

УДК 541.49

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА Zn(II) С ПИРАЗИНО[2,3-f][1,10]ФЕНАНТРОЛИНОМ

© 2020 г. С. А. Николаевский¹, Д. С. Ямбулатов^{1, *}, А. А. Старикова², А. А. Сидоров¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: yambulatov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Взаимодействием пиразино[2,3-f][1,10]фенантролина (Puzphen) и пивалата Zn(II), [Zn(Piv)₂]_n, получен новый комплекс состава [Zn(Piv)₂(Puzphen)] (I). Методом PCA (CIF file CCDC № 1912821) установлено, что комплекс I имеет мономерную структуру, геометрия координационного узла ZnN₂O₄ соответствует искаженной тригональной призме. Квантовохимическое моделирование реакции димеризации комплекса I, приводящей к гипотетическому биядерному продукту [Zn(Piv)₂(Puzphen)]₂ (II), показало, что наличие двух энергозатратных переходных состояний на пути ассоциации молекул комплекса может быть препятствием для выделения биядерного комплекса II. По результатам исследования люминесцентных свойств лиганда Puzphen и комплекса I показано, что при координации лиганда на ионе цинка(II) наблюдается гипсохромный сдвиг основной полосы эмиссии.

Ключевые слова: комплекс цинка(II), строение, фотолюминесценция, DFT

DOI: 10.31857/S0132344X20040052

Известно, что карбоксилатные комплексы цинка с N-донорными лигандами – перспективные объекты для использования в различных областях химии, физики, биологии или медицины, как и во многих других областях науки и техники в качестве активных центров, зачастую определяющих свойства веществ или процессов с их использованием. Так, многочисленные карбоксилатные производные с ионами цинка(II) проявляют биологическую активность [1, 2], являются активными веществами медицинских препаратов [3] или прекурсорами сложных оксидных материалов с уникальными физическими характеристиками [4], а также представляют собой удобные предшественники при химической сборке фотолюминесцирующих Zn-Ln-гетерометаллических комплексов, потенциальных компонент фотоактивных материалов [5–8] и пористых металлоорганических каркасов [9–12]. Заметим, что молекулярные комплексы могут сами по себе проявлять необычную фотоактивность [13], в том числе интенсивную лиганд-центрированную люминесценцию, характеристики которой в значительной степени зависят от природы заместителя в карбоксилатной группе и электронного строения дополнительного

N-донорного лиганда [14–16], наличия сольватных молекул в твердой фазе [17, 18] или упаковки молекул в кристалле. Так, касаясь последнего случая, в кристаллическом состоянии молекулы комплексов могут быть упакованы изолированно или взаимодействовать друг с другом за счет различных межмолекулярных взаимодействий [19] (H-связи, стекинг, галоген-галогенные и другие взаимодействия [20–29]), что открывает возможности управления фотофизическими характеристиками кристаллов. Анализ литературных данных свидетельствует о возрастающем интересе к каталитическим свойствам карбоксилатных комплексов, содержащих ионы цинка [30, 31]. Например, в литературе обсуждается каталитическая активность карбоксилатов цинка в различных процессах, протекающих с участием CO₂ [32–36].

В связи с вышеизложенным получение информации о строении карбоксилатных комплексов цинка, функционализированных дополнительными N-донорными лигандами, роли структурных эффектов и особенностей координации лигандов (стерические факторы, внутри- и межмолекулярные взаимодействия) является весьма актуальной задачей. Поиск возможностей варьирования лю-

минесцентными свойствами подобных соединений (например, сдвиги в синюю или красную области в результате координации лиганда) может оказаться весьма полезным для создания технологий направленного синтеза фотоактивных *d*-4*f*-гетерометаллических комплексов, в которых присутствуют *d*¹⁰-блоки, сенсibiliзирующие люминесценцию ионов лантанидов [37–40]. Кроме того, исследования такого типа комплексов важно для моделирования и изучения природы структурообразующих факторов, обуславливающих эффективность межмолекулярных взаимодействий, что необходимо для развития фундаментальных принципов химического дизайна динамических молекулярных кристаллов с определенными настраиваемыми фотолюминесцентными [7, 8, 41], электрофизическими [42, 43], каталитическими [31] и другими практически полезными свойствами [44].

Недавно мы подробно изучили широкую систематическую серию бивалентных комплексов Zn(II) и Cd(II), функционализированных N-донорными би- и тридентатными хелатирующими лигандами [45]. В продолжение этого исследования мы синтезировали новый моноядерный комплекс $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)] \cdot 2C_7H_8$ ($Pyzphen =$ пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин), определили его молекулярную и кристаллическую структуру, исследовали люминесцентные свойства, а также провели оценку возможности его агрегирования в твердой фазе (например, при кристаллизации из раствора), в частности димеризации с образованием гипотетического комплекса состава $[Zn_2(Piv)_4(Pyzphen)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические операции проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных растворителей: ацетонитрил (Химмед, “х.ч.”), толуол (Химмед, “х.ч.”) и *Pyzphen* (Sigma-Aldrich, 99%). Комплекс $[Zn(Piv)_2]_n$ синтезирован по известной методике [46].

ИК-спектр соединения регистрировали в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом C, H, N, S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor). Спектры возбуждения и эмиссии твердых образцов регистрировали при комнатной температуре в видимом диапазоне спектра с использованием спектрометра Perkin-Elmer LS-55.

Синтез $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)] \cdot 2C_7H_8$ ($I \cdot 2C_7H_8$). К суспензии $[Zn(Piv)_2]_n$ (0.0268 г, 0.1 ммоль) в 10 мл ацетонитрила прибавляли навеску пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролина (0.0232 г, 0.1 ммоль). Полученную смесь выдерживали при температуре

60°C и интенсивном перемешивании в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный прозрачный раствор выдерживали в открытом стакане в течение 48 ч. Стеклообразную массу, образовавшуюся в результате испарения большей части объема ацетонитрила, перекристаллизовывали из 5 мл ацетонитрила, затем добавляли 5 мл толуола. Полученный раствор выдерживали в открытой конической колбе ($V = 25$ мл) в течение 24 ч, в результате наблюдали образование крупных монокристаллов комплекса $I \cdot 2C_7H_8$. Выход 0.0451 г (66%).

Найдено, %: C 66.60; H 6.00; N 8.30.

Для $C_{38}H_{42}N_4O_4Zn$

вычислено, %: C 66.71; H 6.18; N 8.19.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2958 ср, 2869 сл, 1591 с, 1558 с, 1495 ср, 1481 о.с., 1404 о.с., 1390 с, 1360 с, 1311 ср, 1216 с, 1172 ср, 1125 сл, 1083 с, 1030 ср, 1003 сл, 966 сл, 893 с, 839 с, 824 о.с., 809 с, 793 с, 732 о.с., 711 ср, 696 о.с., 647 ср, 667 сл, 613 с, 538 сл, 466 с, 435 с, 418 о.с.

РСА монокристалла комплекса $I \cdot 2C_7H_8$ выполнен на дифрактометре Bruker APEX II (CCD-детектор, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [47]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [48]. Структура расшифрована прямым и Фурье методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/6 [49]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для комплекса $I \cdot 2C_7H_8$: $C_{38}H_{42}N_4O_4Zn$, $M = 684.12$, размер кристалла $0.40 \times 0.30 \times 0.25$ мм, бесцветные параллелепипеды, $T = 296(2)$ К, моноклинная сингония с пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.1112(13)$, $b = 11.9092(12)$, $c = 14.0018(15) \text{ \AA}$, $\beta = 112.184(2)^\circ$, $V = 1870.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.215 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.699 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 2.32^\circ - 26.37^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$; измерено отражений 13579, количество независимых отражений 3819, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 2804, $R_{int} = 0.0371$, $T_{min}/T_{max} = 0.740/0.832$, $GOOF = 1.442$, $R_1 = 0.0805$, $wR_2 = 0.1622$ (для всех данных), $R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.1524$ (при $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.489/0.366 e \text{ \AA}^{-3}$.

Дополнительные кристаллографические параметры для структуры $I \cdot 2C_7H_8$, депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1912821; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Квантовохимические расчеты выполняли по программе Gaussian 09 [50] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием

функционала V3LYP [51], хорошо воспроизводящего характеристики координационных соединений металлов [45, 52–55], и базисного набора Def2SVP. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводили путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Механизм димеризации комплекса исследовали посредством поиска всех стационарных точек на реакционном пути. Локализацию переходных состояний выполняли с использованием стандартной процедуры программы Gaussian (Opt = TS, calcfc). Принадлежность найденных переходных состояний обсуждаемому механизму устанавливали посредством градиентного спуска по положительному и отрицательному направлению переходного вектора, который имеет мнимое собственное значение (мнимая частота). Графические изображения молекулярных структур получали по программе ChemCraft [56], в качестве входных параметров для которой использовали соответствующие декартовы координаты атомов, полученные в квантовохимических расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием координационного полимера цинка(II) $[Zn(Piv)_2]_n$ со стехиометрическим количеством (1 : 1) бидентатного хелатирующего N-донорного лиганда, пиазино[2,3-f][1,10]фенантролина, получено координационное соединение $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]$. Комплекс выделен из смеси ацетонитрил–толуол (1 : 1) в виде пригодных для РСА монокристаллов.

По данным РСА, соединение кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$ в виде сольвата с двумя молекулами толуола. Ось второго порядка проходит через атом Zn(1) и между атомами углерода связей C(6)–C(6A), C(11)–C(11A) и C(12)–C(12A) координированной молекулы Pyzphen (рис. 1a). Основные длины связей и углы комплекса $I \cdot 2C_7H_8$ приведены в табл. 1. Координационный полиэдр ZnN_2O_4 , образованный двумя атомами N хелатирующей молекулы Pyzphen и четырьмя атомами O хелатно связанных карбоксилатных групп, в соответствии с расчетами с помощью программы SHAPE 2.1, соответствует искаженной тригональной призме (D_{3h} , $S_Q(P) = 6.174$) [57]. Между ароматическим фрагментом C(6)C(7)C(11)C(11A)C(7A)C(6A) молекулы Pyzphen и сольватными молекулами толуола наблюдается образование π -стекинг-взаимодействий (расстояние между центроидами колец – 3.66 Å, кратчайшее расстояние, C(6)...C(1S) – 3.434(7) Å, угол между плоскостями колец – 12.4(6)°) (рис. 1a). Межмолекулярные C–H...O связи между атомами H молекулы Pyzphen и атомами O карбоксилатных групп соседних молекул

комплекса (каждая молекула комплекса образует восемь C–H...O связей с четырьмя соседними молекулами) приводят к формированию супрамолекулярной сетки в плоскости bc (рис. 1б, табл. 1).

В отличие от ранее описанных нами аддуктов пивалата цинка с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и его замещенными аналогами, а также 2,2':6',2''-терпиридином [45], молекулы комплекса $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]$ в кристалле изолированы. Образование π -стекинг-взаимодействий между координированными молекулами Pyzphen, приводящие к формированию супрамолекулярной стопочной структуры, ранее наблюдалось для гетерометаллического молекулярного комплекса $[Zn_2Tb(OH)(Piv)_4(NO_3)_2(Pyzphen)_2] \cdot MeCN$ [58]. По-видимому, π -стекинг-взаимодействия Pyzphen соседних молекул $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]$ заблокированы взаимодействиями с сольватными молекулами толуола.

Ранее было показано, что для ионов кадмия наблюдается формирование биядерных комплексов с 2,2'-бипиридином и батофенантролином, в то время как ионы цинка формируют в аналогичных условиях моноядерные соединения, что коррелирует с проведенными квантовомеханическими расчетами [45]. Расчеты методом DFT показали, что образование биядерных комплексов кадмия происходит безбарьерно и сопровождается выигрышем в энергии в размере 14.1 ккал/моль. Вероятное появление возможного интермедиата на пути ассоциации комплексов цинка и, как следствие, переходного состояния указывает на то, что процесс димеризации мономерных структур с ионами цинка(II) должен сопровождаться преодолением энергетических затрат, что объясняет отсутствие стабильных биядерных комплексов в случае производных цинка в исследованной серии соединений [45]. В развитие этих исследований мы провели аналогичные квантовомеханические расчеты комплекса $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]$ и его гипотетического димера $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]_2$, формального аналога известного комплекса $[Zn(OAc)_2(Phen)]_2$ (Phen = 1,10-фенантролин) [59].

Проведенные расчеты (табл. 2) показали, что энергия стабилизации димера $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]_2$ по отношению к распаду на два мономера составляет 15.9 ккал/моль. Это значение сопоставимо с полученным для известных расчетных данных для близких аналогов с ионом кадмия(II) (14.1 ккал/моль) и формально свидетельствует о его термодинамической устойчивости. Однако такой результат резко отличается от структурных характеристик молекулы с ионами цинка(II). Можно предположить, что неспособность комплекса цинка $[Zn(Piv)_2(Pyzphen)]$ формировать димер определяется механизмом его образования и кристаллизации.

С целью подтверждения этой гипотезы использован подход, заключающийся в изучении поверхности потенциальной энергии в области

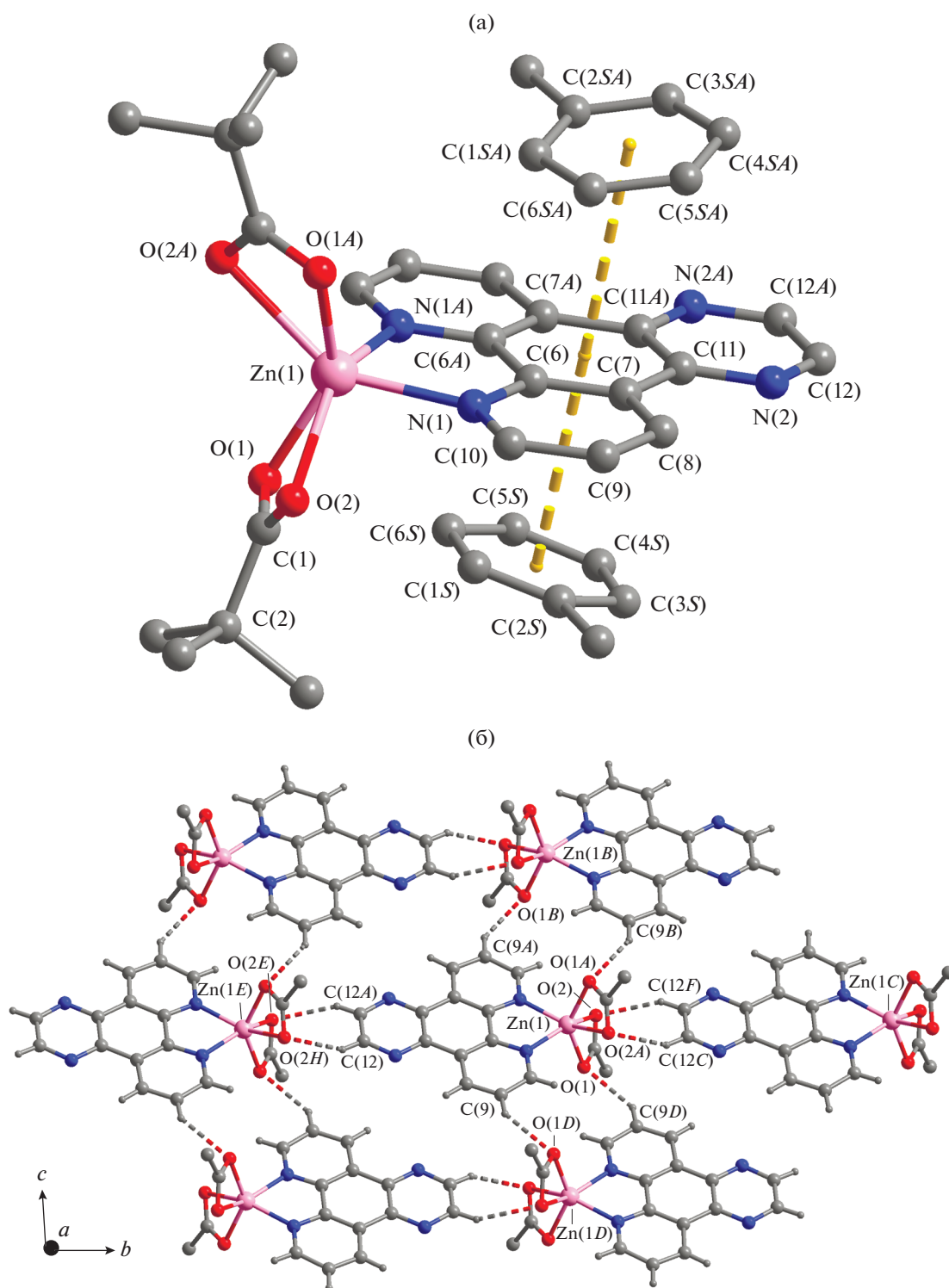


Рис. 1. (а) Молекулярная структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (атомы водорода не показаны, пунктиром показаны взаимодействия между центроидами ароматических колец); (б) фрагмент его кристаллической упаковки (метильные группы и сольватные молекулы не показаны). *A*: $1 - x, y, 1/2 - z$; *B*: $x, 1 - y, 1/2 + z$; *C*: $x, 1 + y, z$; *D*: $1 - x, 1 - y, -z$; *E*: $x, -1 + y, z$; *F*: $1 - x, 1 + y, 1/2 - z$; *H*: $1 - x, -1 + y, 1/2 + z$.

Таблица 1. Основные длины связей, углы и межмолекулярные контакты для $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8^*$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Zn(1)–N(1)	2.118(2)	O(1)Zn(1)O(1A)	139.72(17)
Zn(1)–O(1)	2.012(2)	O(1)Zn(1)N(1A)	111.95(10)
Zn(1)–O(2)	2.377(3)	O(1)Zn(1)N(1)	99.27(11)
O(1)–C(1)	1.250(4)	O(1A)Zn(1)N(1A)	99.27(11)
O(2)–C(1)	1.226(5)	O(1A)Zn(1)N(1)	111.95(10)
N(1)–C(10)	1.326(4)	N(1)Zn(1)N(1A)	78.07(12)
N(1)–C(6)	1.353(3)	O(1)Zn(1)O(2A)	99.22(11)
N(2)–C(12)	1.324(5)	O(1)Zn(1)O(2)	58.27(11)
N(2)–C(11)	1.357(4)	N(1)Zn(1)O(2)	147.65(11)
C(6)–C(6A) ^{#1}	1.461(5)	N(1)Zn(1)O(2A)	88.88(9)
C(11)–C(11A)	1.403(6)	O(1A)Zn(1)O(2A)	58.27(11)
C(12)–C(12A)	1.365(8)	O(1A)Zn(1)O(2)	99.22(11)
		N(1A)Zn(1)O(2)	88.88(9)
		N(1A)Zn(1)O(2A)	147.65(11)
		O(2)Zn(1)O(2A)	115.83(14)
C–H...O	C...O, Å	H...O, Å	Угол СНО, град
C(9)–H(9)...O(1D) ^{#2}	3.339(4)	2.54	144.1
C(12)–H(12)...O(2H) ^{#3}	3.440(4)	2.60	150.2

* Коды симметрии: ^{#1} $1 - x; y, 1/2 - z$; ^{#2} $1 - x, 1 - y, -z$; ^{#3} $1 - x, -1 + y, 1/2 + z$.

Таблица 2. Полная энергия (E) без и с учетом энергии нулевых колебаний (E^{ZPE}), относительная энергия (ΔE) без и с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE^{ZPE}), рассчитанные методом DFT B3LYP/Def2SVP

Структура	E , ат. ед.	ΔE , ккал/моль	E^{ZPE} , ат. ед.	ΔE^{ZPE} , ккал/моль
$[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$	–3228.455033		–3227.986915	
$2[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$	–6456.910066	15.6	–6456.973829	15.9
$[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$	–6456.934938	0.0	–6455.999169	0.0
A	–6456.921600	8.4	–6455.985522	8.6
B	–6456.928902	3.8	–6455.992884	3.9
TS1	–6456.916950	11.3	–6455.980872	11.5
TS2	–6456.921344	8.5	–6455.985365	8.7

диссоциации димера. Для этого выполнено сканирование ППЭ комплекса $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$ посредством монотонного увеличения расстояния М–М (приращение составляло 0.1 Å) с оптимизацией остальных параметров реакционной системы. Как показали расчеты (табл. 2, рис. 2), увеличение расстояния Zn...Zn сопровождается разрывом одного из пивалатных мостиков и образованием ин-

термедиата (A), дестабилизированного относительно димера $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$ на 8.6 ккал/моль. Наличие этой структуры на реакционном пути свидетельствует о протекании димеризации через переходное состояние, предполагающее существование энергетического барьера. Дальнейшее увеличение расстояния Zn...Zn приводит к слабосвязанному димеру (B), который диссоции-

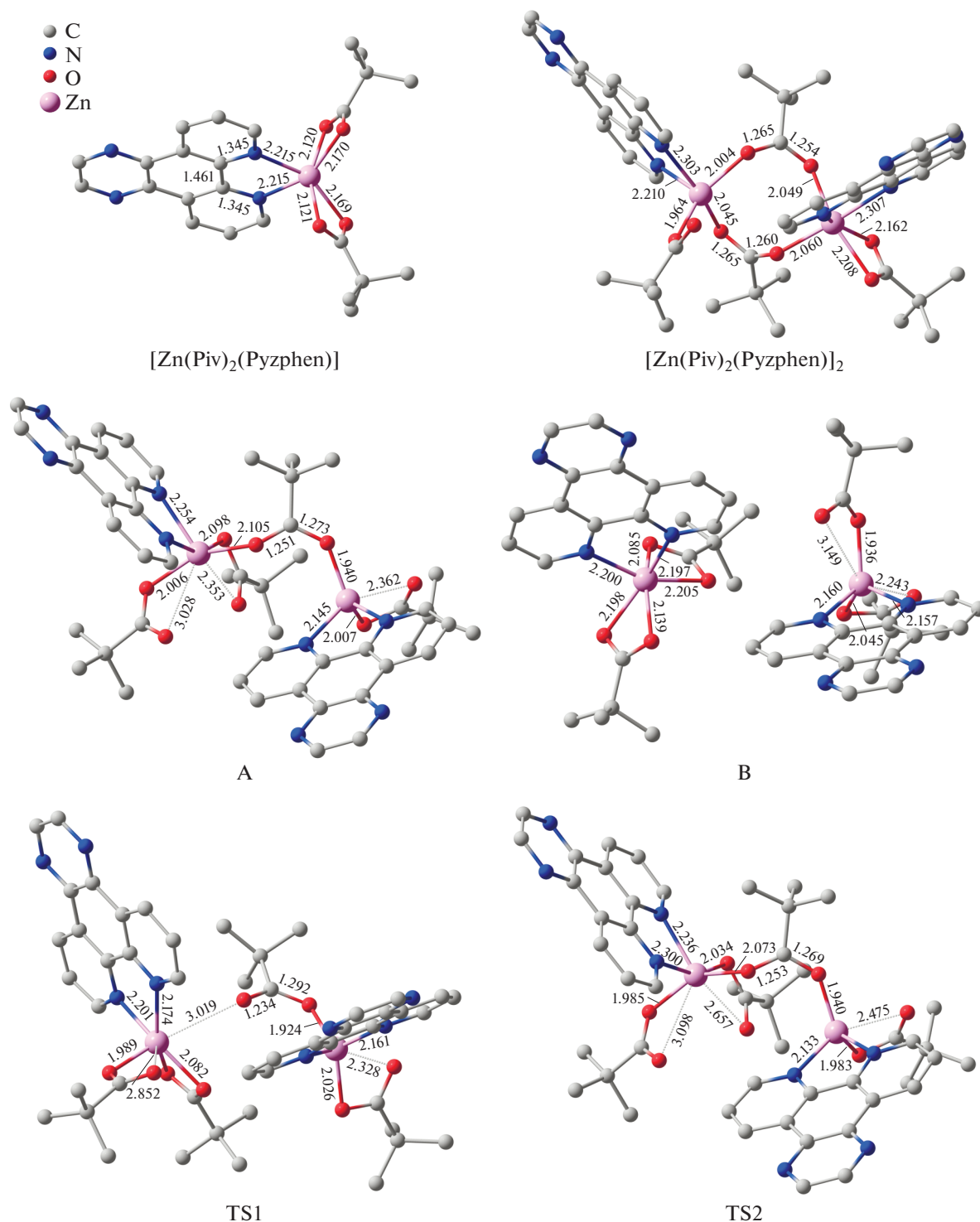


Рис. 2. Оптимизированные геометрии структур, полученных при сканировании ППЭ согласно расчетам методом DFT B3LYP/Def2SVP. Атомы водорода не показаны, длины связей даны в Å.

рует на два моноядерных комплекса [Zn(Piv)₂(Pyzphen)].

С целью изучения механизма димеризации мономеров [Zn(Piv)₂(Pyzphen)] выполнен поиск переходных состояний между найденными в ре-

зультате сканирования ППЭ минимумами. Согласно расчетам, две молекулы [Zn(Piv)₂(Pyzphen)] безбарьерно формируют слабосвязанный комплекс (В). Дальнейшее сближение мономеров приводит к промежуточному продукту (А). Этот процесс проте-

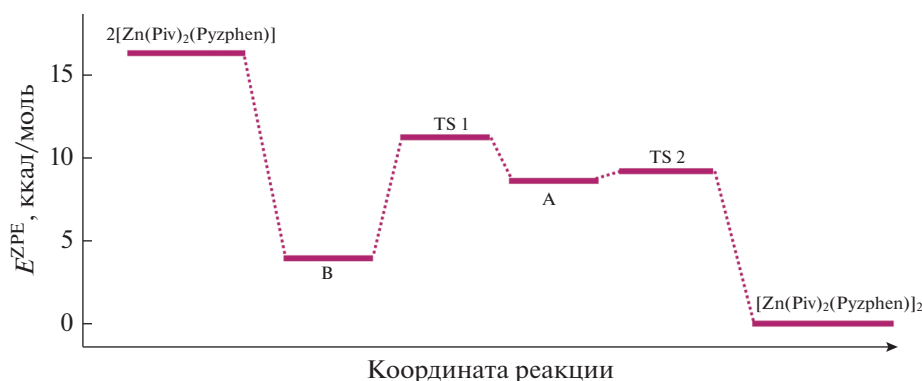


Рис. 3. Схематическое представление механизма димеризации двух комплексов $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$ согласно расчетам методом DFT B3LYP/Def2SVP.

кает через переходное состояние (**TS1**) с преодолением барьера в 7.6 ккал/моль. Второе переходное состояние (**TS2**) характеризуется близкими с интермедиатом (**A**) геометрическими и энергетическими параметрами (табл. 2). Градиентный спуск по переходному вектору из структуры **TS2** переводит реакцию в димер $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$. Наличие на пути изучаемой реакции двух переходных состояний, по-видимому, является причиной отсутствия фиксации димера цинка в эксперименте. Схематическое изображение энергетического профиля реакции димеризации $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$ представлено на рис. 3. Полученные результаты квантовохимических расчетов позволяют объяснить стабилизацию комплекса $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$ в виде мономера.

Для *Pyzphen* и комплекса на его основе были изучены фотолюминесцентные свойства. Спектр возбуждения лиганда *Pyzphen* при $\lambda_{\text{эм}} = 550$ нм имеет полосы 286, 360 и 399 нм (с плечом при 425 нм) (рис. 4). В спектре эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 550 нм. Спектр возбуждения комплекса $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ при $\lambda_{\text{эм}} = 538$ нм содержит набор полос при 236, 254, 335, 395 и 428 нм (рис. 4). Спектр эмиссии комплекса при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм состоит из широкой полосы при 538 нм с плечом при ~600 нм. В результате комплексообразование *Pyzphen* на атоме цинка(II) приводит к смещению основной полосы эмиссии лиганда в синюю область на 12 нм.

Таким образом, синтезирован и структурно охарактеризован новый пивалатный комплекс цинка(II), функционализированный хелатирующим N-донорным лигандом – пиазино[2,3-*f*][1,10]фенантролином. Методом РСА установлено, что комплекс имеет мономерную структуру, координационный узел ZnN_2O_5 характеризуется искаженным тригонально-призматическим строением. Квантовохимическое моделирование реакции димеризации комплекса $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]$, приводящей к гипотетическому биядерному про-

дукту $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$ показало, что наличие двух энергетически затратных переходных состояний на пути изучаемой ассоциации молекул комплекса может быть причиной, препятствующей выделению димера $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})]_2$. Полученные результаты расчетов находятся в полном согласии с ранее опубликованными данными [45]. По результатам изучения фотолюминесцентных свойств *Pyzphen* и $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ показано, что комплексообразование хелатирующего лиганда на атоме цинка(II) приводит к смещению основной полосы эмиссии лиганда в синюю область.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК-спектроскопия, люминесценция и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания

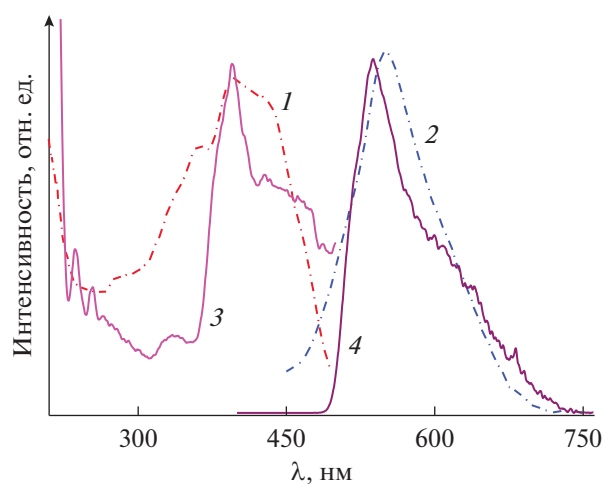


Рис. 4. Спектры возбуждения и эмиссии для *Pyzphen*: $\lambda_{\text{эм}} = 550$ нм (1), $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (2); $[\text{Zn}(\text{Piv})_2(\text{Pyzphen})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$: $\lambda_{\text{эм}} = 538$ нм (3), $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (4) для твердых образцов при комнатной температуре.

ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10537).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abu A.H., Fares H., Darawsheh M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 89. P. 67.
2. Zelenák V., Györyová K., Mlynarcík D. // Met. Based. Drugs. 2002. V. 8. P. 269.
3. Abu Ali H., Omar S.N., Darawsheh M.D., Fares H. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. P. 1110.
4. Johnson A.L., Kingsley A.J., Kociok-Köhn G. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5515.
5. Egorov E.N., Mikhalyova E.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 2141.
6. Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>
7. Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 604.
8. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
9. Ding B., Hua C., Kepert C.J., D'Alessandro D.M. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1392.
10. Fernández-Palacio F., Restrepo J., Gálvez S. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 3376.
11. Sopianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
12. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton. Trans. 2019. V. 48. P. 3676.
13. Fanna D.J., Zhang Y., Li L. et al. // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. P. 286.
14. Larionov S.V., Kokina T.E., Plyusnin V.F. et al. // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 75.
15. Mautner F.A., Berger C., Fischer R.C., Massoud S.S. // Polyhedron. 2016. V. 111. P. 86.
16. Sayapin Y.A., Nikolaevskii S.A., Makarova N.I. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52. P. 1018.
17. Adonin S.A., Sokolov M.N., Rakhmanova M.E. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 54. P. 89.
18. Adonin S.A., Rakhmanova M.E., Smolentsev A.I. et al. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 5529.
19. Varughese S. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 3499.
20. Chernyshev A.N., Morozov D., Mutanen J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 8285.
21. Sivchik V.V., Solomatina A.I., Chen Y.-T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 14057.
22. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15612.
23. Adonin S.A., Perekalin D.S., Gorokh I.D. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 62011.
24. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 5934.
25. Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 4925.
26. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Dalton. Trans. 2018. V. 47. P. 2683.
27. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 7766.
28. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 10165.
29. Adonin S.A., Udalova L.I., Abramov P.A. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 14707.
30. Kang Y.-S., Lu Y., Chen K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 262.
31. Arai T., Horigane K., Watanabe O. et al. // iScience. 2019. V. 12. P. 280.
32. Cheng M., Lobkovsky E.B., Coates G.W. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 11018.
33. Nagae H., Aoki R., Akutagawa S. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57. P. 2492.
34. Zhang R., Wang L., Xu C. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 7159.
35. Zhou H.-F., Liu B., Hou L. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 456.
36. Agarwal R.A., Gupta A.K., De D. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2010.
37. Ward M.D. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1663.
38. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Comprehensive Inorganic Chemistry II / Eds. Reedijk J., Poeppelemeier K. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 339.
39. Xu L.-J., Xu G.-T., Chen Z.-N. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273–274. P. 47.
40. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 174.
41. Mikhalyova E.A., Yakovenko A.V., Zeller M. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 3125.
42. Frisenda R., Janssen V.A.E.C., Grozema F.C. et al. // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 1099.
43. Koo J.Y., Yakiyama Y., Lee G.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 1776.
44. Sato O. // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 644.
45. Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61.
46. Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 427.
47. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
48. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
50. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09 (Revision E.01). Wallingford (CT, USA): Gaussian Inc., 2013.
51. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133.
52. Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009. V. 895. P. 138.
53. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 487. <https://doi.org/10.1134/S1070328415080060>
54. Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2812.
55. Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 273. <https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
56. Chemcraft. Version 1.7. 2013. <http://www.chemcraft-prog.com>.
57. Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 996.
58. Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Eremenko I.L. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 85.
59. Flörke U. // CSD Commun. 2016. (CCDC 752690 (ZAJNIK)).