ проведен при помощи программы AIMQB, реализованной в рамках вычислительного комплекса AIMAll [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ геометрического строения комплексов $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$, $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$

При исследовании геометрии комплексов $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$, $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$ мы пользовались цифровой системой обозначений атомов, заданной программой (рис. 1).

Сравнивая рассчитанные длины связей в молекуле комплекса $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ со справочными величинами [32], установлена их соизмеримость

(с допустимыми отклонениями). Например, рассчитанная длина связи O^2-C^3 составляет 1.305 Å (в справочнике — $1.36 \pm 0.01\text{ Å}$ для свободных фенолов, табл. 1).

Длины связей $\text{C}=\text{C}$ бензольных ядер являются типично ароматическими ($1.381\text{--}1.444\text{ Å}$ по расчетным данным, $1.394 \pm 0.005\text{ Å}$ по справочным данным для бензола) с незначительными отклонениями вследствие влияния заместителей на распределение электронной плотности в ароматической системе. Длины связей C^8-C^9 и $\text{C}^{33}-\text{C}^{36}$ также хорошо согласуются со справочными величинами (C^8-C^9 , расчет 1.436 Å , $1.464 \pm 0.005\text{ Å}$ для системы $\text{C}-\text{C}=\text{N}$ [32]; $\text{C}^{33}-\text{C}^{36}$, расчет 1.539 Å , $1.505 \pm 0.005\text{ Å}$ для системы $\text{C}-\text{Ar}$ [32]). Длины связей $\text{C}^{36}-\text{C}^{37}$, $\text{C}^{36}-\text{C}^{38}$ и $\text{C}^{36}-\text{C}^{39}$ являются типичными для алифатических соединений (расчет 1.549 Å , $1.537 \pm 0.005\text{ Å}$ [32]).

Длины координационных связей $\text{Zn}-\text{N}$ и $\text{Zn}-\text{O}$ находятся в прямом согласии с данными низкотемпературного рентгеноструктурного анализа [33] для родственного соединения в котором *трет*-бутильные группы заменены на метильные (табл. 1). Кроме того, рассчитанные топологические характеристики связей, а именно значения электронной плотности $\rho(r)$, лапласиана ($\nabla^2\rho(r)$) и эллиптичности (ϵ) хорошо согласуются с результатами экспериментального анализа распределения электронной плотности высокого разрешения [33]. Такого типа анализ получен на основе рентгеноструктурных данных (табл. 2).

В молекулах соединений $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$ в отличие от соединения $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ присутствуют сульфаниламинные фрагменты, геометрические параметры которых согласуются со справочными данными [32] (табл. 1). В комплексах $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$ атом азота сульфаниламинной группы образует координационную связь с атомом цинка, и связь $\text{N}-\text{H}$ отсутствует (рис. 1) [12].

Длины связей F^1-C^{44} и F^2-C^{45} в комплексе $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ равны и составляют 1.343 Å ($1.328 \pm 0.005\text{ Å}$ [32]) (табл. 1).

Ион Zn^{2+} , на котором сосредоточен значительный положительный заряд (+2 в несвязанном состоянии и +1.3 (расчет по методу Бейдера) в составе всех исследуемых комплексов), обладает существенной поляризующей способностью, деформируя электронную оболочку лиганда в направлении связи. Таким образом, взаимная поляризация иона-комплексобразователя и органического лиганда дает заметный вклад в ковалентность координационной связи наряду с процессами прямого-обратного донирования.

На рис. 1 показано, что равновесная структура комплекса $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ дополнительно стабилизируется за счет двух водородных связей $\text{CH}---\text{O}$. Топологические характеристики электронной

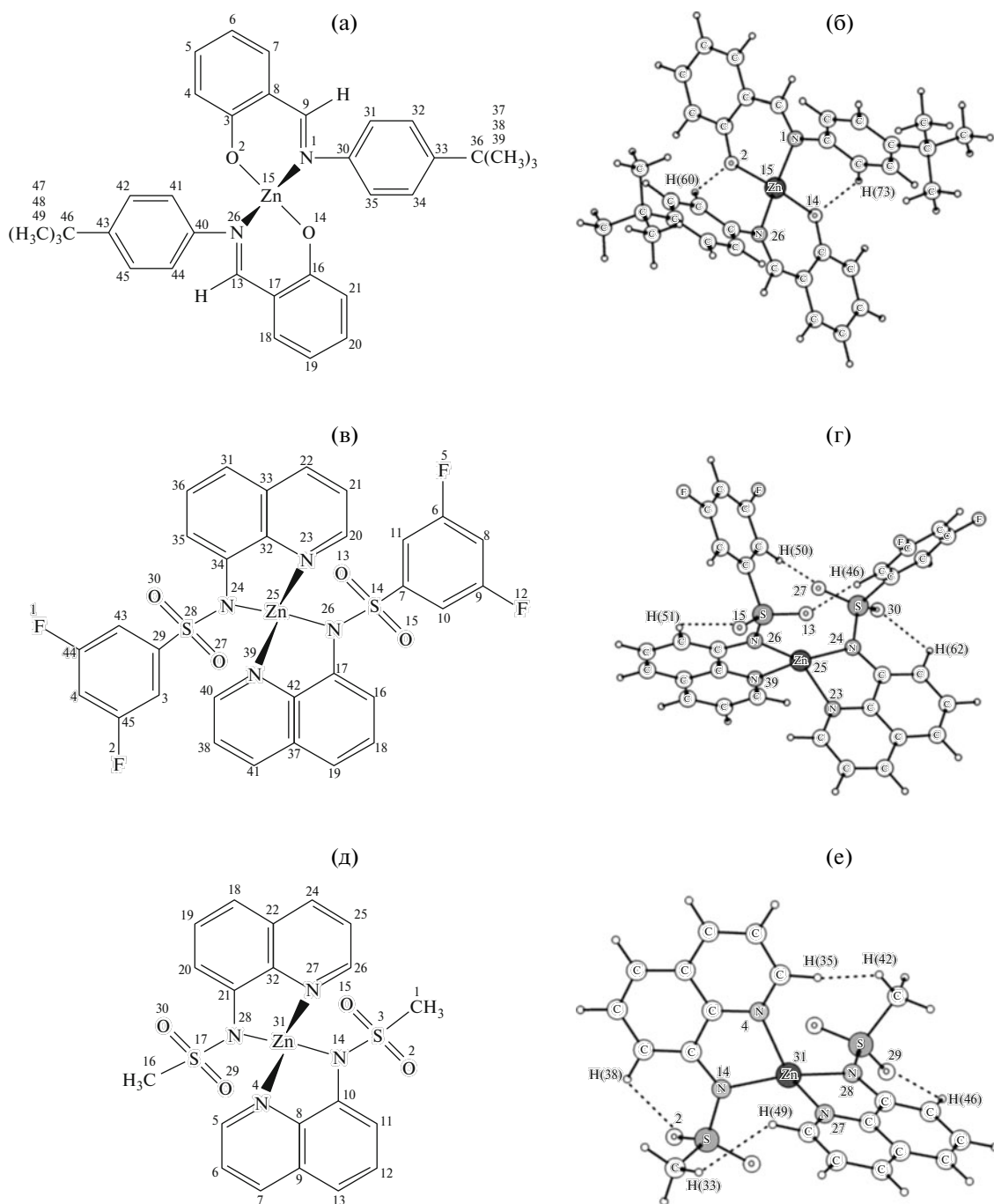


Рис. 1. Структурные формулы с принятой нумерацией (а, в, д) и оптимизированные конформации основного состояния (б, г, е) молекул комплексов $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ (а, б), $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ (в, г), $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$ (д, е).

плотности в критических точках водородных связей (табл. 2) указывают на незначительную локализацию электронной плотности в межато́мном пространстве, что соответствует взаимодействию замкнутых оболочек и типично для слабых водородных связей [25]. Стабилизирующие внутримолекулярные водородные связи найдены нами также и для остальных двух комплексов (рис. 1, табл. 2).

Анализ электронных спектров поглощения комплексов $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$, $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$

Спектр поглощения комплекса $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$. В электронном спектре поглощения молекулы комплекса $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$, рассчитанном в вакуумном приближении, в области 335–500 нм (рис. 2)

Таблица 1. Длины связей (в Å) в молекулах комплексов Zn(OBBA)₂, Zn(DFP–SAMQ)₂, Zn(M–SAMQ)₂

Связь	<i>l</i>	<i>l</i> [32]	Связь	<i>l</i>	<i>l</i> [32]
Zn(OBBA)₂					
Zn ¹⁵ –N ¹	2.041(2.164)	—	C ⁷ –C ⁸	1.425	1.394 ± 0.005
Zn ¹⁵ –N ²⁶	—	—	C ⁸ –C ⁹	1.436 (1.448)	1.464 ± 0.005
Zn ¹⁵ –O ²	1.950 (1.928)	—	C ³⁰ –C ³¹	1.402	1.394 ± 0.005
Zn ¹⁵ –O ¹⁴	—	—	C ³⁰ –C ³⁵	1.405	—
N ¹ –C ⁹	1.309 (1.307)	1.339 ± 0.005	C ³¹ –C ³²	1.399	—
N ¹ –C ³⁰	1.425 (1.433)	1.43 ± 0.01	C ³² –C ³³	1.403	—
O ² –C ³	1.305 (1.313)	1.36 ± 0.01	C ³³ –C ³⁴	1.409	—
C ³ –C ⁴	1.427	1.394 ± 0.005	C ³⁴ –C ³⁵	1.393	—
C ³ –C ⁸	1.444 (1.437)	—	C ³³ –C ³⁶	1.539 (1.510)	1.505 ± 0.005
C ⁴ –C ⁵	1.383	—	C ³⁶ –C ³⁷	1.542	1.537 ± 0.005
C ⁵ –C ⁶	1.415	—	C ³⁶ –C ³⁸	1.549	—
C ⁶ –C ⁷	1.381	—	C ³⁶ –C ³⁹	1.549	—
Zn(DFP–SAMQ)₂					
Zn ²⁵ –N ²³	2.118	—	C ³ –C ⁴⁵	1.392	1.394 ± 0.005
Zn ²⁵ –N ³⁹	—	—	C ⁴ –C ⁴⁴	1.390	—
Zn ²⁵ –N ²⁴	1.981	—	C ⁴ –C ⁴⁵	1.394	—
Zn ²⁵ –N ²⁶	—	—	C ²⁰ –C ²¹	1.411	—
N ²³ –C ²⁰	1.326	1.339 ± 0.005	C ²¹ –C ²²	1.380	—
N ²³ –C ³²	1.369	1.339 ± 0.005	C ²² –C ³³	1.419	—
N ²⁴ –C ³⁴	1.391	1.464 ± 0.005	C ²⁹ –C ⁴³	1.396	—
N ²⁴ –S ²⁸	1.639	—	C ³¹ –C ³³	1.420	—
S ²⁸ –C ²⁹	1.816	1.817 ± 0.005	C ³¹ –C ³⁶	1.380	—
S ²⁸ –O ²⁷	1.476	1.43 ± 0.02	C ³² –C ³³	1.427	—
S ²⁸ –O ³⁰	1.469	—	C ³² –C ³⁴	1.443	—
F ¹ –C ⁴⁴	1.354	1.328 ± 0.005	C ³⁴ –C ³⁵	1.393	—
F ² –C ⁴⁵	1.352	—	C ³⁵ –C ³⁶	1.416	—
C ³ –C ²⁹	1.399	1.394 ± 0.005	C ⁴³ –C ⁴⁴	1.392	—
Zn(M–SAMQ)₂					
Zn ³¹ –N ⁴	2.129	—	S ¹⁷ –C ¹⁶	1.814	—
Zn ³¹ –N ²⁷	—	—	C ¹⁸ –C ¹⁹	1.380	1.394 ± 0.005
Zn ³¹ –N ¹⁴	1.985	—	C ¹⁸ –C ²²	1.420	—
Zn ³¹ –N ²⁸	—	—	C ¹⁹ –C ²⁰	1.415	—
N ²⁷ –C ²³	1.368	1.339 ± 0.005	C ²⁰ –C ²¹	1.395	—
N ²⁷ –C ²⁶	1.326	1.339 ± 0.005	C ²¹ –C ²³	1.445	—
N ²⁸ –C ²¹	1.388	1.464 ± 0.005	C ²² –C ²³	1.428	—
N ²⁸ –S ¹⁷	1.653	—	C ²² –C ²⁴	1.419	—
S ¹⁷ –O ²⁹	1.469	1.43 ± 0.02	C ²⁴ –C ²⁵	1.381	—
S ¹⁷ –O ³⁰	1.472	—	C ²⁵ –C ²⁶	1.411	—

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения длин связей [33].

наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 403 нм. Данная полоса поглощения обусловлена двумя синглет-синглетными электронными переходами $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$ при 407 и 402 нм. Энергия этих переходов составляет 3.05 и 3.08 эВ соответственно (табл. 3).

Природу данной полосы поглощения можно описать в рамках четырехуровневой модели электронных переходов между орбиталями 97-98 и 99-100 (рис. 3). Электронный переход при 407 нм соответствует возбуждению с ВЗМО (орбиталь № 98) на НВМО (орбиталь № 99) со зна-

Таблица 2. Параметры невалентных взаимодействий в комплексах цинка: электронная плотность $\rho(r)$, плотности кинетической $g(r)$, потенциальной $v(r)$ и электронной энергии $h_e(r)^*$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)^{**}$ в критических точках, энергия связей E , эллиптичность (ε), индекс делокализации электронной плотности (DI); в скобках приведены экспериментальные данные [33]

Связь	$\rho(r)$, ат. ед.	$v(r)$, ат. ед.	$g(r)$, ат. ед.	$h_e(r)$, ат. ед.	$\nabla^2 \rho(r)$, ат. ед.	E , ккал/моль	ε	DI
Zn(OBBA)₂								
Zn ₁₅ –N ₁	0.0801 (0.0874)	–0.1329	0.1076	–0.0254	0.3290 (0.3486)	–41.73 (39.8)	0.0517 (0.07)	0.4320
Zn ₁₅ –N ₂₆								
Zn ₁₅ –O ₂	0.0876 (0.0934)	–0.1719	0.1408	–0.0312	0.4385 (0.4731)	–53.95 (50.2)	0.0297 (0.06)	0.4437
Zn ₁₅ –O ₁₄								
H ₆₀ –O ₂	0.0092	–0.0056	0.0070	0.0014	0.0339	–1.76	0.4275	0.0382
H ₇₃ –O ₁₄								
Zn(DFP–SAMQ)₂								
Zn ₂₅ –N ₂₃	0.0911	–0.1571	0.1224	–0.0348	0.3504	–49.29	0.0785	0.4735
Zn ₂₅ –N ₂₆								
Zn ₂₅ –N ₂₄	0.0677	–0.1027	0.0872	–0.0155	0.2869	–32.22	0.0304	0.3620
Zn ₂₅ –N ₃₉								
H ₄₆ –O ₁₃	0.0117	–0.0080	0.0099	0.0019	0.0473	–2.51	0.0402	0.0462
H ₅₀ –O ₂₇								
H ₅₁ –O ₁₅	0.0094	–0.0055	0.0073	0.0091	0.0363	–1.73	0.2806	0.0328
H ₆₂ –O ₃₀								
Zn(M–SAMQ)₂								
Zn ₃₁ –N ₄	0.0658	–0.0986	0.0845	–0.0141	0.2817	–30.94	0.0306	0.3515
Zn ₃₁ –N ₂₇								
Zn ₃₁ –N ₁₄	0.0904	–0.1549	0.1208	–0.0341	0.3470	–48.60	0.0797	0.4772
Zn ₃₁ –N ₂₈								
H ₃₈ –O ₂	0.0118	–0.0075	0.0096	0.0021	0.0466	–2.35	0.1622	0.0425
H ₄₆ –O ₂₉								
H ₃₅ –H ₄₂	0.0014	–0.0005	0.0008	0.0004	0.0049	–0.16	0.0884	0.0037
H ₃₃ –H ₄₉								

* $h_e(r) = g(r) + v(r)$, ** $(1/4)\nabla^2 \rho(r) = 2g(r) + v(r)$.

чительным вкладом конфигурации $97 \rightarrow 100$ (табл. 3).

Еще один электронный переход при 402 нм соответствует возбуждению с ВЗМО (орбиталь № 98) на НВМО + 1 (орбиталь № 100) и возбуждению с ВЗМО – 1 (орбиталь № 97) на НВМО (орбиталь № 99). Энергии граничных орбиталей попарно квазивырождены (–8.14, –8.07 эВ и –0.98, –0.96 эВ для орбиталей 97, 98 и 99, 100 соответственно), что объясняет близость энергий переходов $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$.

Занятые орбитали ВЗМО и ВЗМО – 1 имеют большие вклады от π -молекулярных орбиталей (МО) иминофенола и делокализованы по каждому лиганду. Эти МО имеют сильно разрыхляющий характер по связи С–О. При этом оба лиган-

да находятся в фазе для ВЗМО и в противофазе для ВЗМО – 1. Вакантные орбитали НВМО и НВМО + 1 также делокализованы по каждому лиганду и проявляют сильно разрыхляющий характер по связям С=С и С=N. Вакантные орбитали почти не содержат вкладов от атомов кислорода и имеют повышенную электронную плотность на *трет*-бутиланилиновом фрагменте. Таким образом, переходы S_1 и S_2 носят характер переноса заряда с иминофенольной части на *трет*-бутиланилиновый фрагмент.

Полоса поглощения при 311 нм плохо воспроизводится по интенсивности в теоретических расчетах без учета, в частности, электронно-колебательных и электронно-вращательных взаимодействий. Однако в данной области (268–335 нм)

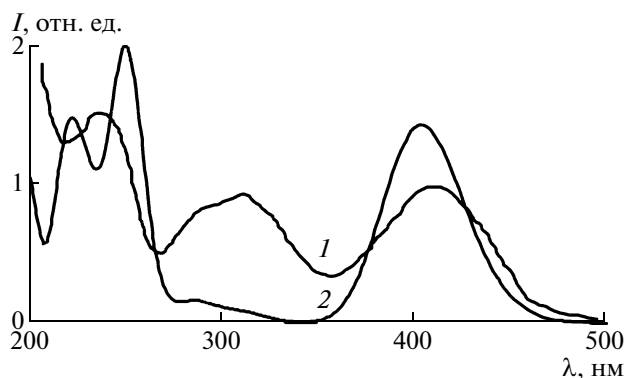


Рис. 2. Электронные спектры поглощения молекулы комплекса Zn(OBBA)_2 : 1 – экспериментальный спектр поглощения, 2 – теоретически рассчитанный спектр поглощения.

все же имеет место слабое поглощение с максимумом при 283 нм. Данная полоса поглощения обусловлена четырьмя синглет-синглетными электронными переходами $S_0 \rightarrow S_{13}^*$, $S_0 \rightarrow S_{14}^*$, $S_0 \rightarrow S_{15}^*$,

$S_0 \rightarrow S_{16}^*$ при 311, 310, 287, 286 нм (табл. 3). Природа электронных переходов $S_0 \rightarrow S_{13}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{14}^*$ известна и соответствует двухконфигурационному вертикальному возбуждению (табл. 3). Точная природа электронных переходов $S_0 \rightarrow S_{15}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{16}^*$ не определена, соответствует многоконфигурационному возбуждению и не имеет простой интерпретации (табл. 3).

В области 217–268 нм в экспериментальном электронном спектре поглощения наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 238 нм (рис. 2). В рассчитанном (теоретическом) спектре поглощения данной полосе соответствуют два интенсивных максимума поглощения при 222 и 250 нм.

В интенсивность полосы при 250 нм значительный вклад дают электронные переходы $S_0 \rightarrow S_{27}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{28}^*$. Природа данных переходов соответствует многоконфигурационному возбуждению. Менее интенсивной полосе поглощения при

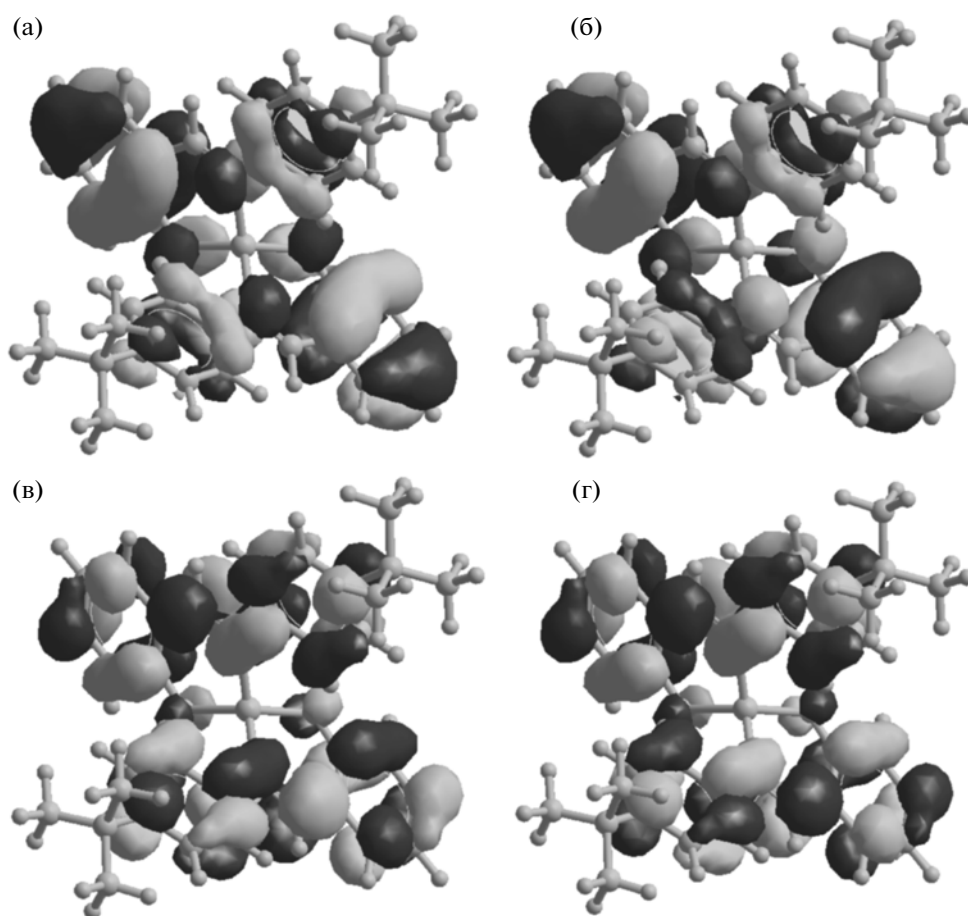


Рис. 3. Вид МО молекулы комплекса Zn(OBBA)_2 , рассчитанных в полуэмпирическом приближении PM3: (а) № 97, ВЗМО-1; (б) № 98, ВЗМО; (в) № 99, НВМО; (г) № 100, НВМО + 1.

Таблица 3. Максимумы поглощения (λ_{max}), длины волн переходов (λ), их энергии (E), отнесение и силы осцилляторов (f) в электронных спектрах поглощения молекул комплексов цинка, рассчитанные в вакуумном приближении

Переход	λ , нм	λ_{max} , нм	E , эВ	f	Отнесение
Zn(OBBA)₂					
$S_0 \rightarrow S_1^*$	407	403 (409)	3.05	0.5849	98 $\rightarrow$ 99 (45%) 97 $\rightarrow$ 100 (40%)
$S_0 \rightarrow S_2^*$	402		3.08	0.6711	98 $\rightarrow$ 100 (44%) 97 $\rightarrow$ 99 (42%)
$S_0 \rightarrow S_{13}^*$	311	283 (311)	3.99	0.0172	95 $\rightarrow$ 99 (27%) 96 $\rightarrow$ 100 (26%)
$S_0 \rightarrow S_{14}^*$	310		4.00	0.0482	96 $\rightarrow$ 99 (26%) 95 $\rightarrow$ 100 (25%)
$S_0 \rightarrow S_{15}^*$	287		4.33	0.0366	—
$S_0 \rightarrow S_{16}^*$	286		4.34	0.0947	—
$S_0 \rightarrow S_{27}^*$	252	222, 250 (238)	4.1	1.2302	—
$S_0 \rightarrow S_{28}^*$	247		5.02	0.5332	—
$S_0 \rightarrow S_{32}^*$	234		5.31	0.1927	98 $\rightarrow$ 103 (24%)
$S_0 \rightarrow S_{34}^*$	224		5.53	0.6862	98 $\rightarrow$ 101 (30%)
$S_0 \rightarrow S_{35}^*$	218		5.68	0.5177	—
$S_0 \rightarrow S_{36}^*$	217		5.20	0.1324	95 $\rightarrow$ 107 (21%) 96 $\rightarrow$ 106 (21%)
Zn(DFP–SAMQ)₂					
$S_0 \rightarrow S_1^*$	397	395 (367)	3.12	0.1814	112 $\rightarrow$ 114 (47%) 111 $\rightarrow$ 113 (46%)
$S_0 \rightarrow S_2^*$	390		3.18	0.1422	112 $\rightarrow$ 113 (41%) 111 $\rightarrow$ 114 (38%)
$S_0 \rightarrow S_{14}^*$	314	310 (308)	3.95	0.0211	111 $\rightarrow$ 119 (30%)
$S_0 \rightarrow S_{15}^*$	313		3.96	0.0402	110 $\rightarrow$ 118 (26%)
$S_0 \rightarrow S_{16}^*$	312		3.98	0.0115	109 $\rightarrow$ 118 (31%)
$S_0 \rightarrow S_{18}^*$	303		4.09	0.0165	112 $\rightarrow$ 119 (33%)
$S_0 \rightarrow S_{31}^*$	254	250 (260)	4.88	0.5333	108 $\rightarrow$ 114 (26%)
$S_0 \rightarrow S_{32}^*$	252		4.92	0.9354	107 $\rightarrow$ 113 (49%) 107 $\rightarrow$ 114 (22%)
$S_0 \rightarrow S_{33}^*$	242		5.11	0.6128	108 $\rightarrow$ 116 (28%) 108 $\rightarrow$ 117 (25%)
$S_0 \rightarrow S_{34}^*$	236		5.26	0.1310	112 $\rightarrow$ 120 (44%) 111 $\rightarrow$ 120 (24%)
$S_0 \rightarrow S_{48}^*$	211		5.88	1.3064	—
$S_0 \rightarrow S_{49}^*$	208		5.96	1.0282	—
$S_0 \rightarrow S_{50}^*$	206		6.02	1.0565	—

Таблица 3. Окончание

Переход	λ , нм	$\lambda_{\max}$, нм	E , эВ	f	Отнесение
$\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$					
$S_0 \rightarrow S_1^*$	408	402 (324)	3.04	0.2587	78 $\rightarrow$ 79 (50%) 77 $\rightarrow$ 80 (39%)
$S_0 \rightarrow S_2^*$	398		3.11	0.1090	78 $\rightarrow$ 80 (43%) 77 $\rightarrow$ 79 (42%)
$S_0 \rightarrow S_5^*$	372		3.33	0.0700	77 $\rightarrow$ 81 (36%) 77 $\rightarrow$ 82 (33%)
$S_0 \rightarrow S_6^*$	371		3.34	0.0306	78 $\rightarrow$ 82 (36%) 77 $\rightarrow$ 81 (34%)
$S_0 \rightarrow S_9^*$	360		3.45	0.0134	78 $\rightarrow$ 83 (56%) 77 $\rightarrow$ 84 (26%)
$S_0 \rightarrow S_{16}^*$	282	258 (244, 262)	4.40	0.1655	78 $\rightarrow$ 86 (44%) 77 $\rightarrow$ 85 (42%)
$S_0 \rightarrow S_{23}^*$	266		4.67	0.3325	—
$S_0 \rightarrow S_{24}^*$	265		4.69	0.5319	75 $\rightarrow$ 80 (20%)
$S_0 \rightarrow S_{27}^*$	253		4.90	0.7021	—
$S_0 \rightarrow S_{29}^*$	239		5.19	0.2926	77 $\rightarrow$ 84 (27%)
$S_0 \rightarrow S_{30}^*$	236		5.26	0.1464	78 $\rightarrow$ 84 (32%) 77 $\rightarrow$ 83 (22%)
$S_0 \rightarrow S_{41}^*$	223		5.56	0.1210	78 $\rightarrow$ 84 (22%)
$S_0 \rightarrow S_{42}^*$	222		5.59	0.1313	77 $\rightarrow$ 84 (34%)
$S_0 \rightarrow S_{43}^*$	212		5.85	1.2017	72 $\rightarrow$ 79 (25%) 74 $\rightarrow$ 80 (22%)
$S_0 \rightarrow S_{44}^*$	210		5.92	0.3688	74 $\rightarrow$ 79 (28%)
$S_0 \rightarrow S_{47}^*$	208		5.97	1.3065	—
$S_0 \rightarrow S_{48}^*$	206		6.01	0.5139	—

Примечание. В скобках приведены экспериментальные данные.

222 нм соответствуют два интенсивных электронных перехода $S_0 \rightarrow S_{34}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{35}^*$. Данная полоса усиливается электронными переходами $S_0 \rightarrow S_{32}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{36}^*$, отнесение которых приведено в табл. 3.

Спектры поглощения комплексов $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$. Геометрические параметры $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ и $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$ практически идентичны (табл. 1). Потому логично, что в спектрах поглощения этих комплексов нет существенных смещений максимумов поглощения (относительно друг друга, рис. 4, 5).

В электронном спектре поглощения молекулы комплекса $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$, рассчитанной в вакуумном приближении, имеют место две полосы поглощения: широкая – длинноволновая, а также узкая высокоинтенсивная – коротковолновая. Первая полоса поглощения (длинноволновая) лежит в интервале 300–450 нм и имеет максимум при 324 нм (рис. 5). Данная полоса обусловлена пятью синглет-синглетными переходами $S_0 \rightarrow S_1^*$, $S_0 \rightarrow S_2^*$, $S_0 \rightarrow S_5^*$, $S_0 \rightarrow S_6^*$, $S_0 \rightarrow S_9^*$. Интенсивный переход $S_0 \rightarrow S_{16}^*$ наблюдается при 408 нм ($f = 0.2587$) и соответствует одноэлектронному воз-

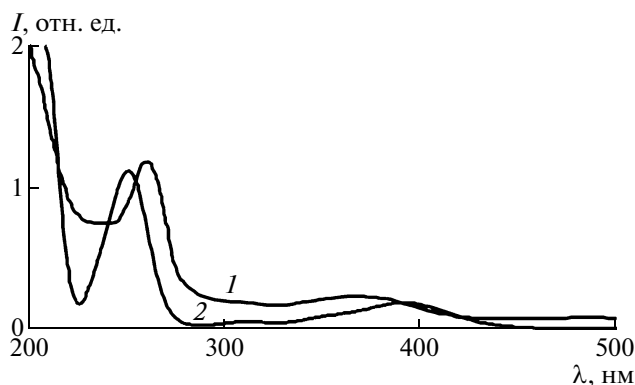


Рис. 4. Электронные спектры поглощения молекулы комплекса Zn(DFP-SAMQ)_2 : 1 – экспериментальный спектр поглощения, 2 – теоретически рассчитанный спектр поглощения.

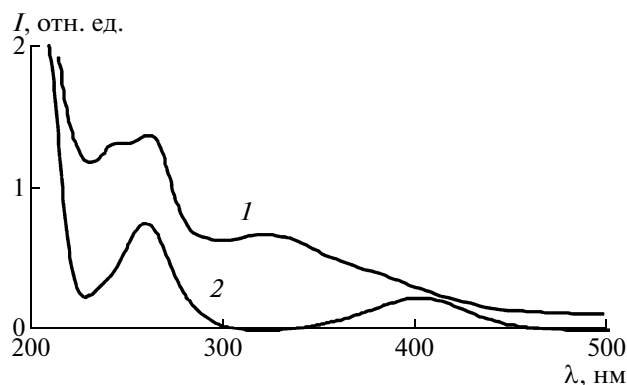


Рис. 5. Электронные спектры поглощения молекулы Zn(M-SAMQ)_2 : 1 – экспериментальный спектр поглощения, 2 – теоретически рассчитанный спектр поглощения.

буждению $78 \rightarrow 79$ (50%) со значительным вкладом конфигурации $77 \rightarrow 78$ (39%). Возбуждение $S_0 \rightarrow S_2^*$ при 398 нм имеет несколько меньшую интенсивность ($f = 0.1090$) и энергию ($E = 3.11$ эВ) и соответствует следующей конфигурации электронных возбуждений: $78 \rightarrow 80$ (43%), $77 \rightarrow 79$ (42%) (табл. 3, рис. 6).

Таким образом, длинноволновую полосу поглощения исследуемой молекулы можно описать в рамках четырехуровневой модели поглощения, в которой принимают участие две верхние занятые квазивырожденные орбитали 77 (ВЗМО – 1) и 78 (ВЗМО) и две вакантные вырожденные орбитали 79 (НВМО) и 80 (НВМО + 1), что можно видеть на рис. 6. Следует отметить, что данная модель является характерной для симметричных (квазисимметричных) цинк-органических координационных соединений [34, 35]. Можно предположить, что электронные переходы $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$ приводят к формированию экситонов Френкеля, которые можно себе представить как электронно-дырочные возбужденные состояния, переходящие от узла к узлу молекулярного кристалла комплекса. При этом электрон и дырка оказываются сильно связанными и локализованными на одной и той же молекуле, что можно видеть на рис. 3, 6. Электрон и дырка, составляющие экситон, способны рекомбинировать с образованием фотона, что и обуславливает флуоресценцию комплекса.

Образование экситона Френкеля возможно также и в условиях ОСИД. Приложение разности потенциалов к электродам ОСИД приводит к образованию дырок и электронов, которые мигрируют навстречу друг другу и рекомбинируют с образованием экситона, при “распаде” которого излучается фотон и осуществляется электролюминесценция.

Отметим, что близость энергий вертикальных возбуждений $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$ связана исключительно с близостью энергий орбиталей занятых МО 77 (–8.31 эВ), 78 (–8.23 эВ) и вакантных МО 79 (–1.18 эВ), 80 (–1.15 эВ).

Длинноволновая полоса поглощения комплекса Zn(M-SAMQ)_2 ($\lambda_{\text{max}} = 262$ нм) хорошо воспроизводится в расчете ($\lambda_{\text{max}} = 258$ нм). Данная полоса поглощения обусловлена преимущественно двумя многоконфигурационными возбуждениями $S_0 \rightarrow S_{23}^*$, $S_0 \rightarrow S_{27}^*$. Близлежащие переходы $S_0 \rightarrow S_{16}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{24}^*$ перекрываются данной полосой поглощения и дают определенный вклад в увеличение ее интенсивности (табл. 3). В экспериментальном спектре поглощения наряду с длинноволновой полосой поглощения наблюдается плечо слева с максимумом при 244 нм (рис. 5). Данное плечо воспроизводится результатами расчета и соответствует двум электронным переходам $S_0 \rightarrow S_{29}^*$ и $S_0 \rightarrow S_{30}^*$ (табл. 3).

Как по экспериментальным данным, так и по результатам расчета в электронном спектре поглощения исследуемой молекулы в области 209–227 нм имеет место область интенсивного поглощения, соответствующая преимущественно возбуждениям $S_0 \rightarrow S_{43}^*$, $S_0 \rightarrow S_{47}^*$, $S_0 \rightarrow S_{48}^*$ (табл. 3).

Спектр поглощения комплекса Zn(DFP-SAMQ)_2 (рис. 4) аналогичен описанному выше спектру поглощения соединения Zn(M-SAMQ)_2 во всех деталях, включая орбитальную природу полос. Данные расчета спектра комплекса Zn(DFP-SAMQ)_2 приведены в табл. 3, сравнение с экспериментально полученным спектром показано на рис. 4. Кроме того, спектр поглощения

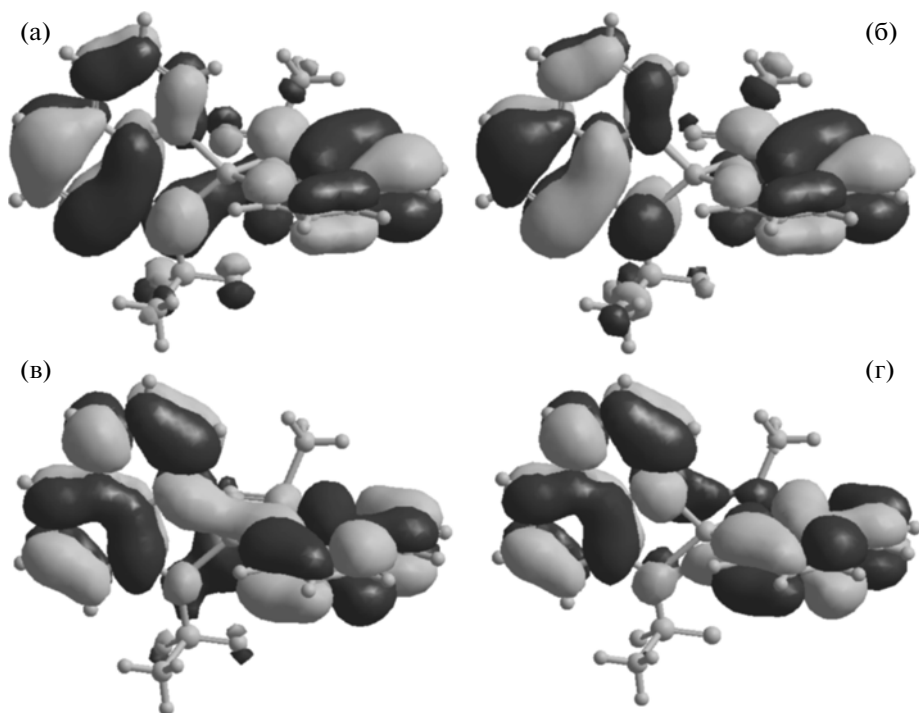


Рис 6. Вид МО молекулы комплекса $\text{Zn}(\text{M-SAMQ})_2$, рассчитанных в полуэмпирическом приближении PM3; (а) № 77 ВЗМО – 1; (б) № 78, ВЗМО; (в) № 79, HBMO; (г) № 80, HBMO + 1.

комплекса $\text{Zn}(\text{DFP-SAMQ})_2$ описан нами ранее на уровне теории функционала плотности с применением гибридного функционала ВМК и полноэлектронного базиса DGDZVP [30, 34]. Все методы дают идентичную качественную интерпретацию природы полос поглощения.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе приведены результаты квантово-химического исследования строения и электронных спектров поглощения новых электролюминесцентных цинк-органических комплексов, перспективных для применения в ОСИД. Топологические параметры электронной плотности, рассчитанные в критических точках координационных связей Zn-N и Zn-O , хорошо согласуются с экспериментальными данными [33] для родственного комплекса. Применение формулы Эспинозы позволило оценить энергию координационных и внутримолекулярных водородных связей в исследуемых комплексах.

Предсказано, что первая полоса поглощения трех исследуемых комплексов обусловлена двумя квазивыврожденными синглет-синглетными переходами. Оба перехода имеют вклад переноса заряда при фотовозбуждении. Предполагается, что поглощение и флуоресценция комплексов имеют экситонную природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vigato P.A., Tamburini S.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 17–20. P. 1717.
2. *Gupta K.C., Sutar A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 12–14. P. 1420.
3. *Weber B.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2432.
4. *Garoufis A., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 9–10. P. 1384.
5. *Lordeiro C., Pina F.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 9–10. P. 1353.
6. *Cozzi P.G., Dolci L.S., Garelli A., Montalti M., Prodi L., Zaccheroni N.* // New J. Chem. 2003. V. 27. № 4. P. 692.
7. *Hou Q., Zhao L., Zhang H., Wang Y., Jiang S.* // J. Luminesc. 2007. V. 126. № 2. P. 447.
8. *Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Yakushchenko I.K., Shamaev S.N., Pivovarov A.P., Efimov O.N., Ermakov O.N., Stakharny S.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 426. № 1. P. 287.
9. *Xie J., Qiao J., Wang L., Xie J., Qiu Y.* // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. № 15. P. 4451.
10. *Eliseeva S., Kotova O., Mirzov O., Anikin K., Lepnev L., Perevedentseva E., Vitukhnovsky A., Kuzmina N.* // Synth. Met. 2004. V. 141. № 3. P. 225.
11. *Каплунов М.Г., Якушенко И.К., Красникова С.С., Шамаев С.Н., Пивоваров А.П., Ефимов О.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 10. С. 2056–2059.
12. *Красникова С.С.* Автореф. канд. дис. Черноголовка, 2011.
13. *Chen C.H., Shi J.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. P. 161.

14. Dewar M.J.S. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
15. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
16. Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Krasnikova S.S., Pivovarov A.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 497. № 1. P. 211.
17. Gorelsky S.I. SWizard program. <http://www.sg-chem.net/>. University of Ottawa, Canada, 2010.
18. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
19. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
20. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 560.
21. Sosa C., Andzelm J., Elkin B.C., Wimmer E., Dobbs K.D., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6630.
22. Bader R.W.F. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford: Calendon Press, 1990. 436 p.
23. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
24. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. № 5–6. P. 457.
25. Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 4. С. 307.
26. Нелюбина Ю.В., Антипин М.Ю., Лысенко К.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 3. P. 195.
27. Macchi P., Sironi A. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 238–239. P. 383.
28. Барышников Г.В., Минаев Б.Ф., Минаева В.А. // ЖСХ. 2011. Т. 52. № 6. С. 1090.
29. Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. // Dyes and Pigments. 2011. V. 92. № 1. P. 531.
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
31. Keith T.A. AIMAll (Version 10.07.25), www.aim.tkgristmill.com, 2010.
32. Гордон А. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
33. Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A., Eliseeva S., Fedyanin I., Lepnev L., Pandey L., Burlov A., Garnovskii A., Vitukhnovsky A., van der Auweraer M., Kuzmina N. // Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 218. № 1. P. 117.
34. Минаев Б.Ф., Барышников Г.В., Корон А.А., Минаева В.А., Каплунов М.Г. // Опт. и спектр. 2012. Т. 113. № 1.
35. Минаева В.А., Минаев Б.Ф., Барышников Г.В., Копылова Т.Н., Гадиров Р.М., Еремина Н.С. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 11. С. 1881.