

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Academia Scientiarum Thoruniensis



Rozprawa doktorska

Dominika Jankowska

**„Nowe związki cynku(II) i miedzi(II), ich charakterystyka
i zastosowanie do otrzymywania nowych materiałów
o właściwościach fluorescencyjnych”**

Promotor: dr hab. Magdalena Barwiolek, prof. UMK

Toruń, 2025

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania
Pani dr hab. Magdalenie Barwiolek, prof. UMK,
za wprowadzenie do świata nauki, pomoc i cierpliwość na każdym etapie naszej pracy.*

*Umożliwiła mi Pani profesor ogromny rozwój naukowy oraz pokazała, że świat
jest pełen możliwości i jest jeszcze wiele do odkrycia.*

*Dziękuję również **dr. Tadeuszowi Muziołowi** za nieocenioną pomoc, za wiarę w moje
możliwości, za cierpliwość, za poświęcony czas, za złote rady, za naukę krystalografii,
za wszystko.*

*Bardzo dziękuję także moim przyjaciółkom: Adrianie, Emili, i Oli za ogromne wsparcie
i za każdą kawę, która zawsze podnosiła mnie na duchu.*

*Słowa podziękowania należą się także moim siostram, braciom oraz rodzicom.
Bez was i waszej wiary nie zostałabym pierwszą Panią doktor w rodzinie.*

Dziękuję także mojemu narzeczonemu, dziękuję, że jesteś.

*„Uśpione głęboko w człowieku tkwią moce, które wprawiłyby go w osłupienie,
o których istnieniu nawet nie marzył; siły, które, rozbudzone i zaprzężnięte do działania,
zrewolucjonizowałyby jego życie.”*

Orison Swett Marden

Streszczenie

W ramach niniejszej pracy, skupiono się na syntezie, charakterystyce spektroskopowej oraz właściwościach optycznych: (1) wielodonorowych makrocyclicznych zasad Schiffa, (2) pochodnych benzimidazolowych modyfikowanych podstawnikami o różnych właściwościach elektronowych, a także (3) makrocyclicznych kompleksów cynku(II) i miedzi(II).

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwa ligandy makrocycliczne [2+2], dwa ligandy makrocycliczne [3+3], pięć ligandów benzimidazolowych modyfikowanych podstawnikami: -bromo, grupy: fenyłowa, -metyłowa, -*tert*-butylowa oraz naftoimidazol jak również dwa makrocycliczne kompleksy cynku(II) i dwa makrocycliczne kompleksy miedzi(II). Przeprowadzono charakterystykę spektroskopową i badania właściwości otrzymanych związków w roztworze i w ciele stałym za pomocą metod: NMR, IR, UV-Vis, analizy elementarnej, analizy termicznej, rentgenowskiej analizy strukturalnej, a oddziaływania międzycząsteczkowe określono poprzez analizę powierzchni Hirshfelda. Ponadto wykonano obliczenia DFT właściwości strukturalnych i optycznych związków.

W celu uzyskania cienkich materiałów zastosowano metodę powlekania wirowego na mokro (spin coating) i termicznego osadzania z fazy gazowej, zoptymalizowano również parametry nanoszenia związków. Materiały scharakteryzowano wykorzystując metody mikroskopowe tj. SEM/EDX, AFM oraz TEM. Przeprowadzono badania właściwości optycznych cienkich filmów.

Określono także właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków w roztworze i ciele stałym w celu kwalifikacji materiałów, jako prekursorów diod OLED. Skonstruowano trzy diody OLED, wykorzystując ligandy benzimidazolowe, które pełnią rolę warstwy emisyjnej powstałego urządzenia optycznego. Wyznaczono parametry diody tj. maksymalną długość fali emisji elektroluminescencji, napięcie początkowe, maksymalną jasność, wydajność prądową oraz grubość warstwy aktywnej. Potwierdzono wysokie parametry świecenia, co skutkuje możliwością zastosowania ich w przemyśle.

Summary

In this work, I focus on the synthesis, spectroscopic characterization, and optical properties of: (1) multidonor macrocyclic Schiff bases, (2) benzimidazole derivatives modified with substituents of different electronic properties, and (3) macrocyclic zinc(II) and copper(II) complexes. As a result of the conducted studies, two macrocyclic ligands [2+2], two macrocyclic ligands [3+3], five benzimidazole ligands modified with substituents: -bromo, -phenyl, -methyl, -*tert*-butyl group and naphthoimidazole as well as two macrocyclic zinc(II) complexes and two macrocyclic copper(II) complexes were obtained. Spectroscopic characterization of the obtained compounds was carried out in solution and the solid state using the following methods: NMR, IR, UV-Vis, elemental analysis, thermal analysis, X-ray structural analysis, and intermolecular interactions were determined by Hirshfeld surface analysis. In addition, DFT calculations of the structural and optical properties of the compounds were performed.

The wet spin coating and thermal vapour deposition methods were used to obtain thin materials, and the deposition parameters were optimised. The materials were characterized using microscopic methods: SEM/EDX, AFM, and TEM. Optical properties of thin films were studied.

The fluorescent properties of the obtained compounds in solution and the solid state were also determined to qualify the materials as OLED precursors. Five OLEDs were constructed using benzimidazole ligands, which act as the emission layer of the resulting optical device. The diode parameters were determined, i.e., the maximum wavelength of electroluminescence emission, initial voltage, maximum brightness, current efficiency, and active layer thickness. High lighting parameters were confirmed, which results in the possibility of their use in industry.

Spis treści

1. Wprowadzenie	10
1.1 Fluorescencja	11
1.1.1 Związki wykazujące właściwości fluorescencyjne	12
1.1.2 Makrocycliczne zasady Schiffa	14
1.1.3 Ligandy benzimidazolowe	16
1.1.4 Makrocycliczne kompleksy Zn(II) i Cu(II)	18
1.2 Zastosowanie związków o właściwościach fluorescencyjnych w urządzeniach optycznych	22
1.2.1 OLED (Organiczne diody elektroluminescencyjne)	22
1.2.2 Sondy fluorescencyjne	26
2. Cele pracy badawczej	27
3. Część eksperymentalna	30
4. Wyniki oraz dyskusja	32
4.1 Synteza, analiza strukturalna i spektroskopowa otrzymanych związków	32
4.1.1 Synteza – makrocyclicznych zasad Schiffa oraz ligandów benzimidazolowych	32
4.1.2 Synteza makrocyclicznych kompleksów Zn(II) oraz Cu(II)	34
4.1.3 Rentgenowska analiza strukturalna	35
4.1.4 Właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków w roztworze i w ciele stałym	39
4.2 Cienkie filmy otrzymane metodą „SC” oraz „TVD”	51
4.3 Zastosowanie otrzymanych związków w diodach OLED	56
4.4 Właściwości sensoryczne – selektywna wrażliwość na wybrane jony metali ...	59
5. Uwagi końcowe i wnioski	60
6. Najważniejsze osiągnięcia	71
7. Perspektywy – rozwój badań	72
7.1 Modyfikacja związków w celu otrzymania wydajnych diod elektroluminescencyjnych	72
7.1.1 Ligandy makrocycliczne modyfikowane podstawnikami o różnych właściwościach elektronowych mające zastosowanie w diodach OLED	72
7.1.2 Kompleksy cynku(II) i miedzi(II) z makrocyclicznymi zasadami Schiffa ..	75
8. Bibliografia	79

Wykaz skrótów

AFM (ang. Atomic Force Microscope) Mikroskopia Sił Atomowych

CHEF (ang. Chelation Enhanced Fluorescence) Fluorescencja Wzmocniona Chelatacją

CIE (ang. Commission Internationale de l'Eclairage) Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa

DFT (ang. Density Functional Theory) Teoria Funkcjonału Gęstości

EDX (ang. Energy Dispersive X-Ray Analysis) Analiza rentgenowska z dyspersją energii

EML (ang. Emitting Layer) Warstwa emisyjna

ESIPT (ang. Excited State Intramolecular Proton Transfer) Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym

FTIR (ang. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

HOMO (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) Najwyższy obsadzony orbital molekularny

IAPS (ang. Institute of Atomic Physics and Spectroscopy) Instytut Fizyki Atomowej i Spektroskopii

ICT (ang. Intramolecular Charge Transfer) Wewnętrzny transfer ładunku

ILCT (ang. Inter Ligand Charge Transfer) Wewnętrzny transfer ładunku

ITO (ang. Indium tin oxide) tlenek indowocynowy

LUMO (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Najniższy nieobsadzony orbital molekularny

MLCT (ang. Metal-Ligand Charge Transfer) Transfer ładunku pomiędzy metalem i ligandem

NMR (ang. Nuclear Magnetic Resonance) Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

OLED (ang. Organic Light-Emitting Diode) Organiczna Dioda Elektroluminescencyjna

PEDOT:PSS poli(3,4-etylenodioksytiofen) sulfonian polistyrenu

PET (ang. photoinduced electron transfer) Fotoindukowany transfer elektronów

QE (ang. Quantum Efficiency) Wydajność kwantowa

RT(ang. Room Temperature) Temperatura pokojowa

SC (ang. Spin Coating) Metoda powlekania wirowego

SEM (ang. Scanning Electron Microscope) Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

S_0 , S_1 , S_2 – stany singletowe

TADF (ang. Thermally Activated Delayed Fluorescence) Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja

TEM (ang. Transmission Electron Microscope) Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

TVD (ang. Thermal Vapour Deposition) Termiczne Osadzanie z Fazy Gazowej

T_1 – stan trypletowy

UL (ang. University of Latvia) Uniwersytet Łotewski

UV-Vis (ang. Ultraviolet and Visible) Promieniowanie ultrafioletowe oraz widzialne

VTE (ang. Vacuum Thermal Evaporation) Naparowywanie termiczne w próżni

XAS (ang. X-ray Absorption Spectroscopy) Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego

1. Wprowadzenie

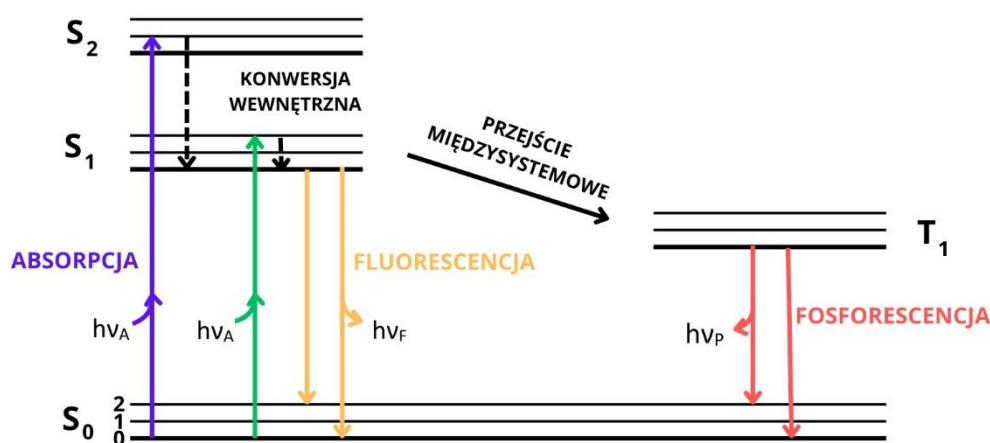
W dzisiejszych czasach, dobie płaskich kolorowych wyświetlaczy, cienkich elastycznych ekranów urządzenia elektroluminescencyjne nabierają nowego, coraz to większego znaczenia. Naukowcy wciąż poszukują idealnego materiału charakteryzującego się regulowanym widmem emisji, efektywnym wykorzystaniem energii, wysoką jasnością i stabilnością termiczną.

Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) mają kluczowe znaczenie w przemyśle optoelektronicznym. Materiały te posiadają unikalne cechy tj. ultralekką wagę, ultracienki kształt, szeroki kąt widzenia, szybki czas reakcji, wysoką jasność, szeroką gamę kolorów, a co więcej są nisko kosztowe oraz przyjazne dla środowiska. Współcześni badacze nadal dążą do poprawy parametrów świecenia oraz parametrów technicznych diod poprzez optymalizację architektury urządzenia.¹ Wydajność i żywotność diody determinuje warstwa emisyjna (EML), dlatego też skupiono się na jej modyfikacji.^{2,3,4,5} Obecnie, jako (EML) stosuje się związki chemiczne posiadające właściwości luminescencyjne, zaliczają się do nich zarówno związki organiczne,⁶ nieorganiczne⁷ jak i metaloorganiczne.⁸ Zasadniczą rolę w urządzeniach elektroluminescencyjnych pełnią zasady Schiffa, jak również związki kompleksowe tych ligandów z metalami przejściowymi oraz jonami metali z grupy lantanowców.^{9,10} Kompleksy te posiadają znaczący potencjał aplikacyjny jako materiały luminescencyjne i magnetyczne.¹¹ Kolejną grupą związków wykazujących istotne cechy strukturalne oraz optyczne, mających zastosowanie jako warstwa emisyjna w OLED są pochodne benzimidazolu.^{12,13,14}

Modyfikacja diody związana jest również z odpowiednim doбором metody nanoszenia cienkich warstw materiału tworzącego (EML). Powszechną i szeroko stosowaną metodą nanoszenia jest metoda powlekania wirowego na mokro (spin coating). Metoda ta wzbudza szczególne zainteresowanie ze względu na swoje zalety: łatwość wykonania, możliwość kontroli parametrów fizycznych cienkiej warstwy (grubości, wagi oraz jednorodności).¹⁵

1.1 Fluorescencja

Uproszczony diagram Aleksandra Jabłońskiego przedstawia zjawisko fotoluminescencji [Rys. 1]. Odpowiednie oznaczenia: S_0 , S_1 i S_2 przedstawiają elektronowe stany singletowe, T_1 stan trypletowy, przejścia między nimi symbolizują pionowe linie. Fluorofory mogą występować na każdym z wielu poziomów energii wibracyjnej.



Rys. 1 Uproszczony diagram Jabłońskiego.

W wyniku absorpcji promieniowania elektrony fluorofora są wzbudzane ze stanu S_0 (podstawowego) na wyższy poziom singletowy. Możliwa jest też relaksacja cząsteczek w fazie skondensowanej do stanu singletowego S_1 , proces ten nazywany jest konwersją wewnętrzną (10^{-12} s). Cząsteczka fluorofora w stanie wzbudzonym ulega relaksacji na kilka sposobów:

- 1) Powrót ze stanu wibracyjnego o najniższej energii o zrównoważonej temperaturze (S_1) bezpośrednio na wyższy poziom wzbudzony stanu podstawowego (S_0). W wyniku tego procesu, stan S_0 osiąga równowagę termiczną, towarzyszy temu emisja kwantów promieniowania elektromagnetycznego (fotonów). Przejście jest spinowo dozwolone i zachodzi stosunkowo szybko (czas zaniku 10^{-8} s). Zjawisko to nazywane jest **fluorescencją**.
- 2) Kolejnym zjawiskiem w wyniku którego cząsteczka ulega relaksacji pomiędzy stanami z różną multipletowością tj. poziom singletowego S_1 na poziom trypletowy T_1 jest **fosforescencja**. Ze względu na różną multipletowość stanów, elektron w stanie wzbudzonym oraz podstawowym posiada tak samo zorientowany spin. Jest to więc

przejście zabronione i w porównaniu do fluorescencji czas emisji fotonów jest o wiele dłuższy (milisekundy).

Maksimum emisji jest „lustrzanym odbiciem” maksimum pasma absorpcji, podobieństwo to jest spowodowane niewiele różniącymi się odstępami poziomów wibracyjnych w stanie podstawowym i wzbudzonym (wzbudzenie nie zmienia znacząco geometrii jądrowej cząsteczki). Z powodu relaksacji wibracyjnej następuje utrata energii w stanie wzbudzonym, co skutkuje wyższą wartością długości fali emisji fluorescencji (niższej energii) w porównaniu do absorpcji. Odległość pomiędzy maksimum emisji, a maksimum pasma absorpcji nazywane jest przesunięciem Stokesa i jest wyrażane w liczbach falowych.^{16,17}

1.1.1 Związki wykazujące właściwości fluorescencyjne

Związki chemiczne wykazujące wysoką intensywność fluorescencji posiadają określone cechy strukturalne, a także różnorodne podstawniki, które wpływają na efektywną absorpcję oraz emisję promieniowania elektromagnetycznego. Do czynników mających wpływ na parametry emisji należą:

1. Cechy strukturalne:

- Sprzężone układy wiązań podwójnych (zdelokalizowane elektrony π) oraz sztywna struktura (układ planarny).

Związki aromatyczne oraz heterocykliczne charakteryzują się obecnością elektronów zdelokalizowanych π , w wyniku czego proces wzbudzenia nie wymaga nakładu dużej ilości energii. Powoduje to wzrost stopnia sprzężenia, a w konsekwencji wzrost wydajności kwantowej. Związki te charakteryzują się sztywną strukturą, co zapobiega efektywnej utracie energii przez elektrony. Cząsteczka posiada wyższą energię niż granica konwersji wewnętrznej, w wyniku czego następuje utrata energii w postaci emitowanego fotonu. Przykładami takich związków są antracen oraz pirydyna.^{18,19}

2. Podstawniki elektronowe i ich wpływ na widmo emisji:

- Chromofory;

Chromofor to grupa funkcyjna absorbująca promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie 180-800 nm, która odpowiedzialna jest za nadawanie barwy; należą do nich m.in. ugrupowania: $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$.^{20,21} Oddziaływania wewnątrzmolekularne podstawników mają znaczący wpływ na widma elektronowe cząsteczki.

- Efekt ciężkiego atomu;

Duże prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego wynikające z obecności ciężkich atomów ($-Br$, $-I$) w cząsteczce może powodować wygaszanie emisji fluorescencji. Jednak poprzez dominację zachodzących procesów i wysoką wydajność kwantową fluorescencji podstawniki te finalnie mogą mieć jedynie niewielki wpływ na emisję.

- Podstawniki elektrodonorowe;

Do podstawników elektrodonorowych należą: $-OH$, $-OR$, $-NH_2$. Obecność tych grup w cząsteczce skutkuje wzrostem współczynnika absorpcji molowej oraz przesunięciem położenia maksimum pasma absorpcji i emisji.

- Podstawniki dezaktywujące;

Do podstawników dezaktywujących należą grupy karbonylowe i nitrowe. Ze względu na nisko położony stan wzbudzony $n-\pi^*$, związki zawierające te grupy wykazują niską wydajność kwantową fluorescencji.

3. Wpływ rozpuszczalnika:

- Polarność i lepkość rozpuszczalnika.

Zasadniczy wpływ na widmo emisji ma polarność oraz zdolność rozpuszczalnika do tworzenia wiązań wodorowych z fluoroforem. W miarę wzrostu tych efektów następuje inwersja stanów $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$, co wynika ze stabilizacji stanu wzbudzonego cząsteczki. Dodatkowo po wzbudzeniu, dipole rozpuszczalnika zmieniają orientację lub ulegają relaksacji wokół stanu wzbudzonego. W rezultacie następuje wzrost intensywności fluorescencji oraz przesunięcie batochromowe.^{16,17}

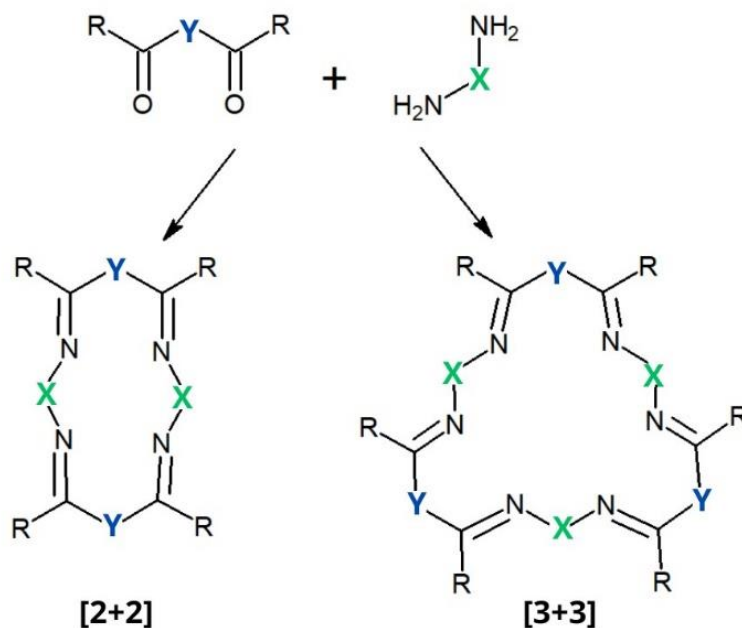
Na widmo emisji ma wpływ szereg różnych efektów. Do najważniejszych zalicza się:

- budowa fluoroforu, obecne w nim grupy elektronowe oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika generując procesy wewnątrzcząsteczkowe tj. ICT – wewnętrzny transfer ładunku oraz ESIPT – wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym;
- polarność rozpuszczalnika;
- zmiany konformacyjne cząsteczki.

Wiele efektów może występować jednocześnie, dlatego też, często trudno jest określić, który z nich jest dominujący i ma największy wpływ na zmianę intensywności pasma emisji.^{16,17}

1.1.2 Makrocykliczne zasady Schiffa

Makrocykliczne zasady Schiffa to związki chemiczne o budowie cyklicznej posiadające w swojej strukturze wiązanie azometinowe $-C=N-$. Związki te znajdują wiele zastosowań m.in. w chemii supramolekularnej,^{22,23} biologii,^{24,25} chemii materiałów,²⁶ katalizie²⁷ oraz optyce.²⁸ Co więcej, ze względu na fakt, iż makrocykliczne ligandy posiadają strukturę planarną i dużą delokalizację elektronową, mogą być wykorzystywane, w urządzeniach elektroluminescencyjnych jako warstwy emisyjne.^{29,30}



Rys. 2 Wybrane, potencjalne produkty reakcji kondensacji diamin z dialdehydami - układy makrocykliczne typu [2+2] oraz [3+3].

Proces makrocyklizacji zapewnia różnorodność strukturalną otrzymywanych ligandów. Produktami reakcji mogą być ligandy typu [2+2], [3+3],...[n+m], gdzie indeksy n oraz m oznaczają odpowiednio liczbę poszczególnych diamin i dialdehydów włączonych do makrocyklu. **[Rys. 2]** Obecność oraz ułożenie atomów donorowych, tj. –O, –N, –S w sposób zorganizowany, a tym samym konstrukcja supramolekularna zapewniają wystarczającą przestrzeń w sferze koordynacyjnej, tworząc efekt „rusztowania”. Te odpowiednie warunki, wielkość, symetria oraz elastyczność ligandów przyczyniają się do możliwości kompleksowania różnego typu jonów metali, co prowadzi do powstania -mono, -di oraz polijądrowych związków koordynacyjnych.^{31,32,33} Wnęka wytworzona w wyniku makrocyklizacji musi mieć odpowiednią wielkość w celu dopasowania do niej rozmiaru jonu centralnego metalu, co gwarantuje powodzenie syntezy oraz stabilizację kompleksu.

Makrocykliczne, wielodonorowe ligandy odgrywają kluczowe znaczenie w chemii koordynacyjnej. Mają wpływ na właściwości strukturalne, magnetyczne i optyczne otrzymanych połączeń.³⁴

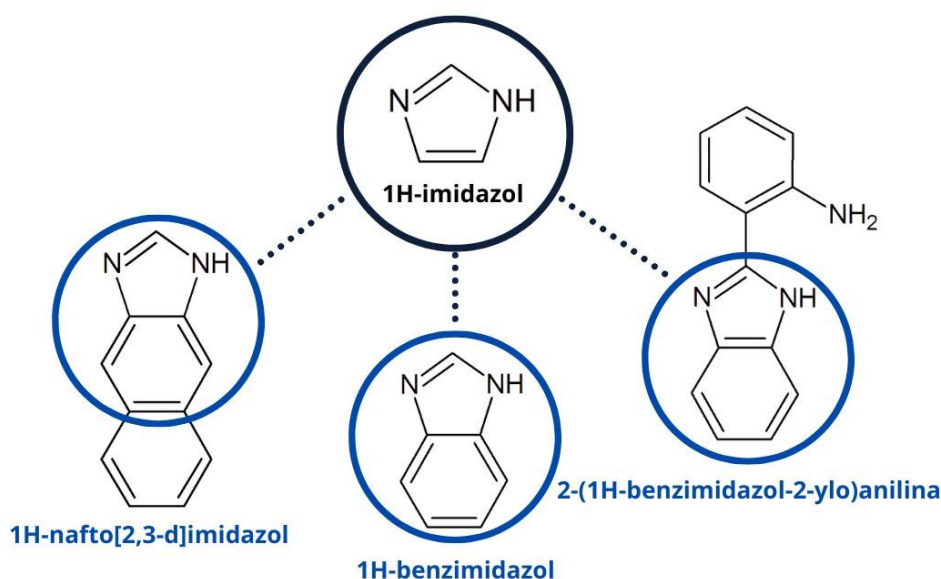
Związki te można sfunkcjonalizować, poprzez modyfikację struktur substratów: diamin lub dialdehydów, wprowadzając do układu podstawniki o różnej wielkości, efektach

sterycznych bądź elektronowych. W ten sposób uzyskuje się różnorodne supramolekularne struktury o zaplanowanych właściwościach strukturalnych oraz fotofizycznych.

Istotną grupę związków makrocyklicznych stanowią połączenia chiralne, które są stosowane zarówno w chemii supramolekularnej jak i katalizie.^{35,36,37} Pełnią one rolę chiralnych bloków budulcowych o właściwościach luminescencyjnych mających zastosowanie w selektywnej analizie jonów metali.^{38,39,40} Dzięki specyficznej konformacji stereogenicznej diamin zostaje zachowana stabilność konformacyjna oraz kształt chiralnych makrocykli. Specyficzna architektura makrocykli oraz budowa supramolekularna zapewniają wystarczającą przestrzeń do tworzenia kompleksów polijądrowych.^{41,42}

1.1.3 Ligandy benzimidazolowe

Benzimidazole to klasa heterocyklicznych, aromatycznych związków organicznych zbudowanych z pierścienia benzenowego skondensowanego z pierścieniem imidazolowym [Rys. 3]

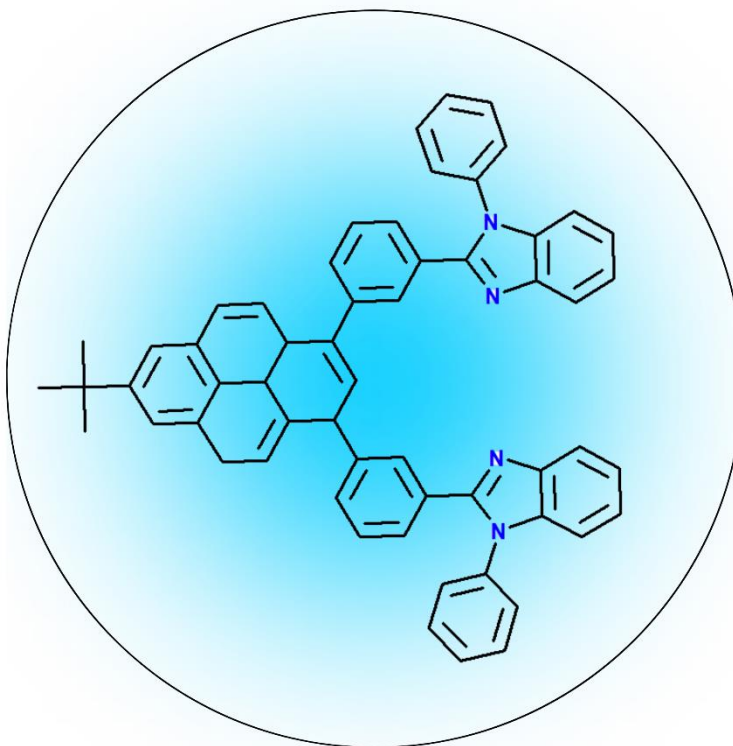


Rys. 3 Pochodne 1H-imidazolu: 1H-benzimidazol, 1H-nafto[2,3-d]imidazol, 2-(1H-benzimidazol-2-yl)anilina.

Ta nietypowa struktura umożliwia zastosowanie tych połączeń m.in. jako materiałów elektroluminescencyjnych. W wyniku modyfikacji struktury związku poprzez wprowadzenie podstawników o różnorodnych właściwościach sterycznych lub elektronowych można w sposób kontrolowany wpływać na cechy strukturalne i optyczne

połączeń. Skutkiem tych modyfikacji jest możliwość tworzenia wysokowydajnych urządzeń elektrochemicznych, takich jak OLED-y, ogniwa słoneczne czy czujniki, jak również kontrola ich parametrów.[Rys. 4]^{43,44,45,46,47}

Ponadto pochodne benzimidazolowe mogą wykazywać intensywną emisję w wyniku procesu wewnątrzcząsteczkowego transferu protonów w stanie wzbudzonym (ESIPT). Zjawisko to związane jest z dużym przesunięciem Stokesa, dwupasmowymi widmami emisyjnymi odpowiadającymi dwóm formom struktury cząsteczkowej (dual emission) oraz ultraszybkim procesem. Konsekwencją tego jest zastosowanie fluoroforów ESIPT jako warstw emisyjnych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED)^{48,49,50,51} jak również, jako czujników sensorycznych selektywnie wrażliwych na jony metali.⁵²



Rys. 4 Pochodna benzimidazolu jako niebieski emiter OLED.⁵³

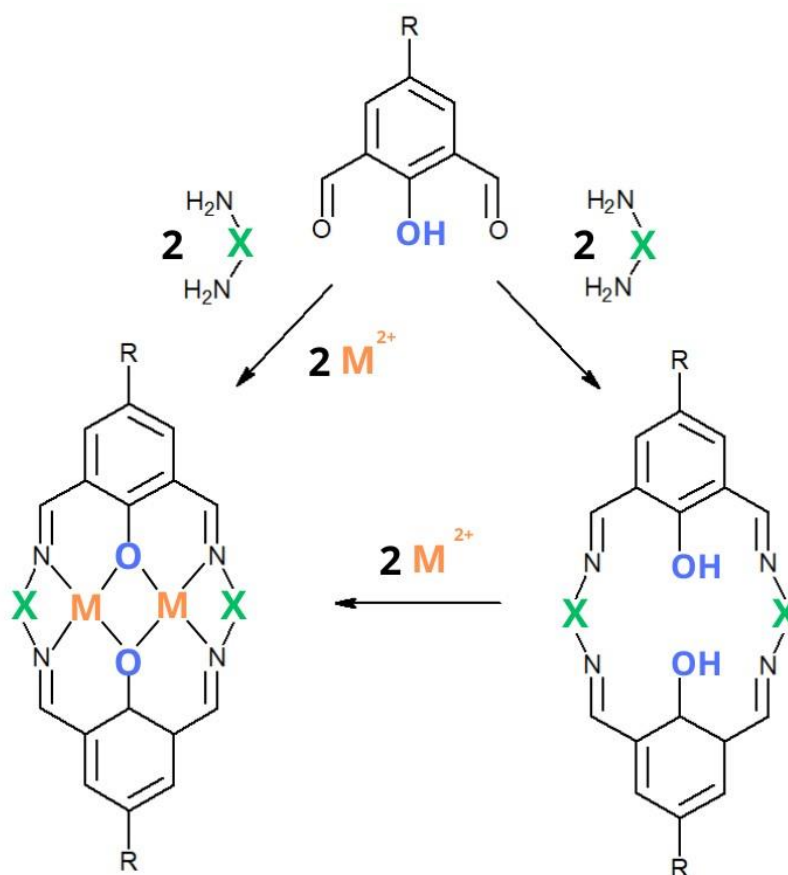
Szczególną uwagę naukowców zwróciły kompleksy jonów metali przejściowych z pochodnymi benzimidazolowymi. Przykładem są kompleksy z irydem(III), które tworzą wysoko wydajne emitery, o szerokiej gamie barw: czerwonej,⁵⁴ żółtej,⁵⁵ zielonej⁵⁶ i białej.⁵⁷ W literaturze pojawiają się również wzmianki o kompleksach benzimidazolowych z jonami boru, z których skonstruowano niebieskie emitery.^{58,59}

1.1.4 Makrocykliczne kompleksy Zn(II) i Cu(II)

1. Otrzymywanie

Struktura makrocyklicznych kompleksów jonów metali zależy głównie od rodzaju użytego liganda oraz jonów metali. Sterując doбором ligandów i jonów metali modyfikujemy właściwości spektroskopowe związków. Związki na bazie 2,6-dimetylo-4-R-fenolu oraz X-aminy stanowią dobrą bazę do syntezy mono-, di- lub polijądrowych kompleksów. Posiadając w swojej strukturze dwie mostkujące grupy fenolowe połączenia te są zdolne do tworzenia wielojądrowych kompleksów.

Na **Rys.5** schematycznie zaprezentowano dwa sposoby otrzymywania homodijądrowych kompleksów. **1)** Bezpośrednia synteza wyizolowanego makrocyklicznego liganda (w wyniku kondensacji diaminy i dialdehydu) z jonem metalu, **2)** Synteza templatowa (one pot), z pominięciem pośredniego etapu izolowania liganda - otrzymuje się bezpośrednio zaprojektowane kompleksy.^{60,61}



Rys. 5 Schemat otrzymywania makrocyklicznych homodijądrowych kompleksów jonów metali.

2. Makrocykliczne kompleksy Zn(II) – właściwości i zastosowanie

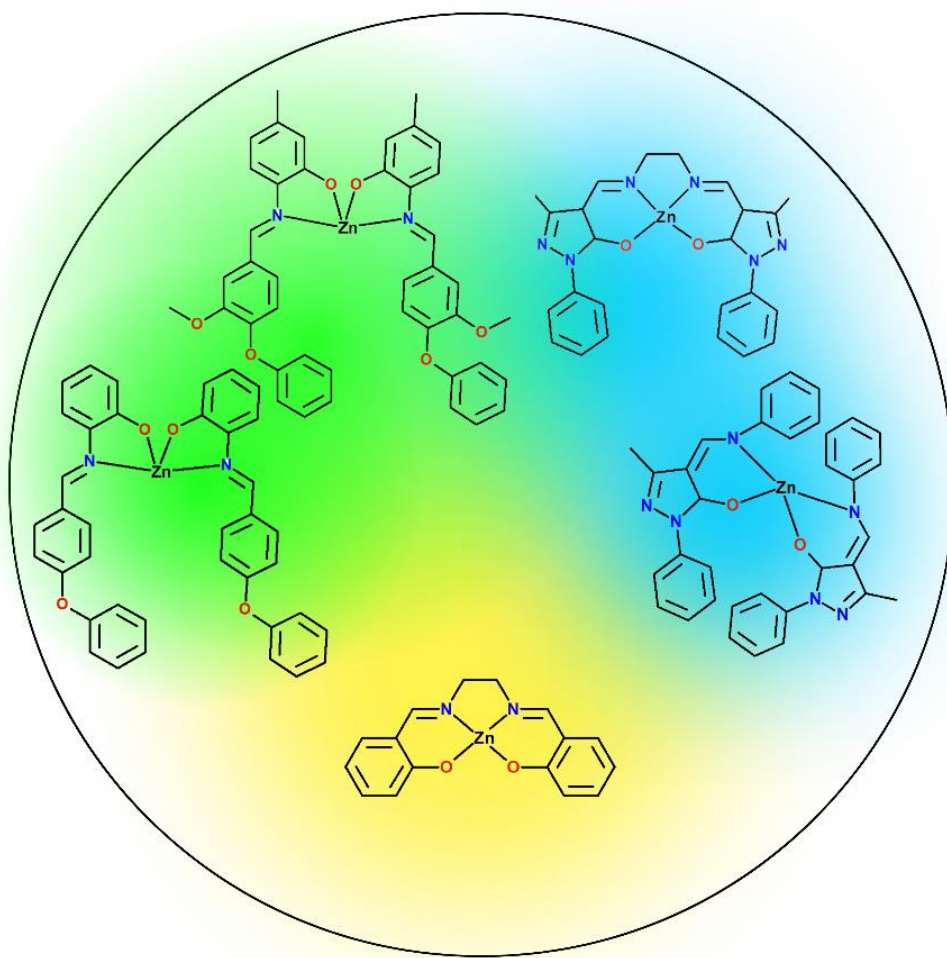
Makrocykliczne kompleksy cynku(II) z zasadami Schiffa ze względu na zróżnicowaną strukturę, topologię sieci, właściwości optyczne⁶², katalityczne^{63,64} oraz biologiczne od lat przyciągają znaczną i rosnącą uwagę⁶⁵, wpływają na rozwój chemii supramolekularnej oraz materiałowej.⁶⁶

Jon cynku(II) o konfiguracji d^{10} , tworzy połączenia o zmiennych liczbach koordynacyjnych (od 4 do 6). Struktura związku kompleksowego zależy od liczby i charakteru atomów donorowych. W przypadku układów makrocyklicznych typu N_4O_2 , zawierających cztery atomy donorowe azotu i dwa atomy donorowe tlenu definiujące dwa miejsca wiązania, otrzymuje się dijądrowe homometaliczne kompleksy o budowie piramidy tetragonalnej lub bipiramidy trygonalnej.^{67,68,69} **[Rys.5]** Związki makrocykliczne typu N_6O_2 posiadają struktury o silnie zniekształconych geometriach oktaedrycznych.⁷⁰

Reakcja kondensacji jest odwracalna, co skutkuje możliwością tworzenia obszernej biblioteki mono- i wielojądrowych kompleksów cynku(II).^{71,72}

Koordynacja jonu cynku(II) z ligandami poprzez atomy donorowe zwiększa sztywność struktury molekularnej związku oraz wpływa na zmniejszenie ilości energii, która może być tracona na skutek bezpromienistych drgań termicznych. Ze względu na właściwości fotofizyczne, w wyniku koordynacji ligandów z jonami metali kompleksy posiadają zdolność do wzmacniania, przesuwania bądź wygaszania emisji luminescencji.⁷³ Luminescencja kompleksów Zn(II) może być także inicjowana przez przejścia wewnątrzligandowe, co jest konsekwencją stabilnego stopnia utlenienia jonu cynku.⁷⁴

Cechą charakterystyczną kompleksów cynku(II) z zasadami Schiffa jest również wysoka stabilność termiczna i stabilność na powietrzu oraz właściwości luminescencyjne (w roztworze oraz ciele stałym), co pozwala na zastosowanie ich w urządzeniach elektroluminescencyjnych (OLED).^{75,76} Otrzymano niebieskie oraz zielone emitery, używając, jako warstwy emisyjnej kompleksów cynku(II) z zasadami Schiffa. Na **Rys. 6** przedstawiono: zielone emitery dla pochodnej 2-aminofenolu⁷⁷, niebieskie emitery dla pochodnej 1-fenylo-3-metylo-4-formylo-pirazolonu^{78,79} oraz żółty emiter dla pochodnej salicylaldehydu.⁸⁰ Diody charakteryzowały wysokie parametry świecenia.



Rys. 6 Kompleksy Zn(II) z zasadami Schiffa stosowane w diodach OLED jako zielone, niebieskie oraz żółte emitery.

Ogromną zaletą związków cynku w porównaniu do soli platyny bądź irydu jest ich niski koszt, co implikuje większą dostępność oraz możliwość ich komercjalizacji.

3. Makrocycliczne kompleksy Cu(II) – właściwości i zastosowanie

Makrocycliczne kompleksy miedzi(II) z zasadami Schiffa ze względu na właściwości istotne w projektowaniu i syntezie oraz modyfikacji funkcjonalnych materiałów molekularnych cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy,⁸¹ wykazują również aktywność biologiczną.⁸²

Jon miedzi(II) o konfiguracji d^9 tworzy związki chemiczne o budowie płasko kwadratowej; spłaszczonej bądź wydłużonej bipiramidy tetragonalnej lub zdeformowanego oktaedru. Odkształcenie geometrii oktaedru wynika z występowania efektu Jahn-Tellera.⁸³ Ze względu na paramagnetyczny charakter jonów miedzi(II) homometaliczne wielojądrowe kompleksy wykazują właściwości magnetyczne.⁸⁴

Kompleksy miedzi(II) z zasadami Schiffa wyróżniają się znacząco właściwościami optycznymi, dzięki temu stosowane są jako czujniki związków organicznych i czujniki kolorymetryczne. Charakteryzują się również aktywnością katalityczną w wielu reakcjach organicznych.^{85,86} Eswaran Chinnaraja i współautorzy opisali reakcje otrzymywania makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) z chiralnymi ligandami binaftyłowymi (zasadami Schiffa) poprzez syntezę templatową (one pot) makrocyclicznych kompleksów [2+2] pochodnych dialdehydu: 4-metylo-2,6-diformylofenolu lub 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu i chiralnej binaftyloaminy, oraz soli miedzi(II). W wyniku syntezy otrzymano związki enancjomerycznie czyste. Ponadto wyizolowane związki wykazały właściwości chiralooptyczne, jak również pełniły rolę enancjoselektywnych katalizatorów.⁸⁷

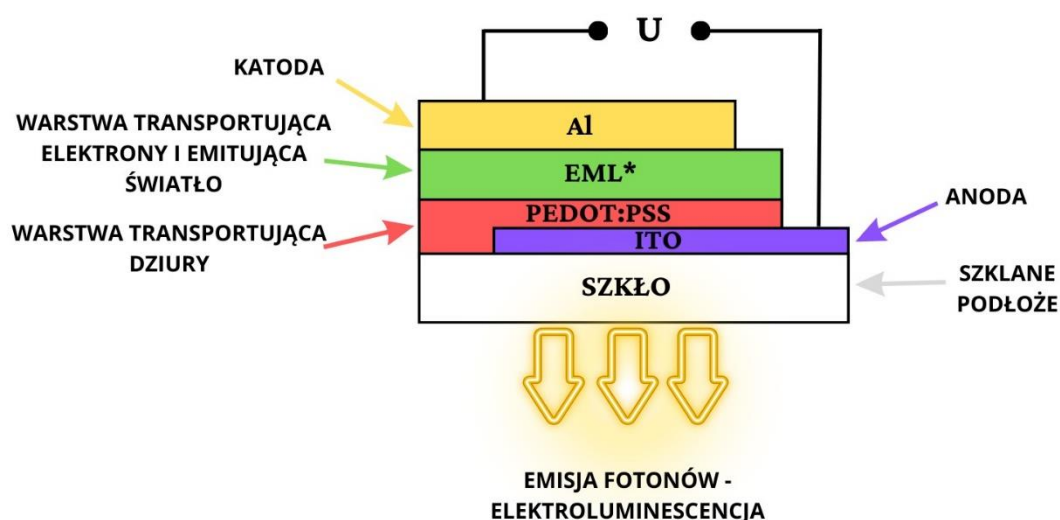
1.2 Zastosowanie związków o właściwościach fluorescencyjnych w urządzeniach optycznych

1.2.1 OLED (Organiczne diody elektroluminescencyjne)

Organiczne diody elektroluminescencyjne mają zastosowanie w wielu urządzeniach, do których należą zarówno małe urządzenia mobilne, ekrany telewizorów jak i sprzęt oświetleniowy. Na przestrzeni 50 lat, naukowcy opracowali szereg diod elektroluminescencyjnych opartych na emiterach fluorescencyjnych (pierwszej generacji), fosforescencyjnych (drugiej generacji); oraz emiterach TADF – opartych na termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (trzeciej generacji) i hiperfluorescencji (czwartej generacji).^{88,89,90,91}

Zasada działania urządzenia opiera się na emisji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym poprzez warstwę emisyjną (EML), następującą w wyniku przyłożenia napięcia zewnętrznego do organicznej diody elektroluminescencyjnej (OLED).

EML determinuje kolor oraz wydajność kwantową (QE) materiału, czyli zdolność diody do przekształcania elektronów w fotony. Jeśli wartość QE jest wysoka, wskazuje to na uzyskanie pożądanego materiału elektroluminescencyjnego o wysokich parametrach świecenia.⁹² Urządzenie może wyświetlać pełną gamę kolorów zdefiniowanych przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (CIE).⁹³



Rys. 7 Schemat diody OLED, podano skrótowe nazwy wzorów chemicznych, odpowiednio zastosowanych jako materiały konstrukcyjne.

Budowę i strukturalny skład przykładowej organicznej diody elektroluminescencyjnej (OLED) przedstawiono na **Rys. 7**. Wielowarstwowa struktura składa się z podłoża szklanego wstępnie powleczonego tlenkiem indu i cyny (ITO) – który pełni rolę anody, kolejno warstwa transportująca dziury – poli(3,4-etylenodioksytiofeno) sulfonian polistyrenu (PEDOT:PSS), następnie warstwa emisyjna (EML) i elektroda aluminiowa (Al).⁹⁴

Proces działania diody OLED opiera się na zjawisku elektroluminescencji, czyli wzbudzania cząsteczki pod wpływem działania pola elektrycznego.

Po przyłożeniu napięcia do diody następuje przepływ elektronów z katody do anody. Początkowo elektrony z katody wędrują do warstwy emisyjnej, w tym samym czasie anoda pobiera elektrony z warstwy transportującej elektrony. Powstały nadmiar dziur w warstwie transportującej dziury, skutkuje tym, że jest ona dodatnio naładowana. Oddziaływania elektrostatyczne przyciągają elektrony i dziury (w warstwie emisyjnej) następuje rekombinacja, w wyniku czego elektrony ulegają wzbudzeniu i tworzą się ekscytony. Elektron ze stanu wzbudzonego powraca na niższy poziom energetyczny emitując promieniowanie elektromagnetyczne w postaci fotonu.^{95,96}

Na wydajność świetlną diody ma wpływ szerokość pasmowa czyli różnica energii pomiędzy najniższym niezajętym orbitalem molekularnym (LUMO) a najwyższym zajętym orbitalem (HOMO). Energia ta jest zależna od struktury cząsteczki, polarności, występujących oddziaływań międzycząsteczkowych oraz energii rezonansowej.⁹⁷

Diody OLED ulegają różnego rodzaju modyfikacjom. Dobór oraz dodatek odpowiednich materiałów konstrukcyjnych jest kluczowy, umożliwia dostrajanie kolorów oraz parametrów wydajności materiału.^{98,99} Aby określić parametry świecenia materiału należy przeprowadzić szereg testów i obliczeń.

Poniżej przedstawiono najważniejsze parametry optyczne diody elektroluminescencyjnej:

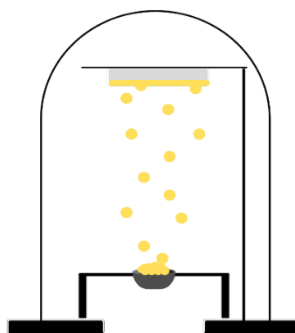
- 1) Luminacja – określa maksymalną jasność emitowanego światła ($B_{\max}$) (cd/m^2);
- 2) Wydajność prądowa (Max CE) (cd/A) – jest liczbą fotonów emitowanych na jednostkę prądu;
- 3) Długość fali emitowanego światła dla maksymalnej wartości natężenia napromieniowania;
- 4) Długość fali dominującej. Poprzez długość fali definiuje się kolor diody, światło: fioletowe $\lambda=400\text{-}455\text{ nm}$, niebieskie $\lambda=455\text{-}490\text{ nm}$, cyjanowe $\lambda=490\text{-}515\text{ nm}$, zielone $\lambda=515\text{-}570\text{ nm}$, żółte $\lambda=570\text{-}600\text{ nm}$, pomarańczowe $\lambda=600\text{-}625\text{ nm}$, czerwone $\lambda=625\text{-}760\text{ nm}$;
- 5) Rozkład kątowy emitowanego promieniowania;
- 6) Kąt świecenia;
- 7) Widmowa szerokość połówkowa.¹⁰⁰

Metoda nanoszenia cienkich warstw materiału tworzącego (EML) to kluczowa kwestia przy konstruowaniu wysoce wydajnej diody elektroluminescencyjnej. Do obecnie powszechnie stosowanych technik nanoszenia należą: TVD (termiczne osadzanie z fazy gazowej), w szczególności VTE (naparowywanie termiczne w próżni) oraz mokre metody nanoszenia (z użyciem rozpuszczalnika), w tym: metoda powlekania wirowego na mokro (spin coating) jak również metody drukowania np. atramentowe (ink-jet printing), dyszowe (nozzle printing), wypukłe (relief printing) oraz natryskiwanie (spraying).^{101,102}

Zasada działania, zalety oraz wady dwóch powszechnie stosowanych metod wytwarzania cienkich materiałów:

1) Naparowywanie termiczne (Vacuum Thermal Evaporation)

Zasada działania: Proces nakładania odbywa się w specjalnej komorze wypełnionej gazem obojętnym, pod ciśnieniem. Związek chemiczny umieszczony w ceramicznym tyglu jest odparowywany poprzez ogrzewanie rezystancyjne. Szybkość osadzania oraz grubość warstwy monitorowane są na podstawie częstotliwości oscylacji poprzez czujniki kwarcowe.¹⁰³ [Rys. 8]



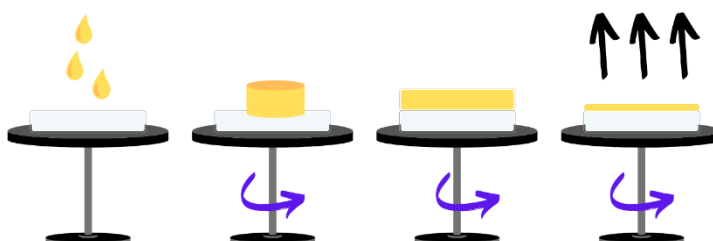
Rys. 8 Schemat procesu termicznego osadzania z fazy gazowej.

Zalety: Obecnie jest to najbardziej konwencjonalna metoda wytwarzania diod. Proces ten gwarantuje otrzymanie warstw generujących wysokie parametry świecenia. Ponadto urządzenia wytworzone tą techniką charakteryzują się dłuższą żywotnością.

Wady: Technika odparowania termicznego wykorzystuje tylko 20% stosowanych materiałów oraz pochłania ogromną ilość energii, co generuje ogromne straty. Kolejną wadą tej techniki jest trudność w kontrolowaniu domieszek emiterów, co hamuje produkcję białych emiterów. Dodatkowo metodą tą otrzymuje się urządzenia o mniejszych rozmiarach, a jej ograniczeniem jest stabilność termiczna związków organicznych.

2) Metoda powlekania wirowego na mokro (SC - ang. spin coating).

Zasada działania: Podłoże (płytką krzemowa), na które nakrapia się określoną ilość materiału o danym stężeniu, zamocowane jest na szybkoobrotowym wirniku. Gdy wirnik obraca się z dużą szybkością, siła odśrodkowa powoduje rozprzestrzenienie się roztworu na całej powierzchni podłoża tworząc cienkie warstwy materiału. Proces ten można powtarzać wielokrotnie, do momentu wytworzenia się warstwy o pożądanej grubości i jednorodności. [Rys. 9]



Rys. 9 Schemat procesu powlekania wirowego na mokro (spin coating).

Zalety: Zaletą tej metody jest łatwość jej wykonania, niski koszt produkcji. Wytwarzanie warstw o kontrolowanych parametrach technicznych: grubości i jednorodności.

Wady: Technika powlekania wirowego na mokro posiada ograniczenia w postaci trudności uzyskania urządzeń wielowarstwowych. Podczas wielokrotnego osadzania kolejnych warstw, materiał może zostać ponownie rozpuszczony co może skutkować mieszaniem lub częściowym usunięciem pierwotnej warstwy. W wyniku czego mogą powstawać niejednorodne powierzchnie, co prowadzi do słabszej wydajności urządzenia.¹⁵

1.2.2 Sondy fluorescencyjne

Sondy fluorescencyjne znajdują zastosowanie w chemii analitycznej i biologii. Charakteryzują się potencjalnie wysoką czułością, selektywnością, szybkim czasem reakcji, niską złożonością techniczną dzięki temu mogą być stosowane w systemach środowiskowych. Sonda fluorescencyjna składa się z fluoroforu, przekładki oraz receptora. Zasada działania sondy polega na selektywnej interakcji docelowego analitu z receptorem, generując zwiększenie bądź zmniejszenie wydajności emisji. Powszechnie stosowanymi fluoroforami są zasady Schiffa oraz związki benzimidazolowe. Związki te cieszą się szczególnym zainteresowaniem ze względu na silne powinowactwo do wybranych jonów metali tj. Zn, Mg, Cu. Ponadto ligandy te poza czynnikiem kompleksującym mogą również poprawiać rozpuszczalność sondy w wodzie. Dzięki temu stają się idealnymi kandydatami do zastosowań w badaniach środowiskowych.

Selektywna interakcja liganda z jonami metalu powoduje zmniejszenie efektów izomeryzacji wiązań chemicznych ($C=N$, $-CH=N$) co prowadzi do znacznego zwiększenia intensywności emisji. W wyniku reakcji kompleksowania zachodzi szereg mechanizmów: fotoindukowany transfer elektronów (PET), wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT), fluorescencja wzmocniona chelatacją (CHEF) oraz efekt wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT).^{104,105,106}

Aby uzyskać wysoką czułość oraz selektywność sondy stosuje się kompozyty na bazie tlenku cynku(II). ZnO to półprzewodnik metalowo-tlenkowy typu n. Kompozyty ZnO/związek organiczny charakteryzują się doskonałymi właściwościami optoelektronicznymi, fizykochemicznymi oraz elektrycznymi.^{107,108}

2. Cele pracy badawczej

Główne cele pracy badawczej:

- 1) Synteza N,X-donorowych ligandów m.in. zasad Schiffa z różnymi atomami donorowymi np. N, O, S; pochodnymi: o-fenyleneodiaminy, 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu, 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu, 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu;
- 2) Synteza kompleksów miedzi(II) i cynku(II) z wyizolowanymi ligandami lub w drodze syntezy templatowej;
- 3) Charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna zsyntetyzowanych związków obejmująca badanie ich właściwości optycznych, magnetycznych oraz nieliniowych właściwości optycznych;
- 4) Uzyskanie cienkich warstw z otrzymanych związków za pomocą metod spin-coating oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej (TVD), wraz z optymalizacją warunków nanoszenia (czas, prędkość wirowania, stężenie, wybór rozpuszczalnika);
- 5) Analiza morfologii i struktury cienkich warstw oraz ich wpływu na właściwości optyczne otrzymanych materiałów;
- 6) Zastosowanie wybranych ligandów i kompleksów jako materiałów aktywnych w strukturach OLED oraz ocena ich wpływu na parametry pracy urządzenia.

Na podstawie wyłonionych celów głównych zaproponowano cele szczegółowe:

- Zbadanie zależności struktura–właściwości, w tym dostrajanie procesów przeniesienia ładunku poprzez wprowadzanie podstawnika o zróżnicowanych efektach elektronowych i sterycznych;
- Ocena wpływu jonu metalu na stabilność i właściwości fizykochemiczne otrzymywanych kompleksów;
- Obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem metody DFT (Density Functional Theory) w celu optymalizacji geometrii cząsteczek, analizy poziomów energetycznych HOMO/LUMO oraz symulacji widm;

- Poprawa wydajności i stabilności OLED, w tym wydajności kwantowej i przewodności, poprzez modyfikację struktury związków z zastosowaniem odpowiednich grup funkcyjnych.

Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej

Cele badawcze zrealizowano i opublikowano w pięciu wysoko punktowanych czasopismach naukowych, dwie są w recenzji.

[1] Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

[2] Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska*, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, Molecules 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

[3] Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, *Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*, Polyhedron 2022, 224, 116004; doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004

[4] Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

[5] Dominika Jankowska, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*,

Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2025, 326, 125229.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

[6] **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokładko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

[7] **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, *ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions*, wysłane do recenzji

Badania zrealizowane w ramach trzech grantów Grants4NCUStudents (IDUB):

[3] Laureatka II Edycji Grants4NCUStudents (IDUB) na podstawie decyzji 27/2021/Grants4NCUStudents. Tytuł projektu: „*New zinc and copper compounds, their characterization and application for obtaining new materials with fluorescent properties obtained by wet methods.*” 2021-2022

[2],[4] Laureatka IV Edycji Grants4NCUStudents (IDUB) na podstawie decyzji 20/2022/Grants4NCUStudents. Tytuł projektu: „*New macrocyclic multi-donor (2+2) and (3+3) ligands, zinc(II) and copper(II) complexes, their characterization such as fluorescent and magnetic materials.*” 2022-2023

[6] Laureatka VII Edycji Grants4NCUStudents (IDUB) na podstawie decyzji 103/2023/Grants4NCUStudents. Tytuł projektu: „*New benzimidazole ligands and their zinc(II) complexes as fluorescence materials that can be used in OLEDs.*” 2023-2024

Badania realizowane dzięki współpracy międzynarodowej z Instytutem Fizyki Atomowej i Spektroskopii (IAPS) Uniwersytet Łódzki (UL):

[7] Uczestniczka grantu Horizon Europe Framework Programme (HORIZON) tytuł projektu: Novel optical nanocomposite sensors for analysis of micro and macro elements in corn plants SENS4CORN. Grant ma charakter międzynarodowy i przewiduje współpracę z naukowcami z Łotwy, Włoch, Słowacji, Ukrainy, Francji i Litwy. 2022 – 2027

Laureatka projektu PROM Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej. 2022

Ponadto w niniejszej pracy jako perspektywy przedstawiono badania, które nie zostały jeszcze opublikowane, dotyczą skonstruowanych trzech diod OLED z ligandów makrocyklicznych [2+2] oraz [3+3], jak również właściwości fluorescencyjnych makrocyklicznych kompleksów cynku(II) i miedzi(II).

3. Część eksperymentalna

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano:

- Dwa makrocykliczne ligandy typu [2+2];
- Dwa makrocykliczne ligandy typu [3+3];
- Pięć ligandów benzimidazolowych modyfikowanych podstawnikiem –bromu; -fenylowym, -metylowym, -*tert*-butylowym oraz –naftoimidazolem;
- Dwa makrocykliczne kompleksy cynku(II);
- Dwa makrocykliczne kompleksy miedzi(II).

Wszystkie związki zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem zaawansowanych metod strukturalnych i spektroskopowych.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- 1) **Syntezę makrocyklicznych i benzimidazolowych związków z zastosowaniem zmodyfikowanych podstawników.** W charakterze substratów wykorzystano pochodne: o-fenylendiaminy, (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-difenyloetylenodiaminy, 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarbaldehydu oraz 2-(2-aminofenylo)-1*H*-benzimidazolu;
- 2) **Syntezę makrocyklicznych kompleksów cynku(II) i miedzi(II) metodą templatową (one pot synthesis);**
- 3) **Obliczenia teoretyczne metodą DFT** w celu określenia właściwości elektronowych i optycznych zsyntetyzowanych związków, w tym analizy poziomów energetycznych HOMO–LUMO; zrealizowane przy współpracy z dr hab. Anną Kaczmarek-Kędzierą, prof. UMK;
- 4) **Charakterystykę wyizolowanych związków za pomocą metod spektroskopowych:** NMR, IR ATR, UV-Vis, analizy XAS, analizy CD,

rentgenowskiej analizy strukturalnej, analizy powierzchni Hirshfelda oraz analizy termicznej;

- 5) **Analizę właściwości fluorescencyjnych otrzymanych związków w roztworze i ciele stałym;**
- 6) **Opracowanie i optymalizację warunków osadzania cienkich warstw metodą spin-coating;**
- 7) **Wytworzenie cienkich warstw związków na podłożu krzemowym Si(111) metodą spin coating (SC), oraz ich szczegółową charakterystykę z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM) i spektroskopii fluorescencyjnej;**
- 8) **Klasyfikację materiałów, jako potencjalnych prekursorów do budowy diod OLED;**
- 9) **Otrzymanie i scharakteryzowanie trzech diod OLED w wyniku współpracy z grupą prof. dr hab. Ewy Gondek z Wydziału Fizyki Politechniki Krakowskiej;**
- 10) **Depozycję cienkich warstw metodą termicznego osadzania z fazy gazowej (TVD) oraz optymalizację parametrów procesu, zrealizowaną we współpracy z dr. Pawłem Popielarskim (Instytut Fizyki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy);**
- 11) **Charakterystyka uzyskanych warstw z wykorzystaniem analizy mikroskopowej (SEM/EDX, AFM) i spektroskopowej (fluorescencja);**
- 12) **Charakterystykę cienkich warstw (SC oraz TVD) za pomocą elipsometrii spektroskopowej, wykonaną we współpracy z dr. hab. inż. Łukaszem Skowrońskim oraz mgr. Tomaszem Rerkiem (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska);**
- 13) **Syntezę nowego materiału kompozytowego pełniącego funkcję sondy fluorescencyjnej selektywnie reagującej na jony Zn^{2+} i Mg^{2+} wykonano podczas stażu w Instytucie Fizyki Atomowej i Spektroskopii, Uniwersytet Łódzki, Ryga), we współpracy z zespołem dr. Romana Vitera.**

4. Wyniki oraz dyskusja

Badania wynikające z założonych celów badawczych dotyczą syntezy wielodonorowych związków makrocyklicznych oraz benzimidazolowych, jak również makrocyklicznych kompleksów cynku(II) i miedzi(II) o właściwościach fluorescencyjnych. Otrzymane połączenia scharakteryzowano za pomocą różnych technik spektroskopowych [1-7]. W niniejszej dysertacji opisano najważniejsze wyniki oraz rezultaty przeprowadzonych badań.

Przewodnik został podzielony na część strukturalną i spektroskopową oraz część aplikacyjną.

CZĘŚĆ STRUKTURALNA I SPEKTROSKOPOWA

4.1. Synteza, analiza strukturalna i spektroskopowa otrzymanych związków

4.1.1. Synteza – makrocyklicznych zasad Schiffa oraz ligandów benzimidazolowych

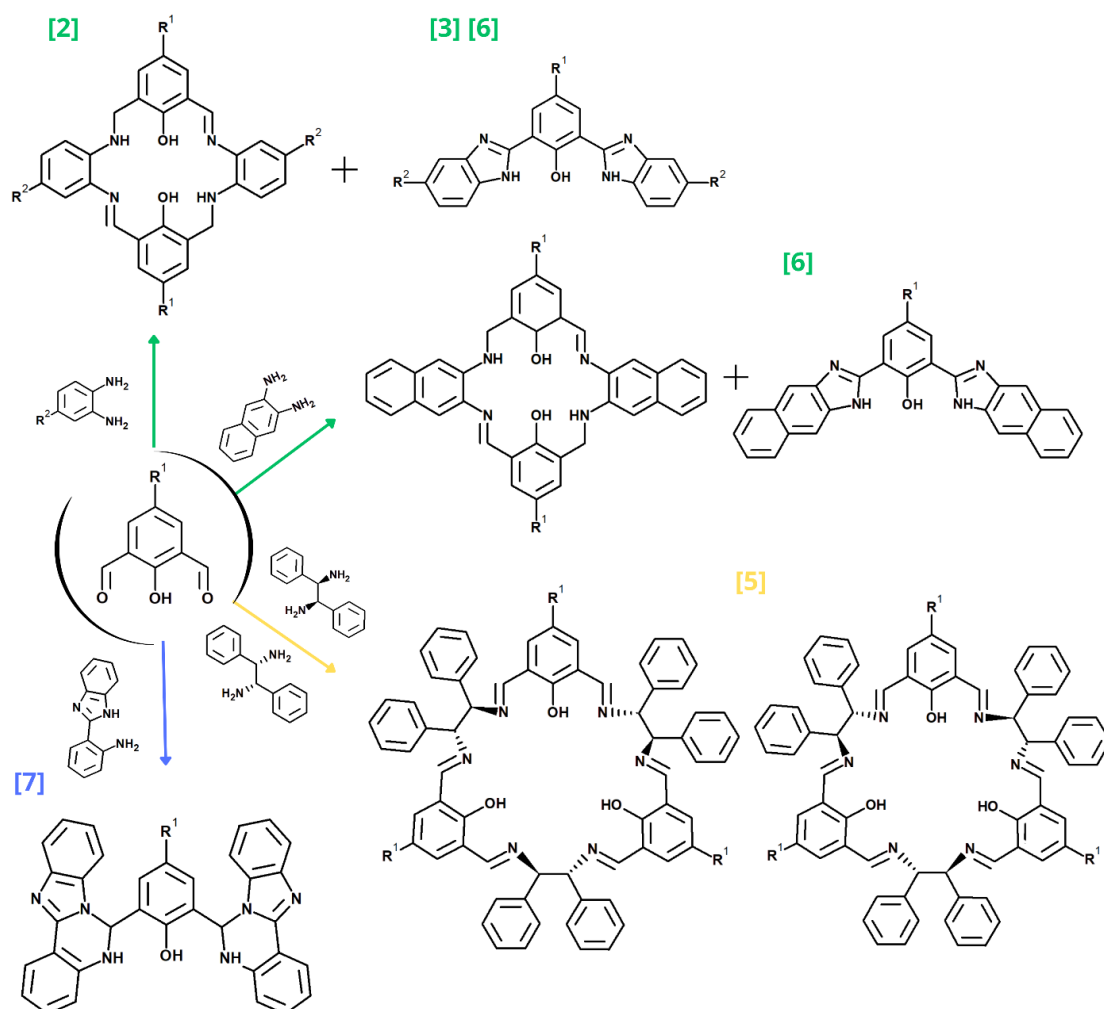
Ligandy otrzymano w wyniku reakcji kondensacji odpowiednich dialdehydów z diaminami.

Jako dialdehydy wykorzystano: 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehyd lub 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenol. Substratami diaminowymi były: o-fenylendiamina, 2,3-diaminonaftalen, 4-bromo-1,2-diaminobenzen, (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-difenyloetylenodiamina, (1*S*,2*S*)-(-)-1,2-difenyloetylenodiamina, 2-(2-aminofenylo)-1*H*-benzimidazol. Syntezy prowadzono pod refluksiem.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano szereg związków o zróżnicowanej strukturze i właściwościach: ligandy makrocykliczne typu [2+2] [2], ligandy makrocykliczne [3+3] [5], jak również pochodne benzimidazolowe. [3], [6], [7] [Rys. 10]

W wyniku syntezy 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu i 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu z diaminami pochodnymi fenylendiaminy i diaminonaftalenu otrzymano dwa rodzaje produktów: ligand makrocykliczny oraz ligand benzimidazolowy.

Związki oczyszczono przy pomocy chromatografii kolumnowej, wymywania rozpuszczalnikami oraz krystalizacji. Wydajność ligandów bezimidazolowych plasowała się na poziomie 30%, zaś ligandów makrocyklicznych na poziomie 50%. [Rys. 10]

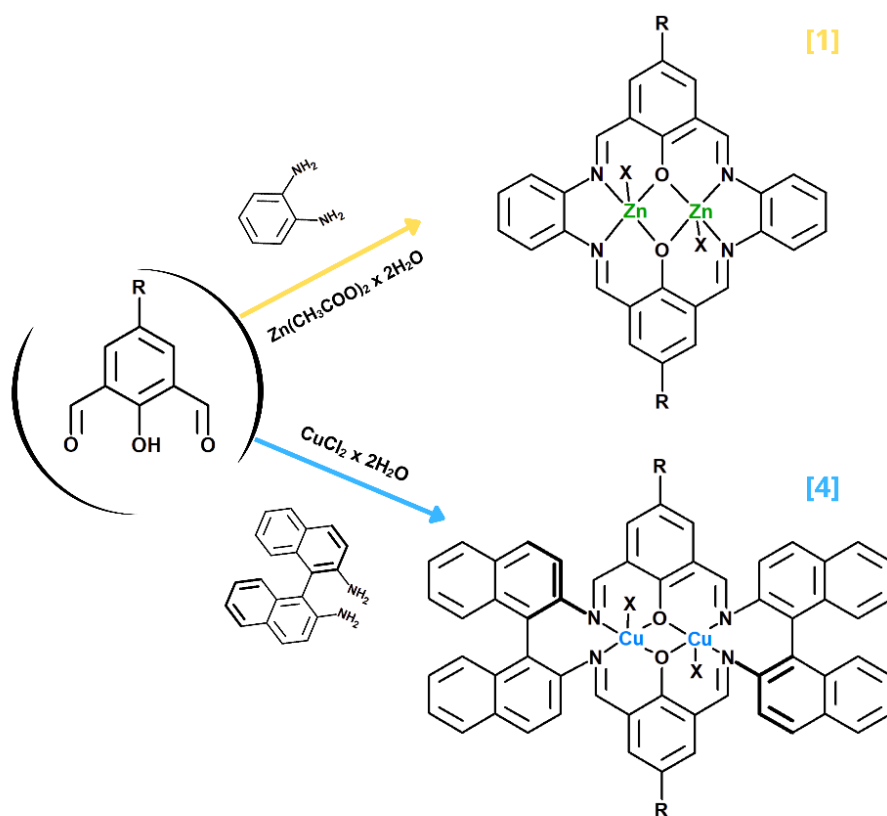


Podstawniki: **R**¹= - CH₃, - C(CH₃)₃ **R**²= -H, - Br

Rys. 10 Schemat reakcji syntezy otrzymanych związków.

4.1.2. Synteza makrocyklicznych kompleksów Zn(II) oraz Cu(II)

Dijądrowe homometaliczne makrocykliczne kompleksy cynku(II) oraz miedzi(II) otrzymano w wyniku reakcji templatowej „one pot”. W procesie syntezy wykorzystano dialdehydy: 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehyd lub 4-*tert*-butylo-2,6diformylofenol, a także diaminy: *o*-fenylenodiaminę lub (*R*)-(+)-1,1-binaftaleno-2,2-diaminę, jak również dwuwodny octan cynku(II) i dwuwodny chlorek miedzi(II). Syntezy prowadzono pod refluksiem, co pozwoliło na otrzymanie czterech kompleksów: dwóch dijądrowych homometalicznych makrocyklicznych kompleksów cynku(II) [1] oraz dwóch analogicznych kompleksów miedzi(II). [4] [Rys. 11]



Publikacja	1		4	
	K1-Zn	K2-Zn	K1-Cu	K2-Cu
R	- CH ₃	- C(CH ₃) ₃	- CH ₃	- C(CH ₃) ₃
X	- CH ₃ O/-OH	- CH ₃ COO	- Cl	- Cl

Rys. 11 Schemat syntezy otrzymanych makrocyklicznych kompleksów.

4.1.3. Rentgenowska analiza strukturalna

Dla związków: ligandów makrocyklicznych [2+2], [3+3]; benzimidazolowych oraz makrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i cynku(II) dobrano metodę krystalizacji i otrzymano monokryształy odpowiednie do pomiarów dyfraktometrycznych.

Struktury przeanalizowano i opisano poprzez użycie takich programów jak: Platon, Mercury, Diamond, CrystalExplorer (analiza powierzchni Hirshfelda).^{109,110,111}

W niniejszym rozdziale przedstawiono najważniejsze informacje dotyczące oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, jak również wpływu obecności rozpuszczalnika bądź pustych przestrzeni na sieć krystaliczną. Szczegółowe dane przedstawiono w publikacjach wchodzących w skład dysertacji.

1. Ligandy makrocykliczne

a) Makrocykliczne ligandy [2+2] – L1 i L2 [2]

- Z uwagi na obecność dwóch podstawników hydroksylowych oraz czterech atomów azotu wewnątrz struktur makrocykli, rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H...O oraz O-H...N w strukturze liganda **L1** oraz N-H...N oraz O-H...N w strukturze liganda **L2**;
- Cztery pierścienie aromatyczne w strukturze ligandów generują międzycząsteczkowe oddziaływania C-H... π jak również liczne słabe oddziaływania H...H (50.7%) **L1** oraz (65.4%) w przypadku **L2** potwierdzone analizą powierzchni Hirshfelda. W wyniku obecności licznych niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych, cząsteczki ligandów **L1** i **L2** są ściśle upakowane w sieci krystalicznej.

b) Makrocykliczne ligandy [3+3] – S1 i S1a [5]

- Rentgenowska analiza strukturalna (parametr Hoffa) potwierdziła czystość enancjomeryczną makrocyklicznego liganda [3+3] **S1a**;
- Konformacja zasady Schiffa **S1a** jest stabilizowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu O-H...N oraz C-H...O których obecność wynika z struktury makrocyklu;

- Struktura makrocyklu składająca się z dziewięciu pierścieni fenolowych warunkuje tworzenie oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi C-H... π oraz liczne słabe oddziaływania H...H oraz C...H;
- Wnętrze makrocyklu tworzy kanał o średnicy ok. 5.8 do 6.3 Å który jest wystarczająco duży do wiązania małych cząsteczek np. acetonitrylu.

2. Ligandy benzimidazolowe

a) Ligandy benzimidazolowe - L1B i L2B [3]

- Z uwagi na budowę strukturalną liganda **L1B**, w którego skład wchodzi trzy pierścienie fenolowe, dwa pierścienie imidazolowe, steryczny podstawnik metylowy oraz grupa hydroksylowa rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu O-H...N, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H...N, jak również wiązań N-H...O pochodzących od obecnego w sieci krystalicznej rozpuszczalnika octanu etylu oraz oddziaływań C-H... π , jak również licznych oddziaływań π - π ;
- Ligand **L2B n-heksan** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej I2/a z dwoma niezależnymi cząsteczkami w jednostce asymetrycznej oraz rozpuszczalnikiem (n-heksan). Analiza Hirshfelda wykazała, że stabilność cząsteczek wynika z obecności międzycząsteczkowych oddziaływań wodorowych typu N-H...N oraz C-H...N, jak również z oddziaływań π - π wystających pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Nie znaleziono oddziaływań H...O, wskazuje to na obecność jedynie słabych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami a rozpuszczalnikiem tj. n-heksanem;
- Ligand **L2 metanol** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej P2₁/c. W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu: O-H...N oraz N-H...O. Ścisłe upakowane cząsteczki tworzą sieć krystaliczną w której kluczową rolę odgrywają silne wiązania wodorowe typu N-H...O i O-H...N między cząsteczką **L2**, a cząsteczką metanolu.

b) Ligandy benzimidazolowe - B1, B2 i B3 [6]

- Ligand **B1** krystalizuje w chiralnej trygonalnej grupie przestrzennej $P3_121$. Wewnątrz cząsteczki zaobserwowano trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu N-H...O, O-H...N i C-H...N, które stabilizują ułożenie cząsteczki.
- W upakowaniu wzdłuż osi c obserwujemy dostępne dla rozpuszczalnika puste przestrzenie w strukturze o całkowitej potencjalnej objętości wynoszącej $1522,5 \text{ Å}^3$ (51,1%). Cząsteczki tworzą kanały; najdłuższa odległość między cząsteczkami w kanale wynosi około 21 Å, a najkrótsza około 12 Å. Różnica między odległościami jest spowodowana obecnością grup metylowych skierowanych do wnętrza kanału, co ogranicza ilość miejsca. Zaobserwowano oddziaływania międzycząsteczkowe C(8)-H(8)... π oraz liczne oddziaływania π - π ;
- Ligand **B2** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/n$. Ułożenie heterocykli w tej cząsteczce jest stabilizowane przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu N-H...O, O-H...N, C-H...N;
- W upakowaniu wzdłuż osi a obserwujemy puste przestrzenie w strukturze o całkowitej objętości wynoszącej $443,1 \text{ Å}^3$ (16,9%). Sieć krystaliczna utrzymywana jest przez przede wszystkim oddziaływania π - π i C-Br... π .

c) Ligand benzimidazolowy - L1 [7]

- Ligand **L1** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/n$. Konformacja cząsteczki jest stabilizowana przez dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu: C-H...N i C-H...O;
- W upakowaniu wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ wykryto gęsto upakowane cząsteczki **L1** z małymi wnękami sieci krystalicznej wypełnionymi cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Cząsteczki te oddziałują poprzez trzy międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O-H...N, O-H...O. Analiza powierzchni Hirshfelda wykazała szczególną rolę cząsteczki wody krystalizacyjnej która jest zaangażowana we wszystkie trzy wiązania wodorowe jako donator lub akceptor. Pojawiają się liczne oddziaływania π - π , a większość kontaktów międzycząsteczkowych jest związana z kontaktami C...H i H...H.

3. Kompleksy makrocykliczne

a) Makrocykliczne kompleksy cynku(II) – K1-Zn i K2-Zn [1]

- Kompleks **K1-Zn** krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Sfera koordynacyjna składa się z dwóch atomów tlenu i dwóch atomów azotu oraz dwóch kationów cynku(II) znajdujących się w lekko zniekształconym środowisku piramidy kwadratowej. Analiza powierzchni Hirshfelda wykazała słabe oddziaływania międzycząsteczkowe H-H oraz C-H;
- Kompleks **K2-Zn** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/n$. Oba kationy cynku(II) znajdują się w środowisku pentakoordynacyjnym, wraz z dwoma atomami tlenu i azotu tworzą lekko zniekształconą piramidę kwadratową. Oddziaływania międzycząsteczkowe są utrzymywane przez oddziaływanie pierścienia fenyłowego i wiązania wodorowego między dwoma anionami octanowymi. Cząsteczka etanolu znajdująca się w wnękach sieci krystalicznej jest kluczowym elementem stabilizacji szkieletu. Analiza powierzchni Hirshfelda wykazała, że etanol jest zaangażowany w wewnątrzwarstwowe i międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe.

b) Makrocykliczne kompleksy miedzi(II) - K1-Cu i K2-Cu [4]

- Kompleks **K1-Cu** i **K2-Cu** krystalizuje w rombowej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Kationy miedzi(II) występują w silnie zniekształconym środowisku pięciokoordynacyjnym. W obu kompleksach sfery koordynacyjne jonów miedzi(II) składają się z dwóch atomów azotu i dwóch atomów tlenu z pierścienia makrocyklicznego i wierzchołkowego anionu chlorkowego. Obydwa wielościany miedzi mają wspólne deprotonowane grupy hydroksylowe, łączące oba jony miedzi (II). Najdłuższe wiązania występują dla wierzchołkowych anionów chlorkowych. Pierścienie naftyłowe narzucają chiralność kompleksu. Parametr Flacka wskazuje na uzyskanie czystego enancjomeru.

4.1.4. Właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków w roztworze i w ciele stałym

Właściwości fluorescencyjne makrocyclicznych ligandów [2+2] oraz [3+3] w roztworze [2], [5]

Widma fluorescencyjne otrzymanych makrocyclicznych związków [2+2] oraz [3+3] zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej (RT) w roztworach o zróżnicowanej polarności: metanol, acetonitryl, chloroform, benzen. Otrzymane widma fluorescencji, jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 12**.

➤ *Widma emisji fluorescencji w roztworze - makrocycliczne ligandy [2+2]*

Badania właściwości fluorescencyjnych makrocyclicznych związków [2+2] w roztworze wskazały na wysoką intensywność pasm emisji przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm, prowadząc do luminescencji w zakresie $\lambda_{\text{em}}=459\text{-}514$ nm dla **L1** oraz $\lambda_{\text{em}}=453\text{-}514$ nm dla **L2**. Sztywne, płaskie oraz rozbudowane układy sprzężonych wiązań π **L1** i **L2** charakteryzują się wysoką efektywnością emisji luminescencyjnej.¹¹² Zakresy pasm emisji **L1** oraz **L2** wykazują dużą zbieżność, co można przypisać podobieństwu w budowie szkieletu molekularnego oraz identycznym długościom fal wzbudzenia. W przypadku obu ligandów zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie pasm emisyjnych wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Zjawisko to można przypisać zniekształceniu geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, prowadzącemu do obniżenia energii rezonansowej. Obecność różnych podstawników sterycznych przyłączonych do pierścienia fenyłowego: grupy metylowej w przypadku **L1** oraz grupy *tert*-butylowej w przypadku **L2**, a także oddziaływań niekowalencyjnych (zarówno wewnątrzcząsteczkowych, jak i międzycząsteczkowych) wpływa istotnie na intensywność obserwowanych pasm emisji.¹¹³ Analiza widm fluorescencji wykazała, że najwyższą wydajność kwantową fluorescencji obserwowano dla **L1** w metanolu $Q=0.70$, a dla **L2** w acetonitrylu $Q=0.59$. Ponadto najniższe wydajności dla obu związków zarejestrowano w rozpuszczalnikach o najniższej polarności. Wzrost wydajności kwantowej fluorescencji w przypadku **L1**, obserwowany wraz ze wzrostem polarności środowiska, wiąże się z możliwością tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a fluoroforem, co znacząco wpływa na efektywność emisji.¹¹⁴

➤ **Widma emisji fluorescencji w roztworze - makrocykliczne ligandy [3+3]**

Badania właściwości fluorescencyjnych makrocyklicznych ligandów [3+3] **S1** oraz **S1a** w roztworze wykazały, że wzbudzenie przy $\lambda_{\text{ex}}=330$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm i $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm prowadzi do emisji w zakresie $\lambda_{\text{em}}=540\text{--}549$ nm. Zaobserwowana żółta emisja fluorescencji jest wynikiem przejścia $\pi\text{--}\pi^*$ w obrębie grupy azometinowej. Położenie maksima emisji obu związków jest do siebie zbliżone co wynika z ich znacznego podobieństwa strukturalnego. Makrocykliczne ligandy [3+3] są enancjomerami: odpowiednio (*R,R*)-**S1** oraz (*S,S*)-**S1a**. Istotnym jest, że **S1** (*R,R*) przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm wykazywał wyższą intensywność emisji fluorescencji w porównaniu do liganda **S1a** (*S,S*).¹¹⁵ Podobną, żółtą emisję w zakresie $\lambda_{\text{em}}=540\text{--}547$ nm zaobserwowano również w przypadku ligandów [3+3], pochodnych (*1R,2R*)-cykloheksanodiaminy oraz (*1S,2S*)-cykloheksanodiaminy i 2,6-dimetylo-4-*R*-fenolu (*R*=-Cl, -CH₃).¹¹⁶

Właściwości fluorescencyjne makrocyklicznych ligandów [2+2] oraz [3+3] w ciele stałym [2], [5]

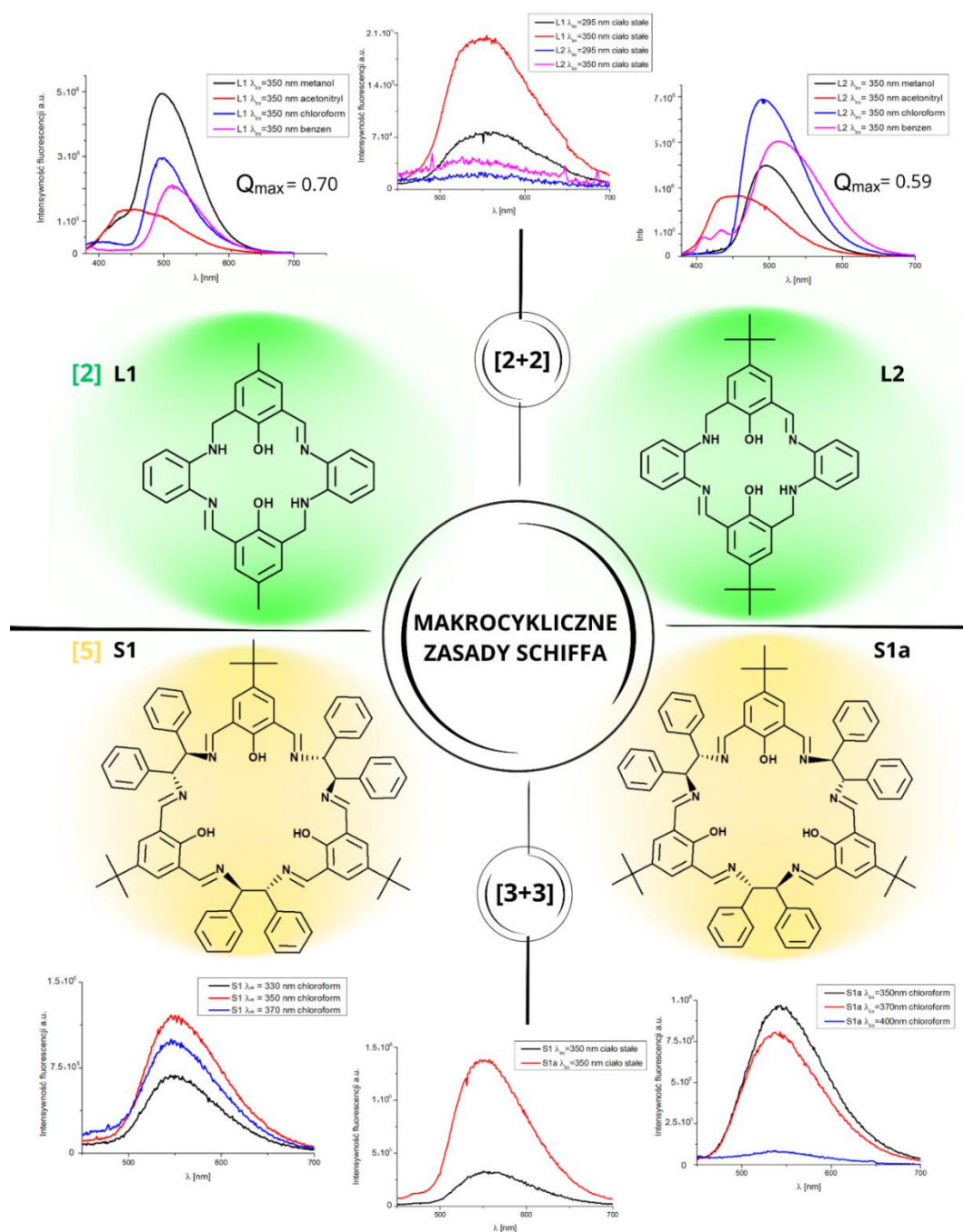
Zrejestrowano widma emisyjne makrocyklicznych ligandów [2+2] oraz [3+3] w ciele stałym. Widma emisji fluorescencji w ciele stałym jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 12**.

➤ **Widma emisji fluorescencji w ciele stałym - makrocykliczne ligandy [2+2]**

Dla makrocyklicznych ligandów [2+2] zaobserwowano emisję w zakresie $\lambda_{\text{em}}=548\text{--}552$ nm dla **L1** oraz $\lambda_{\text{em}}=549\text{--}561$ nm dla **L2** przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{ex}}=295$ nm oraz 350 nm. Z uwagi na podobną strukturę molekularną, maksima emisji mieszczą się w zbliżonych zakresach. Natomiast intensywność pasma emisji liganda **L1** jest znacznie wyższa w porównaniu do emisji **L2**, co jest konsekwencją obecności różnych podstawników sterycznych w strukturach i zmian w upakowaniu cząsteczek w ciele stałym. Różnice w oddziaływaniach międzycząsteczkowych, zmianach konformacji oraz sztywności struktury przekładają się na batochromowe przesunięcie pasm emisji w porównaniu z roztworem.

➤ **Widma emisji fluorescencji w ciele stałym - makrocykliczne ligandy [3+3]**

Dla ligandów **S1** oraz **S1a** zaobserwowano emisję w zakresie 550-557 nm przy wzbudzeniach λ_{ex} = 330 nm, 350 nm, 370 nm oraz 400 nm. Ligand **S1a** wykazuje wyższą intensywność emisji w ciele stałym w porównaniu do liganda **S1**.



Rys. 12 Schemat przedstawiający widma emisji fluorescencji w roztworze oraz ciele stałym dla ligandów makrocyklicznych [2+2] **L1** oraz **L2**, jak również dla ligandów makrocyklicznych [3+3] odpowiednio **S1** i **S1a** [2], [5].

Właściwości fluorescencyjne ligandów benzimidazolowych w roztworze [3], [6], [7]

Widma emisji fluorescencji pochodnych benzimidazolowych zarejestrowano w roztworze (**L1B** i **L2B** - DMSO, metanolu oraz acetonie; **B1**, **B2** oraz **L1** - DMSO) w temperaturze pokojowej (RT). Widma emisyjne zarejestrowane w roztworze, jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 13**.

➤ *Widma emisji fluorescencji w roztworze - ligandy benzimidazolowe*

L1B oraz L2B

Badania właściwości fluorescencyjnych ligandów **L1B** oraz **L2B** wykazały, że przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm obserwuje się wysoką intensywność pasm emisji ($\lambda_{\text{em}} = 541\text{--}550$ nm dla **L1B** i $\lambda_{\text{em}}=538\text{--}558$ nm dla **L2B**) zależną od polarności rozpuszczalnika. Dla **L1B** odnotowano niewielkie przesunięcie hipsochromowe pasm emisji wraz ze zmniejszającą się polarnością rozpuszczalnika. Polarne rozpuszczalniki mające zdolność do asocjacji tworzą wiązania wodorowe z substancją rozpuszczoną, powodując bathochromowe przesunięcie pasm. Kwantowa wydajność fluorescencji Q we wszystkich stosowanych rozpuszczalnikach dla obu badanych związków pozostawała na porównywalnym poziomie mieszcząc się w zakresie $Q=0.28\text{--}0.32$. Najwyższą kwantową wydajność fluorescencji wykazywał **L2B** w metanolu ($Q=0.39$). Obserwowana wysoka intensywność pasm emisji może być związana między innymi z obecnością w cząsteczkach ugrupowania benzimidazolowego posiadającego właściwość transportu elektronów, jak również z obecnością dwóch atomów azotu (pochodzących z jednostki imidazolowej) i fenolowej grupy $-\text{OH}$, które mogą tworzyć wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe.¹¹⁷ Stwierdzono, że różnice w podstawnikach sterycznych nie wpływają istotnie na intensywność pasm emisji w roztworze. Duże przesunięcie Stokesa ok. 200 nm, jak również obliczenia DFT potwierdzają prawdopodobieństwo wystąpienia procesu ESIPT. Dodatkowo na widmie emisyjnym obserwowano dwa pasma, co wskazuje na obecność dwóch form: enolowej oraz ketonowej ligandów. Analogiczną zależność zaobserwowano wcześniej dla związków z grupy 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)fenoli, w których odnotowano przesunięcie Stokesa pomiędzy 113 a 160 nm.¹¹⁸

➤ **Widma emisji fluorescencji w roztworze - ligandy benzimidazolowe B1, B2 oraz B3 (L1B)**

Dla związków **B1** oraz **B2** przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm zarejestrowano wysoką intensywność pasm emisji przy $\lambda_{\text{em}}=530$ nm **B1**, $\lambda_{\text{em}}=513$ nm **B2** oraz, $\lambda_{\text{em}}=537$ nm **B3 (L1B)**. Wprowadzenie podstawnika elektronoakceptorowego (-Br) prowadziło do przesunięcia hipsochromowego maksimum luminescencji. Jest to zjawisko odwrotne do typowo obserwowanego przesunięcia batochromowego.¹¹⁹ Obecność podstawnika elektronoakceptorowego w pierścieniu fenyłowym może prowadzić do zmiany konformacji liganda, a także wpływać na redystrybucję gęstości elektronowej w cząsteczce. Tego rodzaju modyfikacje strukturalne mogą być odpowiedzialne za obserwowaną wysoką wydajność kwantową fluorescencji.¹⁶ Najwyższą wydajność kwantową wykazywał ligand **B2** $Q=0.76$, a najniższą ligand **B1** $Q=0.22$. Zaobserwowane różnice w efektywności emisji można przypisać zarówno obecności różnorodnych podstawników elektronowych, jak i w przypadku liganda **B2** zdolności do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, które mogą istotnie wpływać na stabilizację stanu wzbudzonego i tym samym zwiększać wydajność emisji.

We wszystkich przypadkach odnotowano duże przesunięcie Stokesa 163-180 nm. Badania emisji prowadzone zarówno w roztworach o zróżnicowanej polarności, jak i w stanie stałym, potwierdziły silną emisję fotoluminescencyjną pochodnych benzimidazolowych 2,6-di(tiazol/oksazol/imidazol-2-yl)fenolu. Wyniki te są zgodne z pracami przeprowadzonymi przez P. Chen wskazującymi na możliwość uzyskania luminoforów typu ESIPT o wysoce wydajnej emisji. Związki te wykazują znaczący potencjał aplikacyjny, zwłaszcza w zakresie obrazowania fluorescencyjnego *in vitro*.¹²⁰

➤ **Widma emisji fluorescencji w roztworze - ligand benzimidazolowy L1**

Ligand benzimidazolowy **L1** przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm wykazywał wysoką intensywność emisji fluorescencji przy $\lambda_{\text{em}}=423$ nm z $Q=0.26$. Zbliżone właściwości optyczne odnotowano dla związku otrzymanego w wyniku reakcji 2,6-diformylo-4-metylofenolu i 2-(2 aminofenylo)-1H-benzimidazolu, który wykazywał emisję przy $\lambda_{\text{em}}=425$ nm oraz właściwości sensoryczne względem jonów cynku.¹²¹

Właściwości fluorescencyjne ligandów benzimidazolowych w ciele stałym [3], [6], [7]

Zarejestrowano widma emisyjne w ciele stałym dla związków benzimidazolowych **L1B**, **L2B**, **B1**, **B2** oraz **L1**. Widma emisji fluorescencji w ciele stałym jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 13**.

➤ *Widma emisji fluorescencji w ciele stałym – L1B oraz L2B*

L1B oraz **L2B** charakteryzują się wysoką intensywnością fluorescencji w stanie stałym, co czyni je interesującymi z perspektywy zastosowań w technologii optoelektronicznej. Wzbudzenie związków w szerokim zakresie $\lambda_{\text{ex}}=400\text{--}440$ nm dla **L1B** i $\lambda_{\text{ex}}=400\text{--}460$ nm dla **L2B** skutkowało emisją przy $\lambda_{\text{em}}=520$ nm dla **L1B** i $\lambda_{\text{em}}=505$ nm dla **L2B**. Różnice zarówno w położeniu maksimum pasma emisji, jak i w jego intensywności, można przypisać odmiennym efektom sterycznym wywołanym przez obecność różnych podstawników alkilowych: grupy metylowej w przypadku **L1B** oraz grupy *tert*-butylowej w przypadku **L2B**.

Zastosowanie grupy *tert*-butylowej prowadzi do zwiększenia przeszkód sterycznych, co ogranicza możliwość tworzenia się oddziaływań międzycząsteczkowych, zwłaszcza typu $\pi\text{--}\pi$ „stacking” między pierścieniami aromatycznymi sąsiadujących cząsteczek. Ograniczenie tych oddziaływań skutkuje osłabieniem agregacji molekularnej, co z kolei wpływa na charakter i efektywność emisji fluorescencyjnej.^{53,122,123}

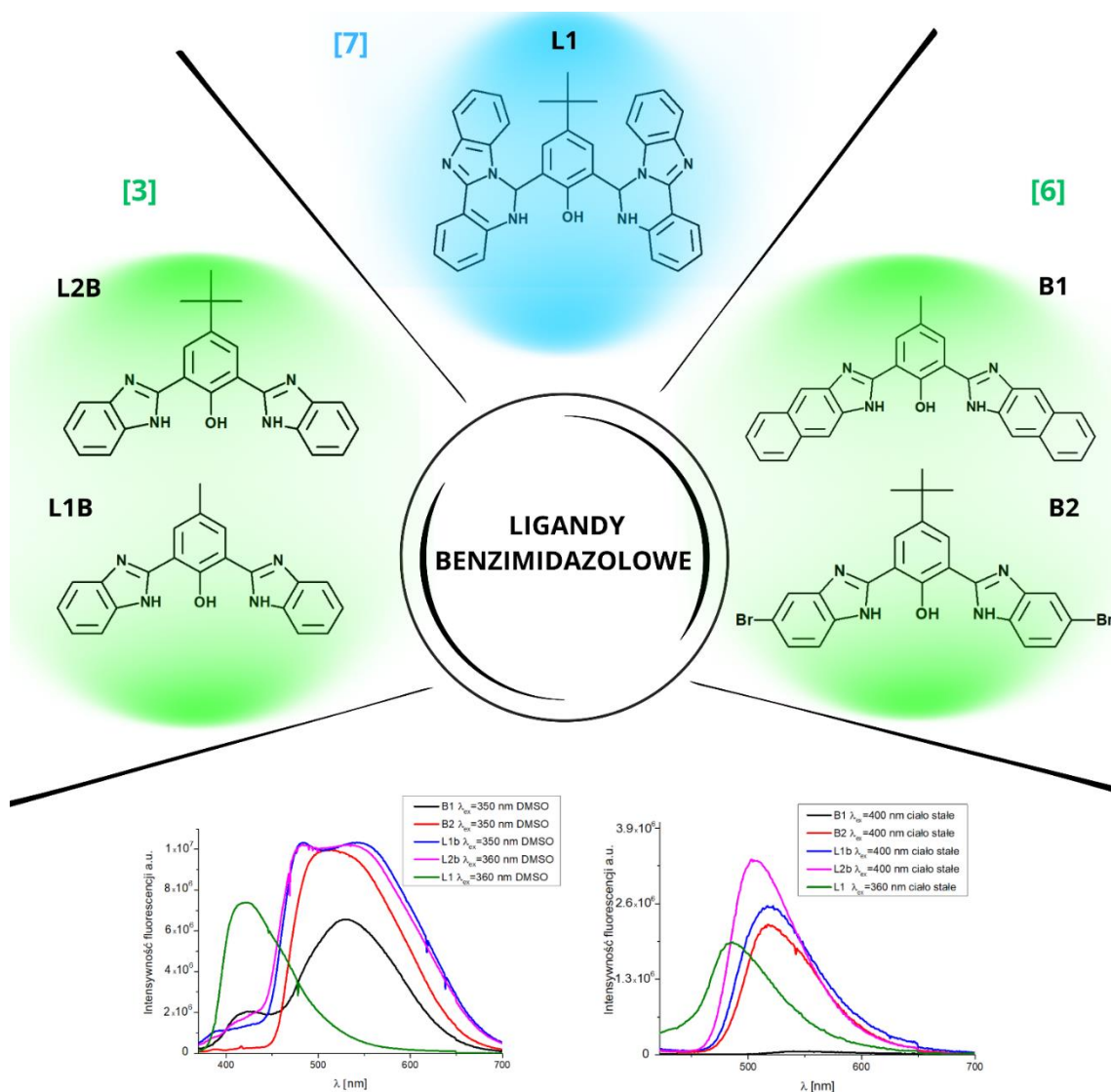
Dla obu badanych związków zaobserwowano batochromowe przesunięcie pasm emisji w stanie stałym w porównaniu z ich widmem w roztworze. Przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal dłuższych jest prawdopodobnie wynikiem międzycząsteczkowych oddziaływań, takich jak oddziaływania $\pi\text{--}\pi$ pomiędzy płaskimi pierścieniami aromatycznymi w cząsteczkach. Cząsteczki **L1B** i **L2B**, dzięki swojej sztywności oraz planarnemu charakterowi, wykazują ograniczoną możliwość rotacji wewnętrznej, co sprzyja efektywnym procesom emisyjnym i przekłada się na ich stosunkowo wysoką intensywność luminescencji w stanie stałym. W związku z powyższym, badane związki można uznać za obiecujące materiały dla zastosowań w nowoczesnych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) czy sensory luminescencyjne.

➤ *Widma emisji fluorescencji w ciele stałym –B1, B2 oraz B3*

Ligandy benzimidazolowe **B2** oraz **B3** charakteryzują się wysoką intensywnością fluorescencji w ciele stałym, dzięki temu mogą pełnić rolę warstwy emisyjnej w diodach OLED. Widma emisyjne badanych związków w stanie stałym wykazują wyraźne różnice w intensywności fluorescencji pomiędzy ligandami **B2** i **B3**, a ligandem **B1**. Ligandy te różnią się zarówno budową strukturalną, jak i obecnością różnych podstawników, co przekłada się na zróżnicowane właściwości fotofizyczne.¹²⁴ Wzbudzenie w szerokim zakresie między $\lambda_{\text{ex}}=350, 370$ i 400 nm dla **B1**, **B2** i **B3** spowodowało emisję przy $\lambda_{\text{em}}=544\text{--}548$ nm dla **B1** i $\lambda_{\text{em}}=517\text{--}520$ nm dla **B2** i **B3**. Zaobserwowano znaczące różnice w intensywności pasm emisji dla **B1**, co prawdopodobnie związane jest ze ścisłym ułożeniem cząsteczek, generującym oddziaływania warstwowe (stacking), które tłumią emisję fluorescencji. Dodatkowo, na właściwości emisyjne cząsteczek w stanie stałym wpływają także ich elastyczność konformacyjna oraz sposób wzajemnego uporządkowania w sieci krystalicznej. Czynniki te w istotny sposób modulują efektywność emisji, co w przypadku ligandu **B1** może tłumaczyć obserwowaną obniżoną intensywność fluorescencji.¹²⁵

➤ *Widma emisji fluorescencji w ciele stałym –L1*

Dla związku **L1** zaobserwowano pasmo emisyjne przy $\lambda_{\text{em}}=487$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm). Ponadto zarejestrowano dodatkowe, mniej intensywne niewielkie pasmo przy $\lambda_{\text{em}}=428$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm) dla **L1**. Związki charakteryzujące się szeroką emisją znajdują potencjalne zastosowanie w diodach OLED jak również w urządzeniach jonoselektywnych. Zaobserwowano przesunięcie batochromowe pasma emisyjnego w porównaniu z roztworem. Tego rodzaju przesunięcie pasm emisji jest charakterystyczne dla większości związków fluorescencyjnych w stanie stałym i prawdopodobnie wynika z ułożenia pierścieni aromatycznych w cząsteczkach zwiększając ilość oddziaływań $\pi\text{--}\pi$.¹²⁶



Rys. 13 Schemat przedstawiający porównawcze widma emisji fluorescencji w roztworze oraz ciała stałym dla ligandów benzimidazolowych. [3], [5], [6]

Właściwości fluorescencyjne makrocyklicznych kompleksów w roztworze [1], [4]

Widma emisji fluorescencji otrzymanych makrocyklicznych kompleksów Zn(II) i Cu(II) zarejestrowano w roztworze w temperaturze pokojowej (RT) w rozpuszczalnikach o różnej polarności: acetonitryl, chloroform, metanol i benzen – kompleksy Zn(II); acetonitryl, chloroform, metanol, aceton, DMSO – kompleksy Cu(II). Widma emisji fluorescencji w roztworze jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 14**.

➤ *Widma emisji fluorescencji w roztworze - makrocykliczne kompleksy Zn(II)*

Wzbudzenie kompleksów **K1-Zn** i **K2-Zn** przy $\lambda_{\text{ex}}=420$ nm, skutkowało emisją w zakresie $\lambda_{\text{em}}=556\text{--}573$ nm dla **K1-Zn** i $\lambda_{\text{em}}=534\text{--}550$ nm dla **K2-Zn**. Dla obu kompleksów zarejestrowano batochromowe przesunięcie pasm emisji w rozpuszczalnikach o najniższej polarności. Podobne zakresy emisji obserwowano dla szeregu makrocyklicznych dijadrowych kompleksów cynku(II) opisywanych uprzednio w literaturze.¹²⁷

Luminescencja kompleksów cynku(II) przypisywana jest mechanizmowi wewnątrzligandowego przeniesienia ładunku (ILCT, ang. *intra-ligand charge transfer*). Ze względu na stabilną konfigurację elektronową d^{10} jonów Zn(II), w tego typu kompleksach nie obserwuje się efektu wewnętrznego ciężkiego atomu w stanach wzbudzonych. W konsekwencji wpływ sprzężenia spinowo-orbitalnego na przejścia międzysystemowe oraz na wygaszanie fluorescencji jest znikomy.⁷⁹

Zaobserwowane przesunięcia pasm emisyjnych wynikają głównie z różnic polarności zastosowanych rozpuszczalników. W przypadku kompleksu **K2-Zn** wykazano wyraźny wzrost intensywności fluorescencji wraz ze wzrostem polarności środowiska. Jest to najprawdopodobniej wynikiem tworzenia oddziaływań wodorowych między cząsteczkami kompleksu a cząsteczkami rozpuszczalnika, co ogranicza efektywność relaksacji nieradiacyjnej stanów wzbudzonych. Ponadto różnice w maksimum emisji oraz w intensywności fluorescencji (oraz w wydajności kwantowej) pomiędzy badanymi kompleksami można przypisać odmiennościom w ich strukturze molekularnej. Obecność różnych anionów skoordynowanych z centrum metalu, MeO^- **K1-Zn** oraz OAc^- w **K2-Zn**, a także różnych sterycznie rozbudowanych podstawników: grupa metylo w **K1-Zn** oraz *tert*-butylo w **K2-Zn** prowadzi do występowania innej ścieżki emisji. Istotne jest również,

że obecność różnych chromoforów w obrębie jednego centrum koordynacyjnego może umożliwiać modyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych, co sprzyja formowaniu się agregatów o dynamicznych właściwościach optycznych. W takich układach mogą również zachodzić procesy przenoszenia ładunku o charakterze międzyligandowym (*interligand charge transfer*, ILCT), co dodatkowo wpływa na obserwowaną emisję.¹²⁸

➤ *Widma emisji fluorescencji w roztworze - makrocycliczne kompleksy Cu(II)*

Wzbudzenie związków przy $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm generowało niebieską emisję dla **K1-Cu** $\lambda_{\text{em}}=398-424$ nm i **K2-Cu** $\lambda_{\text{em}}=392-424$ nm. Zaobserwowano batochromowe przesunięcie pasm emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Najwyższą intensywność fluorescencji zarejestrowano w rozpuszczalnikach o większej polarności: DMSO i metanol. Subtelne różnice w intensywności emisji wynikają z obecności różnych grup sterycznych o zróżnicowanej objętości przestrzennej. Z uwagi na odmienną budowę molekularną, kompleks **K1-Cu** wykazywał brak rozpuszczalności w acetonirylu, co uniemożliwiło rejestrację widma i porównanie z widmem **K2-Cu** w tym rozpuszczalniku. Stwierdzono, że obecność grupy *tert*-butylowej wpływa istotnie na rozpuszczalność kompleksu, co dodatkowo potwierdza wpływ efektów sterycznych na właściwości fizykochemiczne związków.¹²² Z uwagi na obecność niezapełnionej powłoki d^9 jonu miedzi(II) energia wzbudzenia może ulegać deekscytacji na drodze procesów bezpromienistych, co skutkuje nasileniem emisji wibracyjnej i potencjalnym obniżeniem lub całkowitym wygaszeniem fluorescencji.¹²⁹ Jednakże w przypadku **K1-Cu** oraz **K2-Cu** obserwuje się znacznie większą emisję w porównaniu z kompleksami miedzi, które zostały otrzymane uprzednio przez badaczy. Powodem tego zjawiska może być dodatkowa liczba międzycząsteczkowych wiązań wodorowych wynikających z obecności przeciwjonu, co generuje inną ścieżkę emisji.

Właściwości fluorescencyjne makrocyclicznych kompleksów w ciele stałym [1], [4]

Dla kompleksów **K1-Cu** i **K2-Cu** oraz **K1-Zn** i **K2-Zn** zarejestrowano widma fluorescencji w ciele stałym. Widma emisji fluorescencji w ciele stałym jak również struktury związków wraz z oznaczeniami przedstawiono na **Rys. 14**.

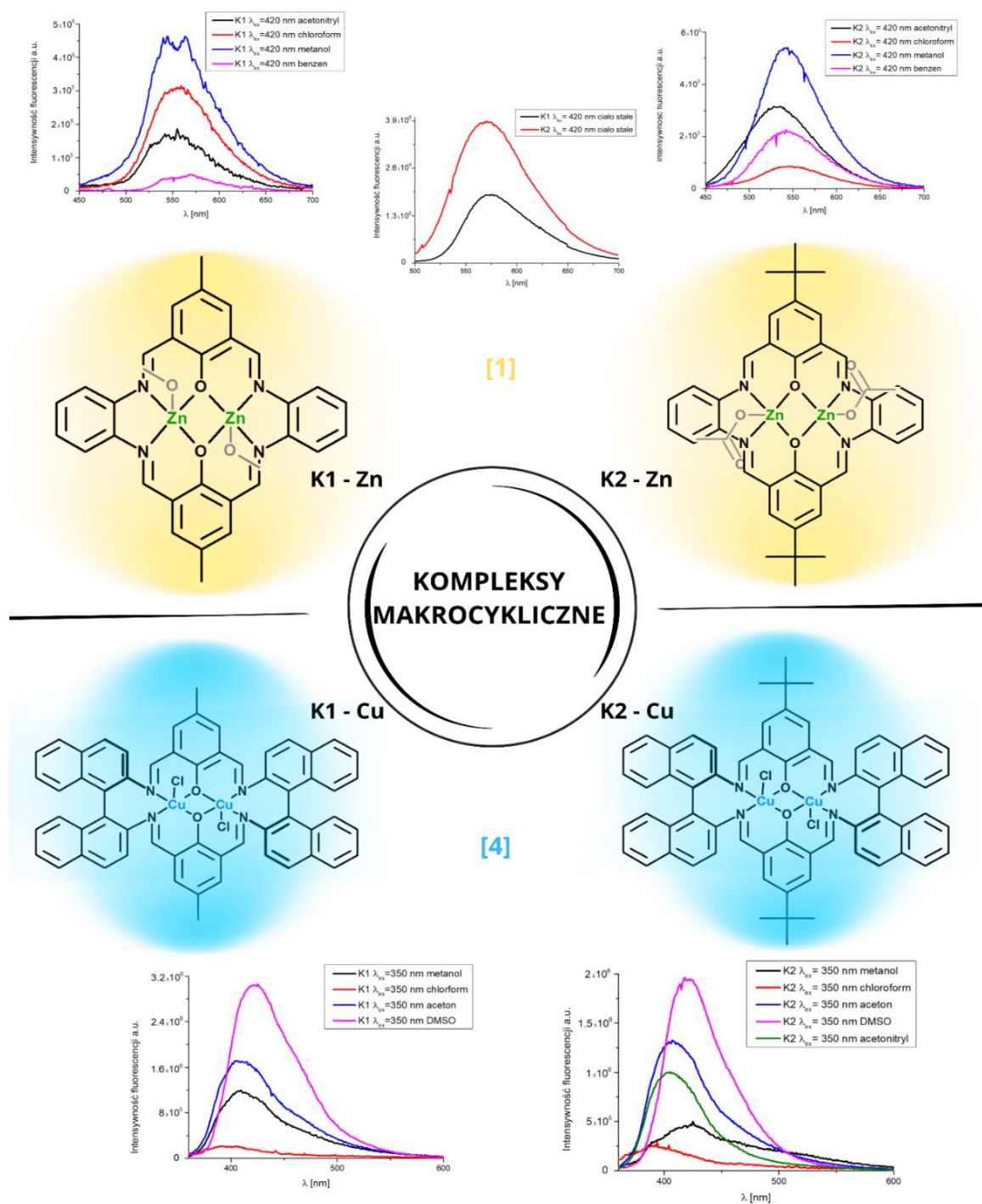
➤ *Widma emisji fluorescencji w ciele stałym - makrocycliczne kompleksy Zn(II)*

K1-Zn wykazał zieloną emisję przy $\lambda_{em}=573$ nm, a **K2-Zn** przy $\lambda_{em}=556$ nm po wzbudzeniu przy $\lambda_{ex}=420$ nm. W przypadku obu kompleksów odnotowano batochromowe przesunięcie pasm emisji w porównaniu z roztworem. Podobne zjawisko zostało wcześniej opisane przez Charlotte K. Williams i współautorów dla serii makrocyclicznych kompleksów cynku(II) [2+2], które wykazały emisję w zakresie $\lambda_{em}=569-630$ nm. Dla tych związków również stwierdzono batochromowe przesunięcia pasm emisji oraz znaczny spadek intensywności sygnału w stanie stałym w porównaniu z roztworami.⁷⁵ Zaobserwowane zmiany w położeniu i intensywności pasm emisji w zależności od stanu skupienia można przypisać oddziaływaniom międzycząsteczkowym pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami, które ograniczają obroty oraz drgania cząsteczki, co w konsekwencji prowadzi do zmiany ścieżki emisji i może następować zmniejszenie konkurujących przejść nieradiacyjnych. Należy zaznaczyć, że kompleksy różnią się pod kątem struktury molekularnej. W przypadku kompleksu **K2-Zn** obecność anionu octanowego skoordynowanego z centrum metalu umożliwia powstanie silnych międzycząsteczkowych oddziaływań wodorowych, które wpływają na emisję.

Podsumowując, otrzymane kompleksy wykazują właściwości luminescencyjne zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym (w przypadku kompleksów cynku(II)), co czyni je interesującymi kandydatami do potencjalnych zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych.

➤ *Widma emisji fluorescencji w ciele stałym - makrocycliczne kompleksy Cu(II)*

W przypadku kompleksów miedzi(II) zaobserwowano wygaszenie intensywności fluorescencji, co można przypisać paramagnetycznej naturze jonów miedzi(II), w konsekwencji nie zaobserwowano emisji.¹³⁰



Rys. 14 Schemat przedstawiający widma emisji fluorescencji makrocyklicznych kompleksów Zn(II) oraz Cu(II) w roztworze oraz ciała stałego. [1], [4]

4.2. Cienkie filmy otrzymane metodą „SC” oraz „TVD”

Cienkie warstwy badanych związków osadzono na płytkach krzemowych Si(111) metodą powlekania wirowego (SC) oraz metodą termicznego osadzania z fazy gazowej (TVD).

Depozycja cienkich warstw związków na podłożu krzemowym Si(111) metodą spin coating (SC) oraz ich szczegółowa charakterystyka z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM), spektroskopii fluorescencyjnej. Depozycja cienkich warstw metodą termicznego osadzania z fazy gazowej (TVD) oraz optymalizacja parametrów procesu została wykonana przez dr. Pawła Popielarskiego (Instytut Fizyki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy).

Morfologię i chropowatość powierzchni cienkich warstw scharakteryzowano za pomocą: mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM), elipsometrii spektroskopowej, jak również spektroskopii fluorescencyjnej. Dane dotyczące właściwości fluorescencyjnych cienkich warstw zaprezentowano w **Tabeli 1**.

Poniżej przedstawiono tylko najważniejsze dane dotyczące emisji fluorescencji warstw wykonanych metodą SC oraz TVD. Opis podzielono na trzy części.

1. Ligandy makrocycliczne

Cienkie warstwy makrocyclicznych zasad Schiffa [2+2] oraz [3+3] otrzymano metodą SC oraz TVD. Z uwagi na uzyskanie optymalnej grubości warstwy analizę właściwości fluorescencyjnych wykonano dla warstw otrzymanych metodą TVD. Cienkie, jednorodne materiały wykazywały fluorescencję w zakresie $\lambda_{em}=519-567$ nm przy wzbudzeniu w zakresie $\lambda_{ex}=320-350$ nm. Zarejestrowano batochromowe przesunięcie pasm emisji warstw w porównaniu z roztworem. Obserwowana emisja wynika z obecności wewnątrzcząsteczkowych przejść elektronowych $\pi-\pi^*$ (ILCT) oraz oddziaływań międzycząsteczkowych, zależnych od upakowania w sieci krystalicznej m.in. oddziaływań C-H... π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi oraz wiązań wodorowych. Dodatkowo, na właściwości optyczne ciał stałych ma wpływ stopień upakowania cząsteczkowego.¹³¹ Z uwagi na duży sprzężony układ π -elektronowy cienka warstwa makrocyclicznego liganda [3+3] **S1** generowała najwyższą intensywność fluorescencji.

2. Ligandy benzimidazolowe

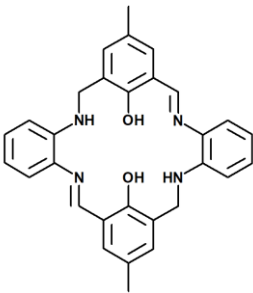
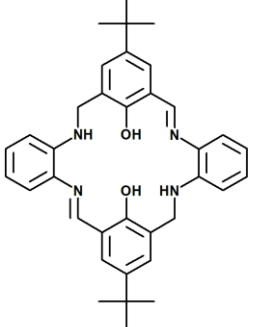
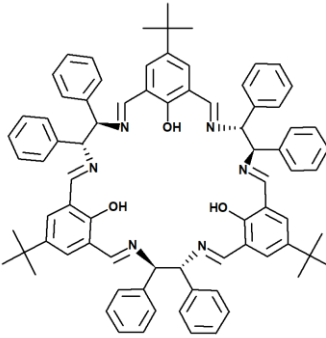
Depozycję cienkich warstw ligandów benzimidazolowych wykonano metodą SC. Cienkie warstwy wykazywały emisję w zakresie $\lambda_{em}=498-527$ nm przy wzbudzeniu pomiędzy $\lambda_{ex}=290-400$ nm. Obecność podstawnika elektronoakceptorowego w strukturze liganda **B2** znacząco wpłynęła na emisję cienkiej warstwy generując najwyższą intensywność fluorescencji spośród analizowanych warstw ligandów benzimidazolowych.

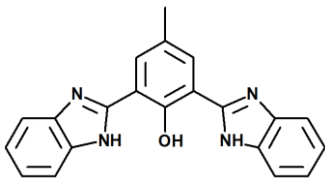
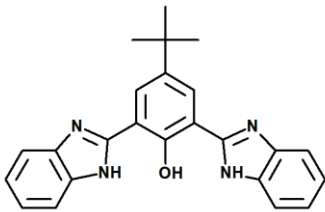
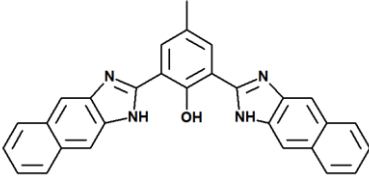
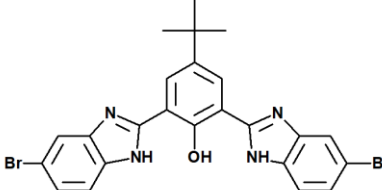
3. Makrocycliczne kompleksy cynku(II) i miedzi(II)

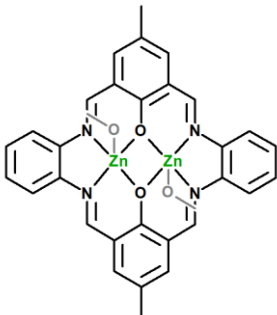
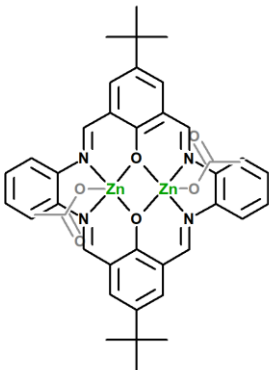
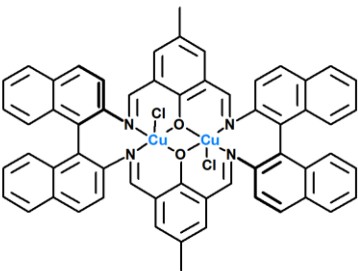
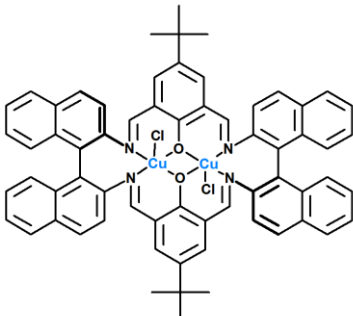
Makrocycliczne kompleksy Zn(II) naniesiono na krzemową płytkę metodą SC. Cienkie warstwy kompleksów Zn, zarówno **K1-Zn** jak i **K2-Zn** charakteryzują się wysoką intensywnością fluorescencji w zakresie $\lambda_{em}=554-565$ nm przy wzbudzeniu $\lambda_{ex}=420$ nm. Obserwowane pasmo emisji spowodowane jest przeniesieniem ładunku ligand-metal w kompleksie (MLCT). P.H. Amith Nayak i współautorzy wykorzystali dwa kompleksy Zn(II) z zasadami Schiffa do otrzymania cienkich fluorescencyjnych materiałów poprzez naparowywanie termiczne. Materiały te zastosowano jako warstwę emisyjną w diodach OLED i zaobserwowano emisję elektroluminescencji urządzenia w zakresie 546-552 nm. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania kompleksów cynku(II) z zasadami Schiffa w projektowaniu wysoce wydajnych urządzeń elektroluminescencyjnych.⁷⁷

Cienkie warstwy wyizolowanych, makrocyclicznych kompleksów Cu(II) wykonano za pomocą metody SC oraz TVD. Scharakteryzowano właściwości fluorescencyjne cienkich warstw. Materiały otrzymane metodą SC wykazywały bardzo słabą emisję fluorescencji w porównaniu do warstw wykonanych metodą TVD, dla których zaobserwowano emisję w zakresie $\lambda_{em}=372-686$ nm przy wzbudzeniu $\lambda_{em}=320$ nm. Emisja związana jest z reakcjami międzycząsteczkowego przeniesienia ładunku metal-ligand (MLCT) w kompleksach. Znane są cienkie warstwy kompleksu miedzi(II) otrzymane poprzez depozycję (TVD), które zastosowano jako warstwa emisyjna w diodzie OLED. Maksymalną emisję urządzenia zaobserwowano przy wartości $\lambda_{em}=510$ nm.¹³²

Tabela 1. Wybrane dane dotyczące właściwości fluorescencyjnych cienkich warstw ligandów makrocyklicznych, ligandów benzimidazolowych oraz kompleksów makrocyklicznych otrzymanych metodą powlekania wirowego (SC) lub termicznego osadzania z fazy gazowej (TVD).

Pub.	Związek	Wzór strukturalny	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Int. fluorescencji [a.u.]
LIGANDY MAKROCYKLICZNE					
[2] TVD	L1		350	567	85784
	L2		350	519	101122
[5] TVD	S1		320 330 350	526 523 528	1005668 955003 877964

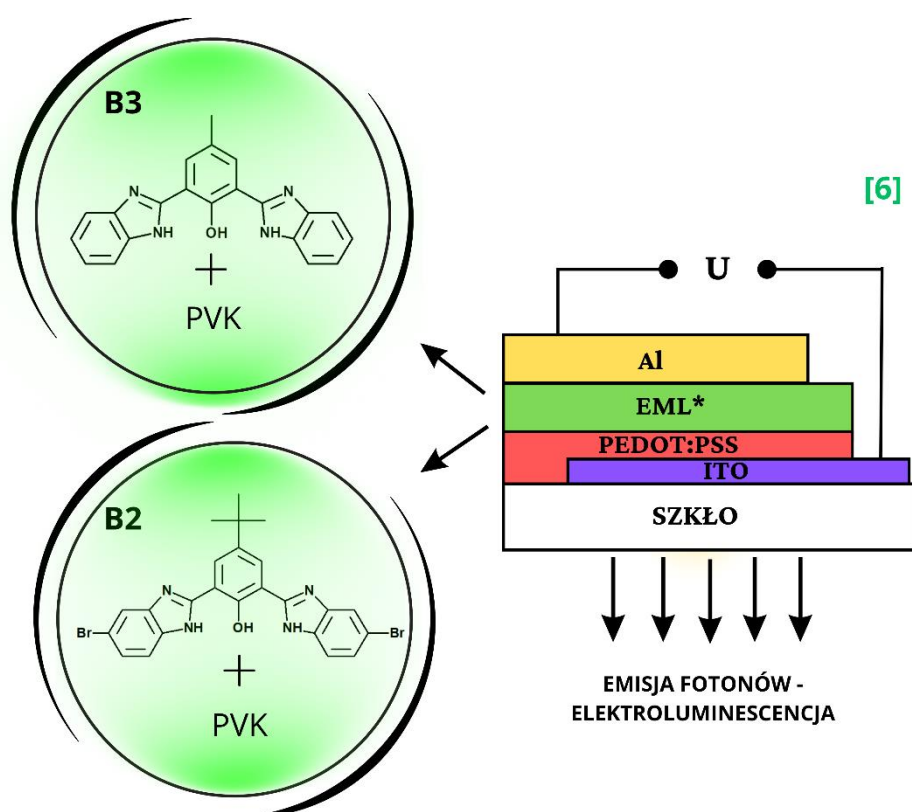
Pub.	Związek	Wzór strukturalny	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Int. fluorescencji [a.u.]
LIGANDY BENZIMIDAZOŁOWE					
[3] SC	L1B		290 360 400	527 529 533	5485 15780 10100
	L2B		290 360 400	504 503 503	9290 5060 12095
[6] SC	B1		350 370 400	Brak emisji fluorescencji	
	B2		350 370 400	498 498	64719 92134

Pub.	Związek	Wzór strukturalny	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Int. fluorescen- cji [a.u.]
KOMPLEKSY MAKROCYKLICZNE					
[1] SC	K1-Zn		420	554	647605
	K2-Zn		420	565	459555
[4] TVD	K1-Cu		320	372 474	518885 107320
	K2-Cu		320	386 481 575 686	27980 15870 5050 9145

CZĘŚĆ APLIKACYJNA

4.3. Zastosowanie otrzymanych związków w diodach OLED

Proces otrzymywania organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), w których wykorzystano wyizolowane ligandy **B1**, **B2** i **B3** został szczegółowo opisany w publikacji [6]. [Rys.15], [Tabela 2]. Do badań aplikacyjnych wybrano ligandy benzimidazolowe charakteryzujące się najwyższą intensywnością emisji fluorescencji w cieple stałym.



Rys. 15 Schemat przedstawia diodę OLED o konstrukcji: ITO/PEDOT:PSS/**B1/B3**+PVK/Al.

Tabela 2. Wybrane parametry wytworzonych urządzeń OLED.

Struktura:					
ITO/PEDOT:PSS/warstwa aktywna/Al	λ_{ELmax} [nm]	U_{on} [V]	B_{max} [cd/m ²]	$Max\ CE$ [cd/A]	d [nm]
OLED-B2	528	5.68	401	0.41	112±1.1
OLED-B3	531	6.34	504	0.49	110.0±1.2

Pochodne benzimidazolu **B2** i **B3** domieszkowane PVK wykazują emisję w zakresie λ_{em} =528-531 nm. Różnica pomiędzy wartością maksimum emisji ($\Delta\lambda_{ELmax}$ =4 nm) między **OLED-B2** (528 nm) i **OLED-B3** (531 nm) wynika z różnej struktury pochodnych benzimidazolu. Wprowadzenie do układu podstawników o różnych efektach elektronowych znacząco wpływa na właściwości elektroniczne, jak również przerwy energetyczną materiałów emisyjnych. Przerwa energetyczna pomiędzy najniższym stanem wzbudzonym a stanem podstawowym determinuje czas życia fotoluminescencji i wydajności kwantowej. Obserwuje się zależność wykładniczą.^{133,134} Pochodne benzimidazolu podstawione grupami elektrodonorowymi wykazują niższe wydajności kwantowe fluorescencji w porównaniu do benzimidazoli podstawionych grupami elektronoakceptorowymi.¹³⁵ Na charakterystykę emisji ma również wpływ: matryca polimerowa (PVK) i stopień domieszkowania. Na przestrzeni lat otrzymano wiele diod OLED wykorzystując pochodne imidazolu jako warstwę emisyjną. J.V. Grazulevicius i współautorzy skonstruowali cztery diody OLED o konstrukcji: ITO/MoO₃/NPB/EML/TSPO1/TPBi/LiF/Al emitujące niebieskie światło. Maksymalną jasność diod zarejestrowano w zakresie: 418-437 nm, luminacja wynosiła 840-1430 cd/m² przy natężeniu prądu wynoszącym odpowiednio 0.38-0.43 V.¹³⁶

OLED-B2 wykazuje napięcie początkowe (U_{on}) wynoszące 5,68 V i maksymalną luminancję wynoszącą 401 cd/m², podczas gdy **OLED-B3** wykazuje 6,34 V i 504 cd/m². Konfiguracja warstw, w tym anoda ITO/PEDOT i katoda Al, wraz ze specyficznym luminoforem (**B2** lub **B3**), wpływa na równowagę wstrzykiwania ładunku i wydajność rekombinacji, warunkując luminancję.

Różnice w wydajności prądowej (Max CE) między **OLED-B2** (0,41 cd/A) i **OLED-B3** (0,49 cd/A) można przypisać różnym szybkościom rekombinacji i wydajnościom kwantowym materiałów emisyjnych. Wydajny bilans ładunków (równy wtrysk elektronów i dziur) w warstwie aktywnej prowadzi do wyższych szybkości rekombinacji, a tym samym do wyższej jasności. Każda nierównowaga w postaci: migracji wywołanych elektronami, degradacji fotochemicznej, degradacji elektrochemicznej, awarii termomechanicznej, rozpadu termicznego, rozpadu elektrycznego oraz obecności zanieczyszczeń skutkuje wygaszeniem i niższą wydajnością urządzenia.¹³⁷

Maksymalna jasność (Bmax) osiągnięta przez **OLED-B3** (504 cd/m²) w porównaniu do **OLED-B2** (401 cd/m²) sugeruje, że domieszkowany **B3** PVK ma wyższą wydajność kwantową fotoluminescencji lub lepsze właściwości transportu ładunku.

Grubość warstwy aktywnej ($d \approx 110-112$ nm) oraz współczynnik załamania światła również odgrywają kluczową rolę w wydajności urządzenia wpływając na długość ścieżki optycznej.⁹⁸ Optymalna grubość zapewnia wydajny transport ładunku i rekombinację bez znacznych strat.¹³⁸

4.4. Właściwości sensoryczne – selektywna wrażliwość na wybrane jony metali

Cykliczna pochodna benzimidazo[1,2-a]chinoliny **L1** w roztworze DMSO wykazuje właściwości sensoryczne w stosunku do jonów Zn^{2+} i Mg^{2+} w zakresie stężeń jonów Zn^{2+} $C=0,01\text{--}14,65\text{ }\mu\text{M}$ i jonów Mg^{2+} $C=0,01\text{--}59,43\text{ }\mu\text{M}$.

Współczesne badania potwierdzają zdolność do selektywnego wykrywania jonów metali przez ligandy benzimidazolowe. Xuan Zhang w swojej pracy opisał badania dotyczące pochodnej benzimidazolu 2,6-dibenzoimidazoly-4-metoksyfenolu (BBMP), prezentując ją jako nowoczesny fluorescencyjny czujnik chemiczny selektywnie wrażliwy na jony Cu^{2+} i Zn^{2+} . Granica wykrywalności wynosiła odpowiednio $0\text{--}5\text{ }\mu\text{M}$ i $0,16\text{ }\mu\text{M}$ dla jonów Cu^{2+} , a także $0\text{--}10\text{ }\mu\text{M}$ i $0,1\text{ }\mu\text{M}$ dla jonów Zn^{2+} .¹³⁹

Nowy kompozyt **ZnOnf-L1** uzyskano w wyniku syntezy liganda bezimidazolowego **L1** z nanowłóknami tlenku cynku(II) ZnO. Syntezę nowego materiału kompozytowego wykonano podczas stażu w Instytucie Fizyki Atomowej i Spektroskopii, Uniwersytet Łódzki, Ryga), we współpracy z zespołem dr. Romana Vitera.

Kompozyt **ZnOnf-L1** selektywnie wykrywa jony Zn^{2+} w zakresie stężeń $C=0\text{--}4\text{ }\mu\text{M}$. W miarę dodatku jonów Zn^{2+} następuje liniowe wygaszanie intensywności fotoluminescencji oraz przesunięcie maksimum emisji z $\lambda_{\text{em}}=427\text{ nm}$ o $\Delta\lambda_{\text{em}}=4\text{ nm}$. Zarejestrowano również wzrost intensywności fotoluminescencji oraz przesunięcie maksimum $\Delta\lambda_{\text{em}}=2\text{ nm}$ w miarę dodatku jonów Mg^{2+} w zakresie stężeń $C=0\text{--}32\text{ }\mu\text{M}$, przy maksimum emisji $\lambda_{\text{em}}=427\text{ nm}$.

Wykonano badania które wykazały, że kompozyt **ZnOnf-L1** nie wykazuje właściwości sensorycznych względem jonów Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} .

Zmiany intensywności emisji po dodaniu jonów metali mogą wynikać z mechanizmu fotoindukowanego przeniesienia ładunku (PCT).¹⁰⁵

5. Uwagi końcowe i wnioski

Celem niniejszej pracy była synteza, charakterystyka spektroskopowa oraz analiza właściwości optycznych wielodonorowych ligandów (zasad Schiffa), pochodnych benzimidazolowych oraz kompleksów cynku(II) i miedzi(II).

Osiągnięto założone cele, w wyniku, czego otrzymano dwa ligandy makrocykliczne [2+2] **L1** oraz **L2**, dwa ligandy makrocykliczne [3+3] **S1** oraz **S1a**, pięć ligandów benzimidazolowych modyfikowanych podstawnikami: -brom, -grupa fenyłowa -metyłowa, -*tert*-butylowa oraz naftoimidazol **L1B**, **L2B**, **B1**, **B2**, **L1**, jak również dwa makrocykliczne kompleksy cynku(II) **K1-Zn**, **K2-Zn** i dwa makrocykliczne kompleksy miedzi(II) **K1-Cu**, **K2-Cu**. Otrzymane związki scharakteryzowano za pomocą metod strukturalnych i spektroskopowych w roztworze i w ciele stałym: NMR, IR, UV-Vis, analizy elementarnej, analizy termicznej, rentgenowskiej analizy strukturalnej a oddziaływania międzycząsteczkowe określono poprzez analizę powierzchni Hirshfelda. Ważnym elementem niniejszej pracy była analiza właściwości optycznych związków przy pomocy obliczeń DFT. W wyniku zastosowania metody powlekania wirowego (SC) oraz termicznego osadzania z fazy gazowej (TVD) otrzymano cienkie, jednorodne, fluorescencyjne warstwy.

Wykonane analizy pozwoliły określić strukturę, czystość, właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków w roztworze, ciele stałym, cienkich materiałach oraz jednorodność i morfologię powierzchni cienkich warstw. Dzięki temu sklasyfikowano związki mające obiecujące właściwości optyczne, które mogą mieć zastosowanie jako warstwa emisyjna w urządzeniach elektroluminescencyjnych.

Dzięki współpracy z grupą prof. dr hab. Ewy Gondek z Wydziału Fizyki Politechniki Krakowskiej skonstruowano i scharakteryzowano pięć diod OLED, i potwierdzono wysokie parametry świecenia.

Poniżej przedstawiono podsumowanie i wnioski sformułowane na podstawie realizacji zamierzonych celów badawczych. Podzielono je na trzy główne grupy obejmujące odpowiednio:

1) Ligandy makrocykliczne

a) Makrocykliczne ligandy [2+2] – L1 i L2 [2]

- W wyniku reakcji kondensacji dialdehydu i diaminy otrzymano dwa makrocykliczne ligandy pochodne o-fenylendiaminy i 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu **L1** lub 4-*tert*-butylo-2,6-diformylfenolu **L2**;
- Z uwagi na strukturę makrocykli **L1** i **L2** rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność licznych oddziaływań wewnątrz i międzycząsteczkowych, co implikuje ściśle upakowaną sieć krystaliczną;
- Na widmach elektronowych UV-Vis zaobserwowano pasma absorpcyjne pochodzące od pierścieni aromatycznych, od przejść $\pi-\pi^*$ grupy azometinowej 336-350 nm dla **L1** i 338-346 nm dla **L2** oraz pasm związanych z przejściami wewnątrzligandowymi IL w zakresie 382-390 nm;
- Ligandy **L1** oraz **L2** to duże sprzężone układy π -elektronowe charakteryzujące się płaską i sztywną strukturą, poprzez co wykazują wysoką intensywność emisji fluorescencji w roztworze i ciele stałym;
- Obecność różnych podstawników sterycznych przyłączonych do pierścienia fenyłowego, ligand **L1** (metylo), ligand **L2** (*tert*-butylo) oraz oddziaływań z rozpuszczalnikiem o różnej polarności powoduje znaczne różnice w intensywności oraz przesunięciach pasm emisji;
- W wyniku tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem, a fluoroforem (**L1**) następuje wzrost intensywności emisji fluorescencji w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika;
- Intensywność pasma emisji liganda **L1** znacznie przewyższa wartości emisji liganda **L2** przy wzbudzeniach $\lambda_{ex}=295$ nm oraz 350 nm. Powodem różnic może być obecność różnych podstawników sterycznych, co generuje zmiany w upakowaniu cząsteczek w ciele stałym;
- Ściśle upakowana struktura liganda **L1** oraz liganda **L2** prowadzi do batochromowego przesunięcia pasm emisyjnych w porównaniu z roztworem.

b) Makrocykliczne ligandy [3+3] – S1 i S1a [5]

- W wyniku reakcji kondensacji 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu z (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-difenyloetylenodiaminą **S1** lub (1*S*,2*S*)-(-)-1,2-difenyloetylenodiaminą **S1a** otrzymano dwa makrocykliczne ligandy [3+3];
- Struktura makrocyklu składająca się z dziewięciu pierścieni fenolowych warunkuje tworzenie oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi C-H... π oraz liczne słabe oddziaływania H...H oraz C...H, co w konsekwencji przekłada się na gęste upakowanie w sieci krystalicznej;
- Widma elektronowe UV-Vis z uwagi na budowę strukturalną ligandów **S1** i **S1a** posiadały pasma związane z przejściami elektronów π - π^* pierścieni aromatycznych, przejściami π - π^* grupy azometinowej w zakresie 345-346 nm oraz pasmo związane z przejściami wewnątrzligandowymi przy 451 nm;
- Przejścia π - π^* w obrębie chromoforu ugrupowania azometinowego warunkują żółtą emisję fluorescencji ligandów **S1** i **S1a** w zakresie λ_{em} =540–549 nm;
- Wykazano wyższą intensywność pasm emisji w cieple stałym liganda **S1a** w porównaniu do liganda **S1**. Różnica może być uwarunkowana 27 członową wewnętrzną strukturą makrocyklu, która generuje obecność pustych przestrzeni, co pozwala na umiejscowienie w jej wnętrzu cząsteczki rozpuszczalnika. Z uwagi na tworzenie się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, mogą następować różnice emisyjne;
- Związek **S1a** wykazywał wydłużony czas zaniku luminescencji (2.24 ns) w porównaniu do związku **S1** (1.02 ns), co wskazuje na inną ścieżkę emisji.

2) Ligandy benzimidazolowe

a) Ligandy benzimidazolowe - L1B i L2B [3]

- W wyniku reakcji kondensacji otrzymano dwa ligandy benzimidazolowe pochodne o-fenylenodiaminy i 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu **L1B** oraz 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu **L2B**;
- Wykonano analizę rentgenostrukturalną ligandów **L1B** oraz **L2B**, różniących się podstawnikiem sterycznym, **L1B** –metylo, **L2B** –*tert*-butylo, oraz rodzajem rozpuszczalnika obecnego w sieci krystalicznej. Obecność rozpuszczalnika

polarnego (octan etylu bądź metanol) w sieci krystalicznej przyczynia się do powstawania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. W przypadku rozpuszczalnika niepolarnego (n-heksanu) nie zaobserwowano tego rodzaju wiązań;

- Polarność rozpuszczalnika wpływa na upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej i właściwości optyczne cząsteczki, gdyż ma znaczący wpływ na tworzenie wiązań wodorowych;
- Obecność pierścienia benzimidazolowego oraz grupy fenolowej –OH wpływa na właściwości transportowe elektronów, cząsteczki są zdolne do wielokrotnych procesów szybkiej wymiany protonów, co w konsekwencji sprawia, że ligandy **L1B** oraz **L2B** wykazują wysoką intensywność fluorescencji;
- Właściwości luminescencyjne ligandów **L1B** oraz **L2B** (λ_{em} = 541–550 nm dla **L1B** i λ_{em} = 538–558 nm dla **L2B**) zależą od polarności rozpuszczalnika. Wzrost polarności rozpuszczalnika, zwiększa zdolność związków do tworzenia wiązań wodorowych z substancją rozpuszczoną, powoduje batochromowe przesunięcie pasm emisji;
- Dla ligandów **L1B** oraz **L2B** obserwuje się proces ESIPT, określony na podstawie obliczeń DFT, występowanie tautomerii ketonowo-enolowej oraz dużego przesunięcia Stokesa ok. 200 nm i rozdzielenia pasm emisji;
- Analiza DFT właściwości optycznych **L1B** oraz **L2B** wykazała, że absorpcja związków wynika głównie z dominującej w podstawowym stanie elektronowym formy enolowej tautomeru, a emisja występuje głównie z formy ketonowej generowanej po przeniesieniu protonu ze stanu wzbudzonego;
- Ligandy **L1B** oraz **L2B** wykazują wysoką intensywność fluorescencji w ciele stałym w szerokim zakresie wzbudzeń λ_{ex} = 350–460 nm. Różnice pomiędzy maksimum emisji liganda **L1B** λ_{em} = 520 nm oraz liganda **L2B** λ_{em} = 505 nm są wynikiem obecności podstawników o różnej zawadzie sterycznej: **L1B** –metyl, **L2B** –*tert*-butyl. Grupa *tert*-butylowa redukuje ilość międzycząsteczkowych oddziaływań pomiędzy pierścieniami aromatycznymi π - π , tym samym wpływając na ścieżkę emisji;
- Maksima emisji ligandów **L1B** i **L2B** ulegają batochromowemu przesunięciu w ciele stałym w porównaniu do roztworu, co wynika z obecności międzycząsteczkowych oddziaływań π - π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi;

- Zaobserwowane wysokie intensywności emisji zarówno w roztworze jak i ciele stałym wskazują na nie jako na idealnych kandydatów na czujniki fluorescencyjne lub komponenty organicznych diod elektroluminescencyjnych;
- Ligandy **L1B** oraz **L2B** wykazują selektywne właściwości sensoryczne względem jonu Zn^{2+} poprzez obecność atomów donorowych tlenu oraz azotu w strukturze oraz łatwość koordynacji.

b) Ligandy benzimidazolowe - **B1**, **B2** i **B3** [6]

- W wyniku reakcji kondensacji otrzymano dwa nowe ligandy benzimidazolowe pochodne 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu i 2,3 diaminonaftalenu **B1** oraz 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu i 4-bromo-1,2-diaminobenzenu **B2**;
- Rentgenowska analiza strukturalna ligandów **B1** i **B2** wykazała obecność trzech wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H...O, O-H...N i C-H...N stabilizujących cząsteczkę;
- W sieci krystalicznej ligandów **B1** oraz **B2** zaobserwowano kanały o całkowitej potencjalnej objętości wynoszącej 1522.5 Å³ (51.1%) – ligand **B1**; 443.1 Å³ (16.9%) – ligand **B2**, co wskazuje na potencjalne właściwości sensoryczne tych związków w stosunku do cząsteczek np. rozpuszczalników;
- Obserwowane różnice w wydajności kwantowej emisji fluorescencji pomiędzy ligandami **B2** $Q=0.76$, **B1** $Q=0.22$, jak również w położeniu maksimum emisji $\lambda_{em}=530$ nm **B1**, $\lambda_{em}=513$ nm **B2**, $\lambda_{em}=537$ nm **B3** wynikają z obecności w strukturze podstawników o różnych właściwościach sterycznych i elektronowych;
- Dla ligandów **B1**, **B2** i **B3** odnotowano duże przesunięcie Stokesa 163-180 nm oraz dwupasmowe widma emisyjne odpowiadające dwóm formom struktury cząsteczkowej będące wynikiem tautomerii ketonowo-enolowej i procesu ESIPT;
- Na widmach elektronowych UV-Vis **B1**, **B2** i **B3** obserwowano pasma przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ ugrupowania benzimidazolowego w zakresie 310-352 nm i 362-375 nm. Pasma wynikające z obecności tautomerycznych form keto-enolowych związków pojawiły się w zakresie 436–454 nm dla **B1** i przy 421 nm dla **B3**;

- Różnice w budowie strukturalnej pomiędzy ligandami **B1**, **B2** oraz **B3** implikują odmienne położenia pasm emisji fluorescencji w ciecie stałym. Wzbudzenie w szerokim zakresie przy $\lambda_{\text{ex}}=350, 370$ i 400 nm dla **B1**, **B2** i **B3** spowodowało emisję pomiędzy $\lambda_{\text{em}}=544-548$ nm dla **B1** i $\lambda_{\text{em}}=517-520$ nm dla **B2** i **B3**. Niska intensywność fluorescencji liganda **B1** związana jest z ułożeniem i obecnością pierścieni naftalenowych w sieci, między którymi występują międzycząsteczkowe oddziaływania typu $\pi-\pi$. Ponadto ułożenie pierścieni równolegle względem siebie (ring stacking) może tłumić emisję fluorescencji;
- Skonstruowano dwa urządzenia OLED (**OLED-B2** i **OLED-B3**) z warstwą aktywną (**B1/B2/B3** + PVK) o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/warstwa aktywna/Al; Zmierzona większa maksymalna jasność (B_{max}) dla **OLED-B3** (504 cd/m^2) w porównaniu do **OLED-B2** (401 cd/m^2) sugeruje, że domieszkowany **B3**+PVK ma wyższą wydajność kwantową fotoluminescencji lub lepsze właściwości transportu ładunku. Dodatkowo stwierdzono, że na właściwości spektroskopowe diod wpływa steryczny i elektronowy charakter podstawników bazując na obserwowanych różnicach w oddziaływaniach międzycząsteczkowych;
- Maksimum emisji diod zaobserwowano przy 535 nm dla **B2** i 530 nm dla **B3**, które są związane z przejściami $\pi-\pi^*$ pierścienia benzimidazolowego. Pomiar wykonano przy pomocy spektroskopii luminescencyjnej o rozdzielczości czasowej przy wzbudzeniu impulsowym promieniowaniem synchrotronowym (SR);
- Ligandy **B2** oraz **B3** wykazują podobny czas zaniku luminescencji ok. 1.7 ns . Szybki czas rozpadu podkreśla znaczenie procesów nieradiacyjnych.

c) Ligand benzimidazolowy - L1 [7]

- W wyniku reakcji kondensacji otrzymano nowy ligand benzimidazolowy **L1** pochodną 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu i 2-(2-aminofenyl)-1H-benzimidazolu;
- Na widmach elektronowych UV-Vis **L1** występują szerokie pasma absorpcji przy 269 i 303 nm, związane z przejściami $\pi-\pi^*$ pierścieni aromatycznych. Ponadto zarejestrowano pasmo przejść CH-N pierścienia benzimidazolowego przy 357 nm;
- Wysoka intensywność fluorescencji ($Q=0.26$) zarejestrowana w roztworze przy emisji 423 nm oraz przesunięcie Stokesa (66 nm) wynikają z obecności wielu oddziaływań π elektronowych warunkujących daną ścieżkę emisji;

- Obserwowana wysoka intensywność luminescencji liganda **L1** w ciele stałym oraz batochromowe przesunięcie pasma emisyjnego w porównaniu do roztworu wynika m.in. ze ścisłego upakowania cząsteczek w ciele stałym i związanych z tym oddziaływań międzycząsteczkowych;
- Ligand **L1** wykazywał jonoselektywność względem jonów Zn^{2+} i Mg^{2+} w zakresie stężeń: odpowiednio 0.01-14.65 μM dla jonów Zn^{2+} i 0.01-59.43 μM dla jonów Mg^{2+} ;
- Otrzymano nowy kompozyt **ZnOnf-L1**, gdzie **ZnOnf** - nanowłókna tlenku cynku(II) i badano jego właściwości jonoselektywne w stosunku do jonów Zn^{2+} i Mg^{2+} ;
- **ZnOnf-L1** selektywnie wykrywa jony Zn^{2+} przy $\lambda_{\text{em}}=427$ nm (przesunięcie maksimum emisji $\Delta\lambda_{\text{em}}=4$ nm, $C=0-4$ μM) oraz jon Mg^{2+} przy $\lambda_{\text{em}}=427$ nm (przesunięcie maksimum emisji $\Delta\lambda_{\text{em}}=2$ nm, $C=0-32$ μM) w wyniku mechanizmu fotoindukowanego przeniesienia ładunku (PCT).

3). Kompleksy makrocycliczne [2+2]

a) Makrocycliczne kompleksy cynku(II) – K1-Zn i K2-Zn[1]

- W wyniku syntezy templatowej uzyskano dwa nowe makrocycliczne wielodonorowe kompleksy Zn(II), otrzymane w wyniku reakcji dwuwodnego octanu cynku(II) z o-fenylendiaminą i 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydem (**K1-Zn**) lub 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolem (**K2-Zn**);
- Na widmach elektronowych UV-Vis kompleksów Zn(II) zarejestrowano pasma w zakresie 324-360 nm dla **K1-Zn** i 310-340 nm dla **K2-Zn** związane z charakterystycznymi przejściami elektronów $\pi-\pi^*$ grupy azometinowej. W zakresie 408-425 nm **K1-Zn** i **K2-Zn** zarejestrowano pasma MLCT;
- Obecność różnych anionów skoordynowanych z centrum metalu, MeO^-/OH^- **K1-Zn** oraz AcO^- w **K2-Zn**, a także podstawników o różnej zawadzie sterycznej, *metyl* **K1-Zn** oraz *tert*-butyl **K2-Zn** prowadzi do pojawienia się odmiennych oddziaływań międzycząsteczkowych co skutkuje inną ścieżką emisji $\lambda_{\text{em}}=556-573$ nm dla **K1-Zn** i $\lambda_{\text{em}}=534-550$ nm dla **K2-Zn**. Luminescencja w kompleksach cynku(II) powiązana jest z wewnątrzligandowym przeniesieniem ładunku. Z uwagi na stabilną konfigurację d^{10} jonu Zn(II) w kompleksach cynku(II) nie obserwuje się

efektu wewnętrznego ciężkiego atomu w stanach wzbudzonych i wpływu sprzężenia spinowo-orbitalnego na przejścia międzysystemowe i wygaszenie fluorescencji;

- W przypadku **K2-Zn** zarejestrowano batochromowe przesunięcie pasm emisji oraz wzrost intensywności fluorescencji w zależności od polarności rozpuszczalnika, co wynika z tworzenia się oddziaływań wodorowych pomiędzy polarnym rozpuszczalnikiem, a związkiem;
- Anion octanowy skoordynowany z jonem metalu, generuje powstawanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, ograniczających rotacje oraz drgania cząsteczki, co zmniejsza nieradiacyjny kanał rozpadu w stanie wzbudzonym i modyfikuje ścieżkę emisji. Różnice w budowie strukturalnej kompleksów przekładają się na wyższą intensywność luminescencji w cieple stałym kompleksu **K2-Zn**.

b) Makrocycliczne kompleksy miedzi(II) - **K1-Cu** i **K2-Cu** [5]

- W wyniku syntezy templatowej otrzymano dwa nowe makrocycliczne dijadrowe kompleksy miedzi(II), (*R*)-(+) -1,1-binaftaleno-2,2-diaminy i 2-hydroksy-5-metylo-1,3-benzenodikarboksyaldehydu **K1-Cu** lub 4-*tert*-butylo-2,6-diformylofenolu **K2-Cu** z dihydratem chlorku miedzi(II);
- Badania właściwości magnetycznych **K1-Cu** i **K2-Cu** wykazały bardzo silne oddziaływania wymiany antyferromagnetycznej $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ na co wskazuje wartość całki $J_{\text{Cu-Cu}} = -305,66 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ dla **K1-Cu** i $J_{\text{Cu-Cu}} = -328,45 \pm 0,16 \text{ cm}^{-1}$ dla **K2-Cu**;
- Oddziaływania spin-spin pomiędzy jonami Cu(II) w dimerach w obu kompleksach spowodowały poszerzenie widm EPR i brak wystąpienia anizotropii dla czynnika g;
- Na widmie elektronowym UV-Vis kompleksów miedzi(II) zarejestrowano pasma w zakresie 272–290 nm związane z przejściami elektronów $\pi\text{-}\pi^*$ pierścieni aromatycznych, przejść $\pi\text{-}\pi^*$ ugrupowania azometinowego w zakresie 322–324 nm dla **K1-Cu** oraz 322–328 nm dla **K2-Cu**. Dodatkowo obserwowano pasma związane z przejściem ligand-metal (LMCT) w zakresie 388–408 nm;
- Na widmie elektronowym UV-Vis zarejestrowano również pasma absorpcji przejść d-d przy 660 nm dla **K1-Cu** i 664 nm dla **K2-Cu**, na których położenie ma wpływ

geometria związków: piramida kwadratowa (**K1-Cu**) lub bipiramida-trygonalna (**K2-Cu**), gdzie jony miedzi(II) są przesunięte w kierunku wierzchołkowego anionu chlorkowego;

- Subtelne różnice w intensywności pasm emisji **K1-Cu** $\lambda_{em}=398-424$ nm i **K2-Cu** $\lambda_{em}=392-424$ nm, wynikają z obecności różnych podstawników, -metylo **K1-Cu** oraz -*tert*-butylo **K2-Cu**, które wpływają na upakowanie sieci;
- Oddziaływania wodorowe pomiędzy kompleksami, a rozpuszczalnikiem powodują batochromowe przesunięcie pasm emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.

Poniżej przedstawiono podsumowanie i wnioski sformułowane na podstawie realizacji zamierzonych celów badawczych dotyczące cienkich warstw otrzymanych metodą SC oraz TVD. Podzielono je na trzy główne grupy obejmujące odpowiednio:

1) Ligandy makrocykliczne

a) Makrocykliczne ligandy [2+2] – L1 i L2 [2]

- Emisja cienkich warstw otrzymanych metodą TVD **L1/Si** i **L2/Si** wynika z rodzaju upakowania cząsteczek na poziomie molekularnym, a dobranie odpowiedniej metody nanoszenia (TVD) pozwalało na otrzymanie warstw o optymalnej grubości i jednorodności;
- Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe IL oraz międzycząsteczkowe $\pi-\pi^*$ występujące w cienkich warstwach materiału **L1/Si** i **L2/Si** generują wysoką intensywność emisji filmów $\lambda_{em}=560$ nm przy wzbudzeniu $\lambda_{ex}=350$ nm;
- Obecność oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ułatwia przepływ elektronów, i warunkuje właściwości półprzewodnikowe obu materiałów.

b) Makrocycliczne ligandy [3+3] – S1 i S1a [5]

- Właściwości optyczne, półprzewodnikowe oraz wielkość przerwy energetycznej (3.46 ± 0.01 eV) cienkiego jednorodnego materiału otrzymanego metodą TVD **S1/Si**, wynikają z obecności dziewięciu pierścieni aromatycznych w strukturze liganda **S1**, sprawiając, że jest to duży π elektronowy układ o dużej gęstości elektronowej;
- Materiał **S1/Si** wykazuje emisję przy $\lambda_{em}=518\text{nm}$ i $\lambda_{em}=528\text{ nm}$ przy długościach fali wzbudzenia $\lambda_{ex}=320\text{-}400\text{ nm}$, a także hipsochromowe przesunięcie maksimum emisji w porównaniu z roztworem, co jest prawdopodobnie rezultatem ścisłego upakowania cząsteczek w ciele stałym, ograniczającym swobodny przepływ elektronów.

2) Ligandy benzimidazolowe

a) Ligandy benzimidazolowe - L1B i L2B [3]

- Odmienne drogi rozpraszania energii w roztworze i w ciele stałym powodują znacznie niższą intensywność pasm emisyjnych cienkich warstw **L1/Si** i **L2/Si** otrzymanych metodą SC, które wykazują emisję w zakresie 503-533 nm.

b) Związki benzimidazolowe - B1, B2 i B3 [6]

- Maksimum i intensywność emisji cienkiej warstwy związku **B2** naniesionej za pomocą metody powlekania wirowego (SC) jest porównywalna z emisją **B2** w ciele stałym, co wskazuje na odpowiedni dobór parametrów nanoszenia, a w konsekwencji uzyskanie pożądanej grubości i jednorodności materiału.

3) Kompleksy makrocycliczne [2+2]

a) Makrocycliczne kompleksy cynku(II) – K1-Zn i K2-Zn[1]

- Wartości parametrów chropowatości $R_a=53.5\text{-}194\text{ nm}$ i $R_q=59.9\text{-}121\text{ nm}$ dla **K1/Si** oraz $R_a=6.02\text{-}12.3$ i $R_q=7.10\text{-}9.66\text{ nm}$ dla **K2/Si** wskazują na uzyskanie cienkich, jednorodnych filmów kompleksów cynku(II) metodą SC. Wykorzystanie polimeru jako środka stabilizującego, powoduje powstanie grubszych i bardziej szorstkich

warstw. Ponadto, zastosowanie PS w materiałach może ograniczyć ruch cząsteczek w stałej matrycy, co zmniejsza możliwość nieradiacyjnego procesu rozpadu stanów wzbudzonych i wpływa na emisję fluorescencji;

- Obecność przejść wewnątrzligandowych oraz ułożenie cząsteczek w sieci ciała stałego spowodowało emisję cienkich warstw kompleksów **K1-Zn** oraz **K2-Zn** w zakresie $\lambda_{em}=554-655$ nm.

b) Makrocycliczne kompleksy miedzi(II) - K1-Cu i K2-Cu [5]

- Wysokość (grubość) materiałów powlekanych wirowo była dwa razy mniejsza od grubości warstw osadzanych TVD, wpływając na wielkość emisji fluorescencji;
- Obecność oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym oraz ograniczenia narzucone przez powierzchnię podłoża emisja fluorescencji w zakresie $\lambda_{em}=318-531$ nm dla **K1/Si** i $\lambda_{em}=326-472$ nm dla materiału **K2/Si** (TVD) była znacznie niższa w porównaniu z roztworem.

6. Najważniejsze osiągnięcia

- 1) Opracowanie warunków syntezy i oczyszczania dwóch makrocyclicznych wielodonorowych ligandów (zasad Schiffa) [2+2], dwóch makrocyclicznych wielodonorowych ligandów [3+3], pięciu ligandów benzimidazolowych posiadających w swojej strukturze podstawniki o różnych efektach elektronowych i sterycznych;
- 2) Opracowanie warunków syntezy i oczyszczania dwóch makrocyclicznych homodijądrowych kompleksów miedzi(II) oraz dwóch makrocyclicznych homodijądrowych kompleksów cynku(II);
- 3) Dobór metody krystalizacji oraz otrzymanie monokryształów odpowiednich do rentgenowskiej analizy strukturalnej;
- 4) Opracowanie i optymalizacja warunków osadzania cienkich warstw metodą spin-coating (SC) w celu uzyskania cienkich jednorodnych materiałów;
- 5) Skonstruowanie pięciu diod OLED o wysokich parametrach świecenia, w których jako warstwa emisyjna zastosowano ligandy benzimidazolowe i makrocycliczne;
- 6) Synteza kompozytu mającego zastosowanie jako sonda fluorescencyjna, która w przyszłości może być zastosowana jako czujnik środowiskowy.

7. Perspektywy – rozwój badań

7.1. Modyfikacja związków w celu otrzymania wydajnych diod elektroluminescencyjnych

Badania przedstawione w niniejszym rozdziale nie zostały opublikowane, prace naukowe oraz analiza są w trakcie realizacji. Poniżej przedstawiono tylko najważniejsze wyniki badań, które są obiecujące i kontynuowane.

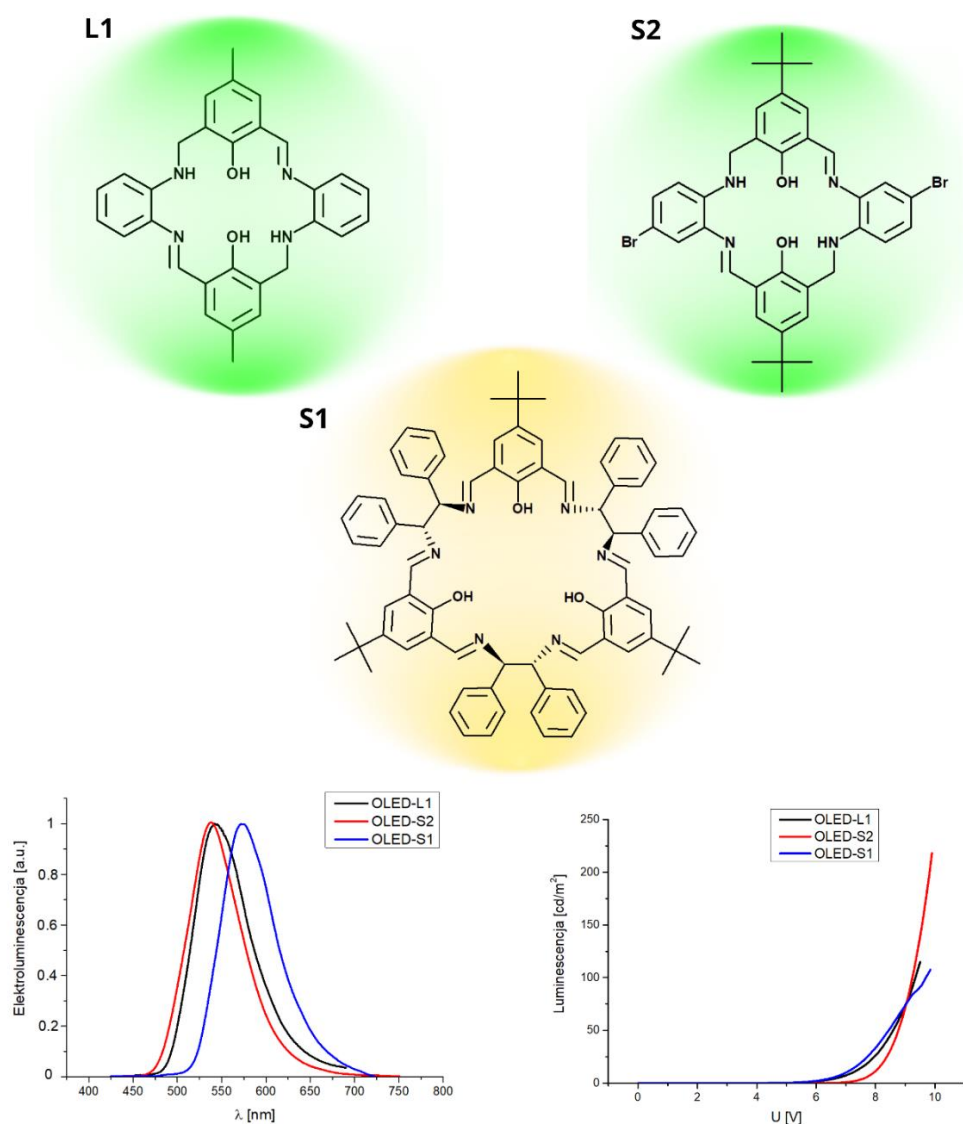
7.1.1. Ligandy makrocykliczne modyfikowane podstawnikami o różnych właściwościach elektronowych mające zastosowanie w diodach OLED

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości fluorescencyjnych otrzymanych związków wytypowano trzy makrocykliczne ligandy, które wykazywały wysoką intensywność fluorescencji w roztworze oraz w ciele stałym do zastosowania w diodach OLED.

Skonstruowano trzy diody OLED o następującej konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/**warstwa emisyjna**/Al. Zsyntezowany nowy makrocykliczny ligand [2+2] **S2** oraz uprzednio opublikowane ligandy makrocykliczne [2+2] **L1** [2] oraz ligand [3+3] [5] **S1** domieszkowano PVK i zastosowano, jako warstwy emisyjne. Makrocykliczne ligandy [2+2] **L1/S2**+PVK wykazywały emisję w zakresie: 538-543 nm. W przypadku makrocyklicznego liganda [3+3] **S1**+PVK zaobserwowano emisję przy wartości: 574 nm. Różnice w strukturze cząsteczkowej, chiralność bądź obecność podstawników o różnych efektach elektronowych powodują znaczącą różnicę pomiędzy wartością maksimum emisji pomiędzy **OLED-L1** (543 nm) i **OLED-S2** (538 nm), a **OLED-S1** (574 nm). **OLED-S2** wykazuje najwyższą maksymalną luminancję wynoszącą 219 cd/m² przy napięciu początkowym (U_{on}) wynoszącym 9.90 V. Wyniki analiz przedstawiono w **Tabeli 3**. [Rys. 16]

Tabela 3. Wybrane właściwości wytworzonych urządzeń OLED.

Structure: ITO/PEDOT:PSS/warstwa emisyjna/Al	λ_{ELmax} [nm]	U_{on} [V]	B_{max} [cd/m ²]
OLED-L1	543	9.49	115
OLED-S1	574	9.87	108
OLED-S2	538	9.90	219



Rys. 16 Schemat przedstawia struktury związków użytych jako warstwa emisyjna w diodach OLED o konstrukcji: ITO/PEDOT:PSS/**L1/S2/S3**+PVK/Al, widma emisji elektroluminescencji oraz zależność luminacji od przyłożonego napięcia początkowego.

Wyszczególniono najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań:

- 1) Różnice w strukturze molekularnej makrocyclicznych ligandów [2+2] tj. różny podstawnik steryczny: ligand **L1** -metylo, ligand **S2** -*tert*-butylo oraz obecność podstawnika elektronoakceptorowego -Br implikuje ilość oddziaływań międzycząsteczkowych wywołujących różnice w parametrach emisyjnych diod OLED;
- 2) Ligand **S1** wykazuje maksimum emisji w żółtym zakresie, z uwagi na obecność w strukturze dużego π -elektronowego układu posiadającego w strukturze: trzy pierścienie aromatyczne, trzy ugrupowania difenylowe, a także sześć ugrupowań azometinowych CH=N;
- 3) **OLED-S2** wykazuje najwyższą maksymalną luminancję wynoszącą 219 cd/m² która ponad dwukrotnie przewyższa luminację **OLED-L1**, jest to wynikiem obecności podstawnika elektronoakceptorowego ułatwiającego swobodny transport elektronów i dziur w materiale emisyjnym.

7.1.2. Kompleksy cynku(II) i miedzi(II) z makrocyclicznymi zasadami Schiffa

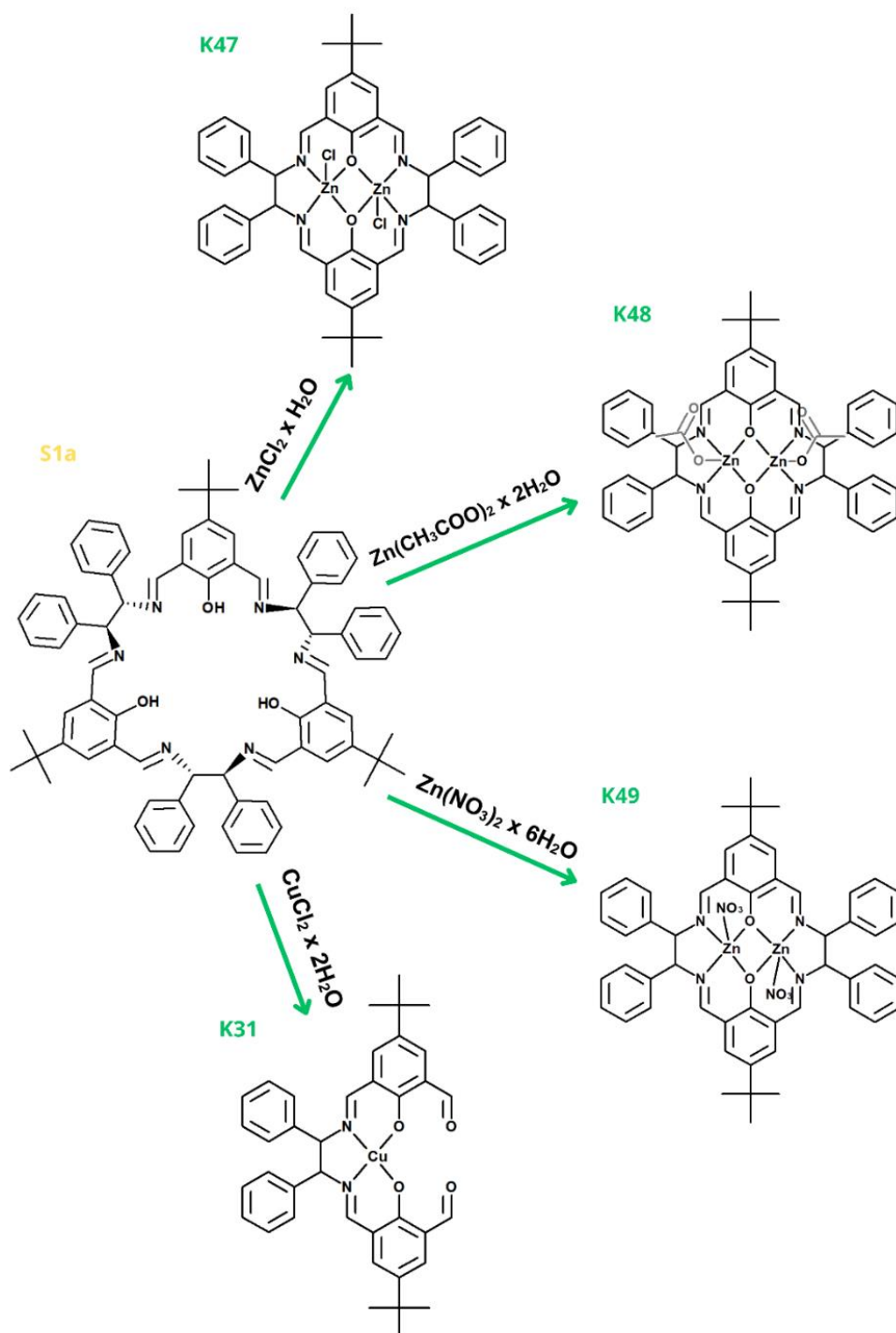
Poszukując związków kompleksowych o właściwościach fluorescencyjnych (związki cynku(II)) oraz magnetycznych (związki miedzi(II)) wykonano reakcje syntezy połączeń przedstawionych na [Rys.17]. W wyniku syntezy makrocyclicznego liganda [3+3] **S1a** z uwodnionym chlorkiem cynku(II), dwuwodnym octanem cynku(II) oraz sześciowodnym azotanem(V) cynku(II) otrzymano trzy makrocycliczne homodijądrowe kompleksy [2+2] **K47**, **K48** oraz **K49**. Kolejno w wyniku syntezy liganda **S1a** z dwuwodnym chlorkiem miedzi(II) wyizolowano monojądrowy kompleks miedzi(II) **K31**.

Przeprowadzono charakterystykę strukturalną i spektroskopową otrzymanych związków w roztworze i w ciele stałym za pomocą metod: NMR (dla kompleksów cynku(II)), IR, UV-Vis analizy elementarna, termiczna oraz rentgenostrukturalna. Określono właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków w roztworze i ciele stałym w celu klasyfikacji materiałów, jako prekursorów diod OLED. [Rys.18], [Tabela 4]

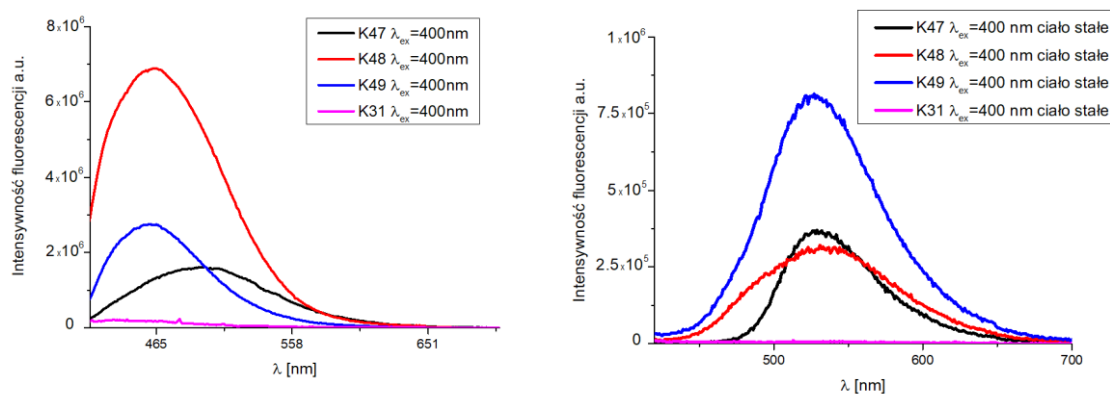
Najważniejsze obserwacje i wnioski z przeprowadzonych badań:

- 1) Reakcja makrocyklu [3+3] z jonami cynku(II) powoduje przegrupowanie układu i powstanie dijądrowych kompleksów [2+2];^{140,116}
- 2) Kompleksy cynku(II) mają różną budowę strukturalną, obecność różnych anionów (**K47** - anion chlorkowy, **K48** - anion octanowy, **K49** - anion azotanowy) skoordynowanych z centrum metalu implikuje obecność różnych oddziaływań międzycząsteczkowych, co znacząco wpływa na ścieżkę emisji. Najwyższą intensywność fluorescencji w roztworze wykazywał kompleks **K48** przy $\lambda_{em}=464$ nm z uwagi na tworzenie silnych oddziaływań międzycząsteczkowych;
- 3) Różnice strukturalne są powodem batochromowego przesunięcia pasm emisji w ciele stałym w porównaniu z roztworem. Z uwagi na obecność anionu octanowego i możliwości tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych kompleks **K49** wykazywał najwyższą intensywność fluorescencji $\lambda_{em}=527$ nm;
- 4) Dijądrowe makrocycliczne kompleksy cynku(II) wykazują wysoką intensywność fluorescencji w roztworze oraz w ciele stałym, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektroluminescencyjnych;

- 5) Ze względu na paramagnetyczny charakter jonu miedzi(II) monojądrowy kompleks miedzi(II) wykazywał bardzo słabą emisję w roztworze oraz wygaszenie emisji w ciele stałym.



Rys. 17 Schemat otrzymywania makrocyklicznych kompleksów cynku(II) oraz kompleksu miedzi(II).



Rys. 18 (a) Widma emisyjne roztworów kompleksów **K47, K48, K49, K31** (CHCl_3 , $9.09 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, RT), $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$; (b) Widma emisyjne ciała stałego kompleksów **K47, K48, K49, K31** $\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$.

Tabela 4. Tabela przedstawia dane fotofizyczne badanych związków, (λ_{em} , λ_{ex} [nm]). Bp=8

Związek	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Intensywność fluorescencji a.u.
Analiza roztworu (chloroform, RT)			
K47	400	497	1610179
K48	400	464	6880278
K49	400	461	2766917
K31	400	452	208213
Analiza ciała stałego			
K47	400	530	364372
K48	400	533	310584
K49	400	527	805568
K31	400	-----	-----

8. Bibliografia

-
- ¹ S. Liu, W. Xie, C.-S. Lee, Organic light-emitting diodes, what's next?, *Next Nanotechnology* 1 (2023) 100003. <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100003>
- ² R. Liguori, F. Nunziata, S. Aprano, M.G. Maglione, Overcoming Challenges in OLED Technology for Lighting Solutions, *Electronics* 13 (2024) 1299. <https://doi.org/10.3390/electronics13071299>.
- ³ Bizzarri, E. Spuling, D.M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs), *Coord Chem Rev* 373 (2018) 49–82. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>.
- ⁴ J. Bauri, R.B. Choudhary, G. Mandal, Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review, *J Mater Sci* 56 (2021) 18837–18866. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06503-y>.
- ⁵ H. Jeong, H. Shin, J. Lee, B. Kim, Y.-I. Park, K.S. Yook, B.-K. An, J. Park, Recent progress in the use of fluorescent and phosphorescent organic compounds for organic light-emitting diode lighting, *J. Photon. Energy* 5 (2015) 057608. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.5.057608>.
- ⁶ Y.-T. Lee, C.-Y. Chan, N. Matsuno, S. Uemura, S. Oda, M. Kondo, R.W. Weerasinghe, Y. Hu, G.N.I. Lestanto, Y. Tsuchiya, Y. Li, T. Hatakeyama, C. Adachi, Bright, efficient, and stable pure-green hyperfluorescent organic light-emitting diodes by judicious molecular design, *Nat Commun* 15 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47482-3>.
- ⁷ K. Wan, C. Lu, N. Cong, K. Lv, Z. Dai, F. Li, Highly efficient platinum(II) complexes overcoming Pt–Pt interactions and their applications in organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C* 12 (2024) 5355–5361. <https://doi.org/10.1039/d4tc00316k>
- ⁸ A. Alvarez-Quesada, J.E. Báez, J.O.C. Jiménez-Halla, G. Ramos-Ortiz, G. González-García, Difluoroboron Complexes Based on Benzimidazole–Phenolates as Blue Emitters, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 6649–6659. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04504>.
- ⁹ N.A. Al Riyami, N.K. Al-Rasbi, Factors that influence the energy transfer pathways in luminescent lanthanide Schiff base complexes, *Inorganica Chim Acta* 572 (2024) 122324. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122324>
- ¹⁰ T.J. Rashamuse, R.L. Mohlala, E.M. Coyanis, N.P. Magwa, A Review: Blue Fluorescent Zinc (II) Complexes for OLEDs—A Last Five-Year Recap, *Molecules* 28 (2023) 5272. <https://doi.org/10.3390/molecules28135272>
- ¹¹ S. Kagatkar, D. Sunil, Schiff Bases and Their Complexes in Organic Light Emitting Diode Application, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 6708–6723. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09197-9>.

- ¹² W. Chen, Z. Zhu, C. Lee, Organic Light-Emitting Diodes Based on Imidazole Semiconductors, *Adv Opt Mater* 6 (2018). <https://doi.org/10.1002/adom.201800258>.
- ¹³ S.-J. Lin, Y.-C. Cheng, C.-H. Chen, Y.-Y. Zhang, J.-H. Lee, M. Leung, B.-Y. Lin, T.-L. Chiu, New high-Tg bipolar benzimidazole derivatives in improving the stability of high-efficiency OLEDs, *J. Mater. Chem. C* 11 (2023) 161–171. <https://doi.org/10.1039/d2tc04143j>
- ¹⁴ M. Pokladko-Kowar, N. Nosidlak, E. Gondek, I.V. Kityk, F. Bureš, J. Kulháněk, P. Karasiński, Optoelectronic features of Y-shaped push–pull molecules based on imidazole, *Opt Quant Electron* 48 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11082-015-0263-6>
- ¹⁵ J.-H. Jou, S. Sahoo, D.K. Dubey, R.A.K. Yadav, S.S. Swayamprabha, S.D. Chavhan, Molecule-based monochromatic and polychromatic OLEDs with wet-process feasibility, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 11492–11518. <https://doi.org/10.1039/c8tc04203a>.
- ¹⁶ Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition, University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA, Springer, 3-5
- ¹⁷ Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Bernard Valeur, 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH
- ¹⁸ Review of the relationship between the number of benzene rings within fluorescent dyes and its excitation wavelength Daokang Wen¹, Highlights in Science, Engineering and Technology MSES^{CS} 2022 Volume 17 (2022)
- ¹⁹ S. Schramm, D. Weiß, Fluorescent heterocycles: Recent trends and new developments, *Adv Heterocycl Chem* (2019) 103–179. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2018.10.003>.
- ²⁰ Walenty Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Warszawa 2012, 93-95.
- ²¹ Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydanie czwarte, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013, 197-198
- ²² P. Starynowicz, J. Lisowski, Chirality transfer between hexaazamacrocycles in heterodinuclear rare earth complexes, *Dalton Trans.* 48 (2019) 8717–8724. <https://doi.org/10.1039/c9dt01318k>.
- ²³ M. Kwit, J. Grajewski, P. Skowronek, M. Zgorzelak, J. Gawroński, One-Step Construction of the Shape Persistent, Chiral But Symmetrical Polyimine Macrocycles, *Chem Rec* 19 (2018) 213–237. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800052>.
- ²⁴ A. Halder, S. Mazumdar, A. Das, P. Karmakar, D. Ghoshal, A Schiff Base Macrocyclic Ligand and Its Mg(II) and Cd(II) Complexes: Spectral Properties with Theoretical Understanding and Biological Activity, *ChemistrySelect* 2 (2017) 11832–11839. <https://doi.org/10.1002/slct.201702187>.

- ²⁵ R. Golbedaghi, A.M. Tabanez, S. Esmaili, R. Fausto, Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005–2019), *Applied Organomet Chem* 34 (2020). <https://doi.org/10.1002/aoc.5884>.
- ²⁶ T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński, D. Matković-Čalogović, Synthesis and structural characterization of microporous N 4 O 4 -donor Schiff base macrocycle: Study of host–guest interactions and iodine sorption, *Microporous Mesoporous Mater* 226 (2016) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.038>.
- ²⁷ C. Redshaw, Use of Metal Catalysts Bearing Schiff Base Macrocycles for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters, *Catalysts* 7 (2017) 165. <https://doi.org/10.3390/catal7050165>.
- ²⁸ L.T.T. Albaaj, Q.M.A. Hassan, A.M. Dhumad, H.A. Sultan, C.A. Emshary, Synthesis of a New Schiff Base: Nonlinear Optical Properties Investigations, *J Fluoresc* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03784-9>.
- ²⁹ N.E. Borisova, M.D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk, Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases, *Chem. Rev.* 107 (2006) 46–79. <https://doi.org/10.1021/cr0683616>.
- ³⁰ V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Gálvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanolco, E. Spodine, Optical properties of binuclear zinc (II) macrocyclic complexes derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,2-diaminobenzene, *Polyhedron* 28 (2009) 2335–2340. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.04.027>.
- ³¹ M.T. Chaudhry, S. Akine, M.J. MacLachlan, Contemporary macrocycles for discrete polymetallic complexes: precise control over structure and function, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 10713–10732. <https://doi.org/10.1039/d1cs00225b>.
- ³² J. Lisowski, Imine- and Amine-Type Macrocycles Derived from Chiral Diamines and Aromatic Dialdehydes, *Molecules* 27 (2022) 4097. <https://doi.org/10.3390/molecules27134097>.
- ³³ C.M. Taylor, N.L. Kilah, Synthesis of [2+2] Schiff base macrocycles by a solvent templating strategy and halogen bonding directed assembly, *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 102 (2022) 543–555. <https://doi.org/10.1007/s10847-022-01137-2>.
- ³⁴ Jerzy Lisowski Metal Complexes of large imine and amine macrocycles, *Wiadomości chemiczne*, 2021, 75, 5-6
- ³⁵ J. Szymkowiak, B. Warżajtis, U. Rychlewska, M. Kwit, Consistent supramolecular assembly arising from a mixture of components – self-sorting and solid solutions of chiral oxygenated trianglimines, *CrystEngComm* 20 (2018) 5200–5208. <https://doi.org/10.1039/c8ce01044g>.
- ³⁶ M. Petryk, A. Janiak, L.J. Barbour, M. Kwit, Awkwardly-Shaped Dimers, Capsules and Tetramers: Molecular and Supramolecular Motifs in C5-Arylated Chiral Calixsalens, *Eur J Org Chem* 2018 (2018) 1916–1923. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800314>.

- ³⁷ J. Szymkowiak, B. Warżajtis, U. Rychlewska, M. Kwit, One-step Access to Resorcinsalens—Solvent-Dependent Synthesis, Tautomerism, Self-sorting and Supramolecular Architectures of Chiral Polyimine Analogues of Resorcinarene, *Chemistry A European J* 24 (2018) 6041–6046. <https://doi.org/10.1002/chem.201800316>.
- ³⁸ H. Tokunaga, K. Kazama, M. Tsuboi, M. Miyasaka, A novel Schiff base macrocycle based on 1,1'-binaphthyl for fluorescence recognition, *Luminescence* 36 (2021) 1561–1568. <https://doi.org/10.1002/bio.4101>
- ³⁹ E. Chinnaraja, R. Arunachalam, K. Samanta, R. Natarajan, P.S. Subramanian, Enantioselective Michael Addition Reaction Catalysed by Enantiopure Binuclear Nickel(II) Close-Ended Helicates, *Adv Synth Catal* 362 (2020) 1144–1155. <https://doi.org/10.1002/adsc.201901350>
- ⁴⁰ X. Zhang, J. Yin, J. Yoon, Recent Advances in Development of Chiral Fluorescent and Colorimetric Sensors, *Chem. Rev.* 114 (2014) 4918–4959. <https://doi.org/10.1021/cr400568b>.
- ⁴¹ J. Gao, J.H. Reibenspies, R.A. Zingaro, F.R. Woolley, A.E. Martell, A. Clearfield, Novel Chiral “Calixsalen” Macrocycle and Chiral Robson-type Macrocyclic Complexes, *Inorg. Chem.* 44 (2004) 232–241. <https://doi.org/10.1021/ic049181m>.
- ⁴² J. Gao, R.A. Zingaro, J.H. Reibenspies, A.E. Martell, Direct Observation of Enantioselective Synergism at Trimetallic Centers, *Org. Lett.* 6 (2004) 2453–2455. <https://doi.org/10.1021/ol049156k>.
- ⁴³ Y. Lin, W. Tsai, C. Lu, Exploring the Electroluminescent Applications of Imidazole Derivatives, *Chemistry A European J* 29 (2023). <https://doi.org/10.1002/chem.202203040>.
- ⁴⁴ S. Ye, S. Zhuang, B. Pan, R. Guo, L. Wang, Imidazole derivatives for efficient organic light-emitting diodes, *J. inf. disp.* 21 (2020) 173–196. <https://doi.org/10.1080/15980316.2020.1802357>.
- ⁴⁵ M. Hranjec, E. Horak, M. Tireli, G. Pavlović, G. Karminski-Zamola, Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of novel benzimidazoles and benzimidazo[1,2-a]quinolines as potential chemosensors for different cations, *Dyes Pigm* 95 (2012) 644–656. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.024>.
- ⁴⁶ Y. Shen, J. Li, S. Chen, J. Wan, Y. Zhao, Z. Lu, M. Li, L. Yang, X. Yu, D. Chen, Z. Pan, Novel Benzimidazole-Containing Heterocyclic Compounds: Synthesis, Physical Properties and OLED Application, *ChemistrySelect* 2 (2017) 11206–11210. <https://doi.org/10.1002/slct.201701977>
- ⁴⁷ Y. Liu, T. Tao, H.-C. Hu, H. Li, X. Ouyang, Fine regulation of linker and donor moieties to construct benzimidazole-based blue emitters for high-efficient organic light-emitting diodes, *Dyes Pigm* 188 (2021) 109191. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109191>
- ⁴⁸ Y. Ma, H. Liu, C. Li, Y. Zhang, M. Lv, D. Mu, S. Yin, R. Liu, Exploring the mechanisms of excited-state intramolecular proton transfer in hydroxyphenyl-benzimidazole derivatives: A theoretical perspective, *J. Mol. Struct.* 1309 (2024) 138172. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138172>.

- ⁴⁹ V.S. Padalkar, S. Seki, Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)-inspired solid state emitters, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 169–202. <https://doi.org/10.1039/c5cs00543d>.
- ⁵⁰ R. Bag, Y. Sikdar, S. Sahu, M. Majharul Islam, S. Mandal, S. Goswami, Experimental and Theoretical Exploration of ESIPT in a Systematically Constructed Series of Benzimidazole Based Schiff Base Probes: Application as Chemosensors, *Chemistry A European J* 29 (2023). <https://doi.org/10.1002/chem.202203399>
- ⁵¹ M.H. Queiroz, T.V. Alves, R. Rivelino, S. Canuto, Influence of Solvents and Halogenation on ESIPT of Benzimidazole Derivatives for Designing Turn-on Fluorescence Probes, *ACS Omega* 9 (2024) 22102–22111. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00488>
- ⁵³ T.P.D. De Silva, S.G. Youm, F.R. Fronczek, G. Sahasrabudhe, E.E. Nesterov, I.M. Warner, Pyrene-Benzimidazole Derivatives as Novel Blue Emitters for OLEDs, *Molecules* 26 (2021) 6523. <https://doi.org/10.3390/molecules26216523>
- ⁵⁴ P. Rajakannu, H.S. Kim, W. Lee, A. Kumar, M.H. Lee, S. Yoo, Naphthalene Benzimidazole Based Neutral Ir(III) Emitters for Deep Red Organic Light-Emitting Diodes, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 12461–12470. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01561>.
- ⁵⁵ X. Ouyang, D. Chen, S. Zeng, X. Zhang, S. Su, Z. Ge, Highly efficient and solution-processed iridium complex for single-layer yellow electrophosphorescent diodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23005. <https://doi.org/10.1039/c2jm34462a>.
- ⁵⁶ T. Yu, F. Yang, X. Chen, W. Su, Y. Zhao, H. Zhang, J. Li, Synthesis and characterization of green-emitting Ir($\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L})_2$) complexes based on a functionalized benzimidazole ligand, *New J. Chem.* 41 (2017) 2046–2054. <https://doi.org/10.1039/c6nj03532a>.
- ⁵⁷ M.C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, White Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 23 (2010) 233–248. <https://doi.org/10.1002/adma.201002636>.
- ⁵⁸ P.A.A.M. Vaz, J. Rocha, A.M.S. Silva, S. Guieu, Benzimidazole-Based N,O Boron Complexes as Deep Blue Solid-State Fluorophores, *Materials* 14 (2021) 4298. <https://doi.org/10.3390/ma14154298>.
- ⁵⁹ A. Alvarez-Quesada, J.E. Báez, J.O.C. Jiménez-Halla, G. Ramos-Ortiz, G. González-García, Difluoroboron Complexes Based on Benzimidazole–Phenolates as Blue Emitters, *Inorg. Chem.* 63 (2024) 6649–6659. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04504>.
- ⁶⁰ P. VIGATO, S. TAMBURINI, L. BERTOLO, The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1311–1492. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.016>
- ⁶¹ Y. Wang, J. Mao, Y. Wu, R. Li, J. Yan, Macrocyclic Complexes Derived from 2,6-Diformyl-4-X-phenol: Substituent Effects and Phosphate Hydrolysis Activity, *ChemistrySelect* 6 (2021) 5061–5067. <https://doi.org/10.1002/slct.202100963>
- ⁶² S. Ullmann, M. Börner, A. Kahnt, B. Abel, B. Kersting, Green-Emissive Zn²⁺ Complex Supported by a Macrocyclic Schiff-Base/Calix[4]arene-Ligand: Crystallographic and Spectroscopic Characterization, *Eur J Inorg Chem* 2021 (2021) 3691–3698. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100442>.

- ⁶³ E. Chinnaraja, R. Arunachalam, E. Suresh, S.K. Sen, R. Natarajan, P.S. Subramanian, Binuclear Double-Stranded Helicates and Their Catalytic Applications in Desymmetrization of Mesodials, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 4465–4479. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03643>.
- ⁶⁴ E. Chinnaraja, R. Arunachalam, J. Samanta, R. Natarajan, P.S. Subramanian, Desymmetrization of meso diols using enantiopure zinc (II) dimers: Synthesis and chiroptical properties, *Applied Organometallic Chemistry* 33 (2019). <https://doi.org/10.1002/aoc.4827>.
- ⁶⁵ H. Kou, Y. Wang, P. Ding, X. Cheng, G. Zhou, Synthesis, crystal structure, phosphate hydrolysis activity and antibacterial activity of macrocyclic dinuclear Zn(II) complex with benzyl pendant-arms, *J. Mol. Struct.* 1216 (2020) 128299. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128299>.
- ⁶⁶ M. Karmakar, A. Frontera, S. Chattopadhyay, Methylene spacer regulated variation in supramolecular assembly of zinc(Zn^{II}) dicyanamide complexes with reduced Schiff base ligands: synthesis, structure and DFT study, *CrystEngComm* 22 (2020) 6876–6885. <https://doi.org/10.1039/d0ce01105c>.
- ⁶⁷ A.C. Deacy, C.B. Durr, C.K. Williams, Heterodinuclear complexes featuring Zn(Zn^{II}) and M = Al(Al^{III}), Ga(Ga^{III}) or In(In^{III}) for cyclohexene oxide and CO₂ copolymerisation, *Dalton Trans.* 49 (2020) 223–231. <https://doi.org/10.1039/c9dt02918d>.
- ⁶⁸ S. Ponsico, H. Gulyas, M. Martínez-Belmonte, E.C. Escudero-Adán, Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen, Zn(II) Robson macrocycles as templates for chelating diphosphines, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10686. <https://doi.org/10.1039/c1dt10905g>.
- ⁶⁹ M. Karmakar, A. Frontera, S. Chattopadhyay, Methylene spacer regulated variation in supramolecular assembly of zinc(Zn^{II}) dicyanamide complexes with reduced Schiff base ligands: synthesis, structure and DFT study, *CrystEngComm* 22 (2020) 6876–6885. <https://doi.org/10.1039/d0ce01105c>.
- ⁷⁰ S. Kal, A.S. Filatov, P.H. Dinolfo, Structural, Electrochemical, and Spectroscopic Investigation of Acetate Bridged Dinuclear Tetrakis-Schiff Base Macrocycles of Mn and Zn, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 13963–13973. <https://doi.org/10.1021/ic401631e>.
- ⁷¹ F.-F. Chang, K. Zhang, W. Huang, Schiff-base macrocyclic ZnII complexes based upon flexible pendant-armed extended dialdehydes, *Dalton Trans.* 48 (2019) 363–369. <https://doi.org/10.1039/c8dt03894e>.
- ⁷² J. Janczak, D. Prochowicz, J. Lewiński, D. Fairen-Jimenez, T. Bereta, J. Lisowski, Trinuclear Cage-Like ZnII Macrocyclic Complexes: Enantiomeric Recognition and Gas Adsorption Properties, *Chemistry A European J* 22 (2015) 598–609. <https://doi.org/10.1002/chem.201503479>.
- ⁷³ L. Mandal, S. Majumder, S. Mohanta, Syntheses, crystal structures and steady state and time-resolved fluorescence properties of a PET based macrocycle and its dinuclear ZnII/CdII/HgII complexes, *Dalton Trans.* 45 (2016) 17365–17381. <https://doi.org/10.1039/c6dt02631a>.

- ⁷⁴ Recent Trends in Luminescent Zn(II) and Ir(III) Complexes Bearing a Variety of Schiff Base Ligands, *Malays. J. Chem.* 2022, Vol. 24(3), 88-112
- ⁷⁵ J.A. Marafie, D.D.C. Bradley, C.K. Williams, Thermally Stable Zinc Disalphen Macrocycles Showing Solid-State and Aggregation-Induced Enhanced Emission, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 5688–5695. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00300>.
- ⁷⁶ K. Singh, I. Siddiqui, V. Sridharan, R.A. Kumar Yadav, J.-H. Jou, D. Adhikari, Aggregation-Induced Enhanced Emission-Active Zinc(II) β -Diketiminato Complexes Enabling High-Performance Solution-Processable OLEDs, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 19128–19135. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02926>.
- ⁷⁷ P.H.A. Nayak, H.S.B. Naik, R. Viswanath, B.R. Kirthan, Green light emitting fluorescent [Zn(II)(Schiff base)] complexes as electroluminescent material in organic light emitting diodes, *J. Phys. Chem. Sol.* 159 (2021) 110288. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110288>
- ⁷⁸ A.N. Gusev, M.A. Kiskin, E.V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G.V. Baryshnikov, V.A. Minaeva, B.F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert, Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 11850–11859. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b0217>
- ⁷⁹ A.N. Gusev, M.A. Kiskin, E.V. Braga, M.A. Kryukova, G.V. Baryshnikov, N.N. Karaush-Karmazin, V.A. Minaeva, B.F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert, Schiff Base Zinc(II) Complexes as Promising Emitters for Blue Organic Light-Emitting Diodes, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 3436–3444. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00402>.
- ⁸⁰ F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C.R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes, Low-cost zinc complexes for white organic light-emitting devices, *Thin Solid Films* 564 (2014) 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.006>.
- ⁸¹ Y. Zang, R. Wang, P.-P. Shao, X. Feng, S. Wang, S.-Q. Zang, T.C.W. Mak, Prefabricated covalent organic framework nanosheets with double vacancies: anchoring Cu for highly efficient photocatalytic H₂ evolution, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 25094–25100. <https://doi.org/10.1039/d0ta10024b>.
- ⁸² V. Sairaj, B. Sundarrajan, N.K. Mani, K. Muthuswamy, Bio functional molecular complexes, ferrocenyl hydrazone based binuclear Cu (II) derivatives: Synthesis, spectral, DNA/BSA binding & in-silico analyses, *Results Chem.* 4 (2022) 100624. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100624>
- ⁸³ J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, WILEY_VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008, str 81-90
- ⁸⁴ N. Sen, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, S.K. Gupta, A novel single-pot synthesis of dinuclear and mononuclear copper(II) complexes with sterically demanding Schiff bases: Structural, spectral, magnetic, electrochemical, DNA binding and theoretical investigation, *J. Mol. Struct.* 1231 (2021) 129955. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.129955>.

- ⁸⁵ K. Wang, T.J. Prior, D.L. Hughes, A. Arbaoui, C. Redshaw, Coordination chemistry of [2 + 2] Schiff-base macrocycles derived from the dianilines [(2-NH₂C₆H₄)₂X] (X = CH₂CH₂, O): structural studies and ROP capability towards cyclic esters, *Dalton Trans.* 50 (2021) 8057–8069. <https://doi.org/10.1039/d1dt00711d>
- ⁸⁶ P. Roy, Fluorescent chemosensors based on 4-methyl-2,6-diformylphenol, *Coord. Chem. Rev.* 427 (2021) 213562. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213562>
- ⁸⁷ E. Chinnaraja, R. Arunachalam, R.S. Pillai, A. Peuronen, K. Rissanen, P.S. Subramanian, One-pot synthesis of [2+2]-helicite-like macrocycle and 2+4-μ₄-oxo tetranuclear open frame complexes: Chiroptical properties and asymmetric oxidative coupling of 2-naphthols, *Applied Organometal Chem.* 34 (2020). <https://doi.org/10.1002/aoc.5666>.
- ⁸⁸ A. Farokhi, S. Lipinski, L.M. Cavinato, H. Shahroosvand, B. Pashaei, S. Karimi, S. Bellani, F. Bonaccorso, R.D. Costa, Metal complex-based TADF: design, characterization, and lighting devices, *Chem. Soc. Rev.* (2024). <https://doi.org/10.1039/d3cs01102j>.
- ⁸⁹ B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, Principles of phosphorescent organic light emitting devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1719–1758. <https://doi.org/10.1039/c3cp53806k>.
- ⁹⁰ X. Yang, G. Mu, K. Weng, X. Tang, Advances in High-Efficiency Blue OLED Materials, *Photonics* 11 (2024) 864. <https://doi.org/10.3390/photonics11090864>.
- ⁹¹ M. Mońka, S. Gogoc, K. Kozakiewicz, V. Ievtukhov, D. Grzywacz, O. Ciupak, A. Kubicki, P. Bojarski, P. Data, I.E. Serdiuk, Application of the Heavy-Atom Effect for (Sub)microsecond Thermally Activated Delayed Fluorescence and an All-Organic Light-Emitting Device with Low-Efficiency Roll-off, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 15107–15120. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c19627>
- ⁹² B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies, *Polym. Int.* 55 (2006) 572–582. <https://doi.org/10.1002/pi.1974>
- ⁹³ A.R. Robertson, The CIE 1976 Color-Difference Formulae, *Color Research & Application* 2 (1977) 7–11. <https://doi.org/10.1002/j.1520-6378.1977.tb00104.x>.
- ⁹⁴ M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, E. Gondek, A. Apostoluk, P. Kamedulski, V. Smokal, P. Song, J. Liu, R. Szczesny, B. Derkowska-Zielinska, Organic LEDs Based on Bis(8-hydroxyquinoline) Zinc Derivatives with a Styryl Group, *Molecules* 28 (2023) 7435. <https://doi.org/10.3390/molecules28217435>
- ⁹⁵ J. Zieliński, M. Olifierczuk, M. Szwajca Organiczne diody elektroluminescencyjne – nowa generacja ekranów wide. *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica VI* (2013) Folia 120
- ⁹⁶ S. Ogawa, ed., *Organic Electronics Materials and Devices*, Springer Japan, 2015, 43-71. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-55654-1>.

- ⁹⁷ I. Atik, O.F. Farsakoglu, N. Watsuji, S. Yilmaz, Determination of Electrical and Optical Design Parameters of High-Efficiency OLED, *IJARCCCE* 5 (2016) 949–953. <https://doi.org/10.17148/ijarcce.2016.55233>.
- ⁹⁸ C.-H. Lee, J.-H. Choi, S.-Y. Hyun, J.-H. Baek, B. Kang, G.-D. Lee, Design of a Structure for Optimized Optical Performance of a Full Colored Organic Light-Emitting Diode on a Parameter Space Map, *Polymers* 14 (2022) 585. <https://doi.org/10.3390/polym14030585>.
- ⁹⁹ J. Kang, Y. Cho, W. Jang, Long-Term Reliability Characteristics of OLED Panel and Luminaires for General Lighting Applications, *Appl. Sci.* 11 (2020) 74. <https://doi.org/10.3390/app11010074>
- ¹⁰⁰ A. Cysewska-Sobusiak, J. Parzych, *Optoelektronika i fotonika*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2020, str. 29–41
- ¹⁰¹ X.-Y. Zeng, Y.-Q. Tang, X.-Y. Cai, J.-X. Tang, Y.-Q. Li, Solution-processed OLEDs for printing displays, *Mater. Chem. Front.* 7 (2023) 1166–1196. <https://doi.org/10.1039/d2qm01241c>.
- ¹⁰² PROCESS OF DEVELOPING IN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE (OLEDs) Futuristic Trends in Chemical, Material Sciences & Nano Technology e-ISBN: 978-93-5747-824-3 IIP Series, Volume 3, Book 6, Part 1, Chapter 8 PROCESS OF DEVELOPING IN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE (OLEDs).
- ¹⁰³ S.I. Pozin, E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, A.V. Vannikov, A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Manufacturing Technology of OLED Structures. Control of Basic Parameters, *Russ J Coord Chem* 49 (2023) S7–S17. <https://doi.org/10.1134/s1070328423600791>.
- ¹⁰⁴ F. Wang, K. Wang, Q. Kong, J. Wang, D. Xi, B. Gu, S. Lu, T. Wei, X. Chen, Recent studies focusing on the development of fluorescence probes for zinc ion, *Coord. Chem. Rev.* 429 (2021) 213636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213636>.
- ¹⁰⁵ B. Das, M. Dolai, A. Dhara, A. Ghosh, S. Mabhai, A. Misra, S. Dey, A. Jana, Solvent-Regulated Fluorimetric Differentiation of Al³⁺ and Zn²⁺ Using an AIE-Active Single Sensor, *J. Phys. Chem. A* 125 (2021) 1490–1504. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10518>.
- ¹⁰⁶ M.E. Shirbhate, Y. Jeong, G. Ko, G. Baek, G. Kim, Y.-U. Kwon, K.M. Kim, J. Yoon, Selective fluorescent recognition of Zn²⁺ by using chiral binaphthol-pyrene probes, *Dyes Pigm.* 167 (2019) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.063>.
- ¹⁰⁷ S. Chaudhary, A. Umar, K. Bhasin, S. Baskoutas, Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials, *Materials* 11 (2018) 287. <https://doi.org/10.3390/ma11020287>.
- ¹⁰⁸ R. Sha, A. Basak, P.C. Maity, S. Badhulika, ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications, *Sens. Actuators Rep.* 4 (2022) 100098. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100098>.
- ¹⁰⁹ K. Brandenburg, *Diamond, Release 2.1e*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, No Title, 2001.

- ¹¹⁰ P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J Appl Cryst* 54 (2021) 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/s1600576721002910>.
- ¹¹¹ M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32. <https://doi.org/10.1039/b818330a>.
- ¹¹² C.J. Whiteoak, G. Salassa, A.W. Kleij, Recent advances with π -conjugated salen systems, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 622–631. <https://doi.org/10.1039/c1cs15170c>.
- ¹¹³ K. Wang, K. Chen, T. Bian, Y. Chao, T. Yamato, F. Xing, T.J. Prior, C. Redshaw, Emission and theoretical studies of Schiff-base [2+2] macrocycles derived from 2,2'-oxydianiline and zinc complexes thereof, *Dyes Pigm.* 190 (2021) 109300. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109300>.
- ¹¹⁴ S. Ramkumar, R. Kaviarasi, E. Kavyasri, G.S. Priyadarshini, A systematic investigation of luminescent schiff bases: Photophysical and DFT studies, *Chem. Phys. Impact.* 7 (2023) 100294. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100294>.
- ¹¹⁵ J. Gao, J.H. Reibenspies, R.A. Zingaro, F.R. Woolley, A.E. Martell, A. Clearfield, Novel Chiral “Calixsalen” Macrocyclic and Chiral Robson-type Macrocyclic Complexes, *Inorg. Chem.* 44 (2004) 232–241. <https://doi.org/10.1021/ic049181m>.
- ¹¹⁶ Z. Chu, W. Huang, L. Wang, S. Gou, Chiral 27-membered [3+3] Schiff-base macrocycles and their reactivity with first-row transition metal ions, *Polyhedron* 27 (2008) 1079–1092. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.12.003>.
- ¹¹⁷ Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M. Kakimoto, Solution-Processible Bipolar Triphenylamine-Benzimidazole Derivatives for Highly Efficient Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2532–2537. <https://doi.org/10.1021/cm7035458>.
- ¹¹⁸ A.O. Eseola, H. Görls, M. Bangesch, W. Plass, ESIPT-capable 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)phenols with very strong fluorescent sensing signals towards Cr(ⁱⁱⁱ), Zn(ⁱⁱ), and Cd(ⁱⁱ): molecular variation effects on turn-on efficiency, *New J. Chem.* 42 (2018) 7884–7900. <https://doi.org/10.1039/c8nj01265b>.
- ¹¹⁹ M. Barwiolek, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, M. Babinska, A. Tafelska-Kaczmarek, E. Larsen, E. Szlyk, The synthesis, characterization and fluorescence properties of new benzimidazole derivatives, *J. Lumin.* 211 (2019) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.026>.
- ¹²⁰ P. Chen, Z. Niu, E. Wang, Bright ESIPT emission from 2,6-di(thiazol/oxazol/imidazol-2-yl)phenol derivatives in solution, aggregation and solid states, *Methods Appl. Fluoresc.* 12 (2024) 035009. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ad5490>.
- ¹²¹ U.C. Saha, B. Chattopadhyay, K. Dhara, S.K. Mandal, S. Sarkar, A.R. Khuda-Bukhsh, M. Mukherjee, M. Helliwell, P. Chattopadhyay, A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Zinc Ion and Imaging Application in Living Cells, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1213–1219. <https://doi.org/10.1021/ic1015252>.

- ¹²² F.-M. Xie, Z.-D. An, M. Xie, Y.-Q. Li, G.-H. Zhang, S.-J. Zou, L. Chen, J.-D. Chen, T. Cheng, J.-X. Tang, tert-Butyl substituted hetero-donor TADF compounds for efficient solution-processed non-doped blue OLEDs, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 5769–5776. <https://doi.org/10.1039/d0tc00718h>.
- ¹²³ S. Nakamura, N. Tohnai, Y. Nishii, T. Hinoue, M. Miura, Effect of Substitution Pattern of tert-Butyl Groups in a Bisbenzofuopyrazine Core π -System on Optical Properties: Unique Mechanochromic Fluorescence Behavior, *ChemPhotoChem* 3 (2018) 46–53.
- ¹²⁴ E. Horak, M. Robić, A. Šimanović, V. Mandić, R. Vianello, M. Hranjec, I.M. Steinberg, Tuneable solid-state emitters based on benzimidazole derivatives: Aggregation induced red emission and mechanochromism of D- π -A fluorophores, *Dyes Pigm.* 162 (2019) 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.069>
- ¹²⁵ K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, Fluorescence quenching by intermolecular π – π interactions of 2,5-bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazines, *Dyes Pigm.* 42 (1999) 95–101. [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(99)00013-3).
- ¹²⁶ L. Jing, P. Li, Z. Li, D. Ma, J. Hu, Influence of π – π interactions on organic photocatalytic materials and their performance, *Chem. Soc. Rev.* 54 (2025) 2054–2090. <https://doi.org/10.1039/d4cs00029c>.
- ¹²⁷ P. Fuentealba, L. Serón, C. Sánchez, J. Manzur, V. Paredes-Garcia, N. Pizarro, M. Cepeda, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, Macrocyclic ZnII and CuII complexes as guests of the hybrid composites based on the layered MnPS3 phase. Comparison of spectroscopic properties, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 3894–3908. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.968145>.
- ¹²⁸ D. Temerova, K.S. Kisel, T. Eskelinen, A.S. Melnikov, N. Kinnunen, P. Hirva, J.R. Shakirova, S.P. Tunik, E.V. Grachova, I.O. Koshevoy, Diversifying the luminescence of phenanthro-diimine ligands in zinc complexes, *Inorg. Chem. Front.* 8 (2021) 2549–2560. <https://doi.org/10.1039/d1qi00149c>.
- ¹²⁹ Y. Guo, X. Hu, X. Zhang, X. Pu, Y. Wang, The synthesis of a Cu($\text{N}2\text{O}2$) Schiff base complex using a bidentate $\text{N}2\text{O}2$ donor ligand: crystal structure, photophysical properties, and antibacterial activities, *RSC Adv.* 9 (2019) 41737–41744. <https://doi.org/10.1039/c9ra07298e>.
- ¹³⁰ G.K. Karaoğlu, Synthesis of new Schiff base and its Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Co(II) complexes; photophysical, fluorescence quenching and thermal studies, *J. Mol. Struct.* 1256 (2022) 132534. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132534>.
- ¹³¹ N. Dwivedi, S.S. Sunkari, A. Verma, S. Saha, Molecular Packing Dependent Solid State Fluorescence Response of Supramolecular Metal–Organic Frameworks: Phenoxo-Bridged Trinuclear Zn(II) Centered Schiff Base Complexes with Halides and Pseudohalides, *Crystal Growth & Design* 18 (2018) 5628–5637. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00948>
- ¹³² P.H. Amith Nayak, H.S. Bhojya Naik, H.B. Teja, B.R. Kirthan, R. Viswanath, Synthesis and opto-electronic properties of green light emitting metal Schiff base complexes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 722 (2021) 67–75. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1868053>.

- ¹³³ R. Pohl, V.A. Montes, J. Shinar, P. Anzenbacher, Red–Green–Blue Emission from Tris(5-aryl-8-quinolinolate)Al(III) Complexes, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 1723–1725. <https://doi.org/10.1021/jo035602q>
- ¹³⁴ R. Pohl, P. Anzenbacher, Emission Color Tuning in AlQ3 Complexes with Extended Conjugated Chromophores, *Org. Lett.* 5 (2003) 2769–2772. <https://doi.org/10.1021/ol034693a>.
- ¹³⁵ M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, D. Kumaki, N.A. Esipenko, S. Tokito, P. Anzenbacher Jr., Benzimidazole Derivatives: Synthesis, Physical Properties, and n-Type Semiconducting Properties, *Chemistry A European J* 20 (2014) 11835–11846. <https://doi.org/10.1002/chem.201403058>
- ¹³⁶ O. Bezvikonnyi, R.S. Bernard, V. Andruleviciene, D. Volyniuk, R. Keruckiene, K. Vaiciulaityte, L. Labanauskas, J.V. Grazulevicius, Derivatives of Imidazole and Carbazole as Bifunctional Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Materials* 15 (2022) 8495. <https://doi.org/10.3390/ma15238495>
- ¹³⁷ S. Sudheendran Swayamprabha, D.K. Dubey, Shahnawaz, R.A.K. Yadav, M.R. Nagar, A. Sharma, F. Tung, J. Jou, Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Sci.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.202002254>
- ¹³⁸ S.R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* 428 (2004) 911–918. <https://doi.org/10.1038/nature02498>.
- ¹³⁹ W.-Y. Zhu, K. Liu, X. Zhang, A benzimidazole-derived fluorescent chemosensor for Cu(II)-selective turn-off and Zn(II)-selective ratiometric turn-on detection in aqueous solutions, *Sens. Diagn.* 2 (2023) 665–675. <https://doi.org/10.1039/d3sd00020f>
- ¹⁴⁰ S.R. Korupoju, N. Mangayarkarasi, S. Ameerunisha, E.J. Valente, P.S. Zacharias, Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaaza triphenolic Schiff base macrocycle: structure and NLO properties, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2845–2852. <https://doi.org/10.1039/b002700f>.

Życiorys Naukowy

Edukacja

2020-obecnie Kształcenie w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Academia Scientiarum Thoruniensis (AST), Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Zespół Naukowy Chemii Bionieorganicznej i Koordynacyjnej.

Tytuł rozprawy doktorskiej:

„Nowe związki cynku(II) i miedzi(II), ich charakterystyka i zastosowanie do otrzymywania nowych materiałów o właściwościach fluorescencyjnych”

2020 Studia magisterskie Wydział Chemii UMK w Toruniu, Kierunek: **Chemia**, specjalność: Chemia stosowana

Tytuł pracy magisterskiej:

„Synteza, badania spektroskopowe nowych makrocyclicznych kompleksów cynku(II) z wielodonorowymi zasadami Schiffa”

2018 Studia licencjackie Wydział Chemii UMK w Toruniu, Kierunek: **Chemia**, specjalność: Chemia stosowana

Tytuł pracy licencjackiej:

„Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne nowych kompleksów srebra z optycznie czynnymi zasadami Schiffa”

2015 Ukończenie Zespołu Szkół Centrum Edukacji im. Ignacego Łukasiewicza w Płocku, zawód: **Technik Analityk**

Kwalifikacje

➤ 23.09-23.12.2024 Stypendysta w ramach projektu badawczego SONATA BIS:

„Rola oddziaływań niekowalencyjnych w organizacji układów supramolekularnych i fenomen transformacji strukturalnych w monokryształach”, Wydział Chemii UMK”

Zakres prac: Opracowanie ścieżek syntezy kompleksów metali przejściowych na bazie multipodalnych ligandów heterocyklicznych.

- **11.03-10.04.2024** Staż w Instytucie Fizyki Atomowej i Spektroskopii (IAPS) Uniwersytet Łódzki (UL)
- **26.03-15.04.2022** Staż w Instytucie Fizyki Atomowej i Spektroskopii (IAPS) Uniwersytet Łódzki (UL)
- **13.07-11.08.2020** Staż w Boryszew Automotive Plastics S.A. w Toruniu - projekt **MOTOR UMK**
- **02.07-30.09.2018** Staż PKN ORLEN S.A. Płock, ORLEN Laboratorium S.A. Laboratorium Chromatograficzne – projekt **AsKier UMK**
- **01-31.07.2016** Staż PKN Orlen Płock, ORLEN Laboratorium S.A. - Laboratorium Paliw i Aromatów – praktyki studenckie
- **01-03.07.2014** Staż w Dziale Edukacji i Szkoleń Narodowego Centrum Badań Jądrowych w Świerku

Kursy

-
- Certyfikat ukończenia praktycznego i teoretycznego szkolenia: „**Jana2020 – introduction and application in crystallography**” 13-14.05.2025, organizowanego przez Institute of Physics of the Czech Academy of Science
 - Certyfikat ukończenia szkolenia: „Jednoczesna analiza termiczna (STA) na systemie STA9 w badaniach substancji chemicznych” 22.11.2024
 - Certyfikat ukończenia szkolenia: „Zastosowanie systemu ATR FTIR Spectrum Two w niskich i wysokich temperaturach w analizie nowych materiałów” 20.11.2024
 - Zaświadczenie uczestnictwa w serii wykładów dydaktycznych prowadzonej przez Sekcję Młodych Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego. 01.01-30.06.2024
 - Udział w szkoleniu: ABC Canva, czyli jak łatwo stworzyć grafikę w Internecie organizowanym przez Dział Promocji i Komunikacji UMK, 23.03.2023
 - Uczestnictwo w szkoleniu: Mendeley i Sciedirect – przydatne narzędzia w pracy naukowca, organizowane przez Elsevier, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 08.12.2022
 - **Certyfikat ukończenia kursu języka angielskiego** na poziomie zaawansowanym **B2+**, Certyfikat wydany przez Akademię Języków Obcych im. Kasi Lewickiej 15.10.2020 – 30.06.2021 oraz 15.10.2021 – 30.06.2022
 - Certyfikat udziału w wirtualnych warsztatach organizowanych przez Rigaku Europe SE. 23.06.2021

- Zaświadczenie ukończenia 10-godzinnych warsztatów „My first Article in English”, prowadzonych przez SPNJO UMK w ramach projektu „Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB) – 21.06.2021
- Certyfikat uczestnictwa w webinarium: „Punkty, listy, indeksy, cytowania, o co w tym chodzi? –prof. Krzysztof Roszkowski” – 27.04.2021
- Certyfikat Kursu online: Nature Masterclasses in Scientific Writing and Publishing, Part 1: Writing a research paper, Part 2: Publishing a research paper, Part 3: Writing and publishing a review paper, 21.04.2021
- Certyfikat Uczestnictwa w Szkoleniu „Efektywne wykorzystanie czasu” organizowanego przez Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu - 20.04.2021 r.
- Certyfikat Uczestnictwa w Szkoleniu użytkowników Reaxys & Reaxys Medicinal Chemistry, Zimowe e-Spotkanie SSPTChem - 18.12.2020 r.
- Certyfikat ukończenia szkolenia: Spektroskopia w podczerwieni w rutynowych badaniach laboratoryjnych, szkolenie prowadzone przez Pro-Environment, Poland Sp. z o.o.

Konferencje

-
- Udział w **V Ogólnopolskim forum Chemii Nieorganicznej**, 20-22 marca 2025 roku, Warszawa, **poster z badań własnych:**
„Nowe związki cynku(II) i miedzi(II), ich charakterystyka oraz otrzymywanie nowych materiałów o właściwościach fluorescencyjnych.”
 - Uczestnictwo w międzynarodowej Konferencji 9th EuChemS Chemistry Congress (ECC9), Dublin, Irlandia, 7-11.07.2024 – **poster z badań własnych:**
„New benzimidazole ligands and their application in OLEDs.”
 - Uczestnictwo w 65 Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 18-22.09.2023 - **komunikat ustny i poster z badań własnych:**
„Nowe fluorescencyjne materiały cynku(II) i miedzi(II) otrzymane metodą powlekania wirowego i termicznego osadzania z fazy gazowej.”
„Nowe makrocycliczne kompleksy cynku(II) jako prekursorzy materiałów fluorescencyjnych otrzymywanych metodą spin coating.” - Wyróżnienie za poster z badań własnych

- Uczestnictwo w międzynarodowej Konferencji 6th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, TU Wien/Austria, 3-7.09.2023 – **poster z badań własnych:**
„New macrocyclic zinc(II) complexes as new fluorescent materials obtained by spin coating method”
- Uczestnictwo w międzynarodowej Konferencji „5th International Conference on Functional Molecular Materials”, Kraków, Polska, 29-31 marca 2023, **poster z badań własnych:**
„New fluorescent materials obtained by spin coating and thermal vapour deposition methods as materials of the future.”
- Uczestnictwo w międzynarodowej Konferencji „44 th International Conference on Coordination Chemistry”, Rimini, Włochy, 28 sierpnia - 02 września 2022, **poster z badań własnych:**
„New zinc and copper compounds, their characterisation and application as precursors of new fluorescent materials obtained by wet methods.”
- Uczestnictwo w Międzynarodowej Konferencji Chemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej - XXVIII International conference on coordination and bioinorganic chemistry (ICCBIC), Smolenice, Słowacja, 5-10 czerwca 2022 roku, **komunikat ustny z badań własnych:**
„New zinc and copper complexes with mulidonor 2+2 and 3+3 macrocyclic ligands, their characterization and application for obtaining new materials obtained by spin coating methods.”
- Uczestnictwo w 63. Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 13-17 września 2021 roku, **poster z badań własnych:**
„Właściwości sensoryczne nowych kompozytów ZnO NF/zasada Schiffa.”
- Uczestnictwo w IV Ogólnopolskim Forum Chemii Nieorganicznej, 7-9 września 2021 roku, **poster z badań własnych:**
„Synteza i badania spektroskopowe nowych związków iminowych wykazujących właściwości fluorescencyjne i chemosensoryczne.”
- Uczestnictwo w 62 Konserwatorium Krystalograficznym, Polish Crystallographic Meeting, Edycja on-line, 24-25 czerwca 2021 roku, **poster z badań własnych:**
„Structural and spectroscopic studies of new macrocyclic zinc(II) complexes differing in counter ion.”
- Uczestnictwo w e-Zjeździe Wiosennym Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 27-29 maja 2021 roku, **komunikat ustny z badań własnych:**
„Cienkie fluorescencyjne materiały kompleksów cynku(II) i miedzi(II) otrzymane metodą spin coating.”

- Uczestnictwo w II Pomorskim Studenckim Sympozjum Chemicznym w dniach 20-21 marca 2021 roku, **poster z badań własnych:**
„Nowe kompleksy cynku(II) z wielodonorowymi zasadami Schiffa oraz ich zastosowanie, jako materiały fluorescencyjne otrzymane metodą spin coating.”
- Uczestnictwo w Webinarium organizowanym przez Studenckie Koło Naukowe Chemików „Orbital” Uniwersytetu Łódzkiego, 25 lutego 2021 roku, **komunikat ustny z badań własnych:**
„Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne nowych makrocyklicznych kompleksów cynku(II) z wielodonorowymi zasadami Schiffa.”
- Uczestnictwo w e-Zjeździe Zimowym Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 19 grudnia 2020 roku, **komunikat ustny z badań własnych:**
„Synteza i badania spektroskopowe nowych makrocyklicznych kompleksów cynku(II) z wielodonorowymi zasadami Schiffa oraz ich zastosowanie do otrzymania cienkich filmów o właściwościach fluorescencyjnych.”
- XLVIII, L, 51. Ogólnopolska Szkoła Chemii w dniach 28.04-02.05.2018, Karczewiska; 30.04-04.05.2019, Smardzewice; 8.11-10.11.2019, Wrocław – **postery z badań własnych**
„Synteza, badania spektroskopowe i strukturalne nowych kompleksów srebra z optycznie czynnymi zasadami Schiffa.”
„Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe nowych kompleksów palladu(II) z ligandami pochodnymi orto-fenylenodiaminy.”
„Badania właściwości fluorescencyjnych nowych kompleksów cynku(II) z wielodonorowymi zasadami Schiffa.”
- Współautorstwo w dwóch posterach konferencyjnych, oraz w dwóch komunikatach ustnych.

Granty

- Laureat **ośmiu Minigrantów – Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Academia Scientiarum Thoruniensis (AST) 2020-2025**. Dofinansowanie kosztów udziału w czterech konferencjach międzynarodowych, dwóch konferencjach krajowych, sprzętu laboratoryjnego oraz analiz spektroskopowych.

Łączna kwota dofinansowania: 27 501 PLN

- Uczestnik grantu **Horizon Europe Framework Programme (HORIZON)** tytuł projektu: *Novel optical nanocomposite sensors for analysis of micro and macro elements in corn plants SENS4CORN* 2022 – 2027

Finansowanie na realizację stażu w zagranicznej jednostce: **Instytut Fizyki Atomowej i Spektroskopii (IAPS) Uniwersytet Łódzki (UL)** w dniach: 11.03-10.04.2024 (Ryga).

- Laureat grantów pomiarowych **MX-222-00349 ST, MX-221-00303 ST. Udział w pomiarach na liniach synchrotronowych linii MX 14, Synchrotron BESSY II, Helmholtz Zentrum Berlin (HZB)**. 29-30.09.2021, 20-21.04.2022, 07-08.02.2024.

- Laureatka grantu: **VII Edycji Grants4NCUStudents (IDUB)** na podstawie decyzji 103/2023/Grants4NCUStudents. Dofinansowanie na realizację projektu naukowego:

„New benzimidazole ligands and their zinc(II) complexes as fluorescence materials that can be used in OLEDs”.

- Laureatka grantu: **VI Edycji Grants4NCUStudents (IDUB)** na podstawie decyzji 48/2023/Grants4NCUStudents. Dofinansowanie kosztów udziału w międzynarodowej Konferencji: **6th EuChemS Inorganic Chemistry Conference – Wiedeń/Austria**, 3-7.09.2023

- Laureatka **IV Edycji Konkursu Grants4NCUStudents** w ramach projektu „Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB). Na podstawie decyzji 20/2022/Grants4NCUStudents. Finansowanie na realizację tematu:

„New macrocyclic multi-donor (2+2) and (3+3) ligands, zinc(II) and copper(II) complexes, their characterization such as fluorescent and magnetic materials”.

- Laureatka programu **PROM** - międzynarodowej wymiany stypendialnej doktorantów i kadry akademickiej na UMK. Finansowanie na realizację stażu w zagranicznej jednostce: **Instytut Fizyki Atomowej i Spektroskopii (IAPS) Uniwersytet Łódzki (UL)** w dniach: 26.03 - 15.04. 2022 (Ryga).

- Laureatka **II Edycji Konkursu Grants4NCUStudents** w ramach projektu „Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB). Na podstawie decyzji 27/2021/Grants4NCUStudents. Finansowanie na realizację projektu:

„New zinc and copper compounds, their characterization and application for obtaining new materials with fluorescent properties obtained by wet methods.”

- Laureatka Konkursu **GRANT MŁODYCH** dla uczestników studiów doktoranckich z zakresu chemii oraz szkoły doktorskiej nauk ścisłych i przyrodniczych ufundowanego przez Wydział Chemii UMK. Finansowanie na realizację tematu:

„Nowe związki cynku(II) i miedzi(II), ich charakterystyka oraz otrzymywanie nowych materiałów o właściwościach fluorescencyjnych metodą spin coating.”

Programy doszkalające

- Udział w II edycji Projektu **MOTOR** 2019-2020, UMK w Toruniu
- Udział w szkoleniu dotyczącym rozwoju kompetencji kluczowych studentów kierunków ścisłych i technicznych **KLUCZ**, 2017-2018, UMK w Toruniu

Lista publikacji

Łączna liczba: 6 prac opublikowanych, 2 prace w recenzji

Suma IF (6 prac opublikowanych) : 26.36

- **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, ***ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions***, wysłane do recenzji
- **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokładko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, ***New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications***, wysłane do recenzji
- **Dominika Jankowska**, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, ***The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method***, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. **2025**, 326, 125229; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>
- Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, ***New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials***, Int. J. Mol. Sci. **2023**, 24, 3017; <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>
- Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, ***Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions***, Polyhedron **2022**, 224, 116004; <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004>
- Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, ***Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine***, Molecules, **2022**, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>
- Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobiński, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, ***New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition***, RSC Adv., **2021**, 11, 24515; <https://doi.org/10.1039/d1ra03096e>

- Magdalena Barwiołek*, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, **Dominika Jankowska**, Julia Jezierska, Alina Bieńko, ***Dinuclear Copper(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Hydroxy-5 Methylisophthalaldehyde and Histamine or 2- (2-Aminoethyl) pyridine and Their Application as Magnetic and Fluorescent Materials in Thin Film Deposition***, Int. J. Mol. Sci. **2020**, 21, 4587; <https://doi.org/10.3390/ijms21134587>

Organizacja

- Pomoc w organizacji XXVII Zjazdu Absolwentów UMK – Jesienne Powroty 2024, 14.09.2024
- Współorganizacja XXII Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki, udział w wydarzeniu 22.04.2024
- Współorganizacja Dnia na UMK dla uczniów szkół średnich „Dzień na UMK – stąd trafisz wszędzie”. 06.03.2024
- Współorganizacja Dnia Otwartego Wydziału Chemii UMK dla uczniów szkół średnich. 15.12.2023
- Pomoc przy organizacji XVI Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego. Konferencja organizowana przez Wydział Chemii UMK w Toruniu. 29-30.06.2023
- Współorganizacja 65. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego 18-22.09.2023; praca w biurze Zjazdu
- Współorganizacja IV Ogólnopolskiego Forum Chemii Nieorganicznej 7-9.09.2021; praca w biurze Forum
- Współorganizacja I, II, III, IV edycji Ogólnopolskiego Festiwalu Pokazów Chemicznych organizowanego przez Studenckie Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
- Organizacja, przygotowanie oraz prowadzenie warsztatów i pokazów chemicznych z chemii organicznej i nieorganicznej dla szkół ponadpodstawowych 2016-2020

Wolontariat

- XVI, XVII, XVIII, XIX, XXI, XXIII - Toruński Festiwal Nauki i Sztuki, udział w wydarzeniu – 2016, 2017, 2018, 2019, 2023, 2025
- 01.02.2023 – 31.09.2024 - Powołanie do Zespołu ds. Promocji i Popularyzacji Nauki działającym na Wydziale Chemii UMK.

Opracowywanie graficzne materiałów (filmów oraz postów) powiązane z Działalnością popularyzatorską Wydziału Chemii UMK. Przygotowywanie informacji na temat: wydarzeń, które mają miejsce na Wydziale Chemii tj. konferencje naukowe, festiwale naukowe, drzwi otwarte, warsztaty dla uczniów szkół podstawowych i średnich, pokazy chemiczne oraz promocja kierunków kształcenia.

Członkostwo

- **Polskie Towarzystwo Chemiczne** 2020-obecnie
- **Zespół ds. Promocji i Popularyzacji Nauki** 2023-2024
- **Studenckie Koło Naukowe Chemików UMK** 2016–2020

**Publikacje stanowiące podstawę
rozprawy doktorskiej**


Cite this: *RSC Adv.*, 2021, 11, 24515

New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from *o*-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition†

Magdalena Barwiolek,^a Dominika Jankowska,^a Mateusz Chorobinski,^b Anna Kaczmarek-Kędziera,^a Iwona Łakomska,^a Sławomir Wojtulewski^c and Tadeusz M. Muzioł^a

Two Zn(II) complexes, **K1** and **K2**, obtained from the template reaction of zinc(II) acetate dihydrate with *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (**K1**) or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (**K2**), respectively, were characterized by X-ray crystallography, spectroscopic (UV-vis, fluorescence and IR), and thermal methods. In the complex $[Zn_2(MeO)_{1.4}(OH)_{0.6}(L1)] \cdot 2H_2O$ **K1**, there are two binding sites in the macrocyclic ligand and they are occupied by zinc(II) cations found in slightly distorted square pyramidal environment. The zinc(II) cations are connected by slightly asymmetric oxo bridges with a $Zn1-O14-Zn1[-x, -y + 1, -z + 1]$ angle of $104.8(2)^\circ$. In the dimer $[Zn_2(CH_3COO)_2(L2)] \cdot 2EtOH$ **K2**, there are two crystallographically independent binding sites both occupied by zinc(II) cations. There is a significant difference between both complexes, since in **K1** only one site is independent and the second is occupied due to the application of symmetry rules, and the geometry of both sites is identical. Thin layers of the obtained Zn(II) complexes were deposited on Si(111) by the spin coating method and studied by scanning electron microscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM), fluorescence spectroscopy and ellipsometry. In the non-absorbing range, the value of the refractive index exhibits normal dispersion between 1.8 and 2.1 for **K1_1**–**K1_3**; and between 2.3 and 2.6 for the **K2** series of samples established for long wavelengths (longer than 500 nm). The Zn(II) complexes and their thin layers exhibited fluorescence between 534–573 nm and 495–572 nm for the compounds and the layers, respectively. The highest quantum yield of fluorescence was achieved for **K2** in benzene and in the solid state $\phi = 0.78$ and 0.58, respectively. The influence of the solvent polarity on the fluorescence properties of the obtained complexes was studied. Additionally, DFT calculations were performed to explain the structures and electronic spectral properties of the complexes.

Received 20th April 2021

Accepted 5th July 2021

DOI: 10.1039/d1ra03096e

rsc.li/rsc-advances

^aFaculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 87-100 Toruń, Poland. E-mail: mbarwiolek@umk.pl; dominikajankowska@doktorant.umk.pl; teoadk@chem.umk.pl; iwolak@umk.pl; tadeuszmuziel@wp.pl

^bInstitute of Mathematics and Physics, UTP University of Science and Technology, 85-796 Bydgoszcz, Poland. E-mail: matcho005@utp.edu.pl

^cFaculty of Chemistry, University of Białystok, Ciołkowskiego 1K, Białystok, 15-245, Poland. E-mail: slawoj@uwb.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: Table S1: Crystal data and structure refinement for **K1** and **K2**. Fig. S1: ¹H NMR spectrum of **K1** (500 MHz, CDCl₃), Fig. S2: ¹H NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl₃), Fig. S3: ¹³C NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl₃), KBr, Fig. S4: IR spectrum of **K1**, KBr, Fig. S5: IR spectrum of **K2**, KBr, Fig. S6: TG-DTA traces of **K1**, Fig. S7: XRD analysis – compliance of the sample **K2** composition with ZnO, Fig. S8: TG-DTA traces of **K2**, Fig. S9: XRD analysis – compliance of the sample **K2** composition with ZnO, Table S2: Selected bond length [Å] and bond angles [°] for the complex **K1**, Fig. S10: Structure of **K1** with square pyramids sharing the edge, Table S3: Bond angles in the reported complexes **K1** and **K2**, Table S4: Selected bond length [Å] and bond angles [°] for the complex **K2**, Table S5: Relevant photophysical data of **K1** and **K2**

compounds (λ_{em} , λ_{ex} nm, total fluorescence quantum yield ϕ , λ [nm] (ϵ [dm³ mol^{−1} cm^{−1}])), Fig. S11: Frontier molecular orbitals of **K1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)), Fig. S12: Frontier molecular orbitals of **K2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)), Table S6: Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths f and the orbital contributions for investigated species, Table S7: Relevant fluorescent data of studied complexes in solid state (λ_{em} , λ_{ex} [nm]), Fig. S13: Scanning images, magn. 20k $\times$ for: (a) **K1**, magn. 10k $\times$, (b) **K2_2**, (c) EDX **K2_1**, Fig. S14: ψ and Δ ellipsometric azimuths measured (dashed lines) and their model fits (red solid lines) for the complex **K1_1**. The value of χ^2 was 2.27, Fig. S15: (a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K1**). (b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K1**), Fig. S16: (a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K2**). (b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K2**). CCDC 2046260 and 2047049. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1ra03096e

Introduction

The synthesis and development of new emitters for organic light emitting diodes (OLED) is one of the most important problems of modern materials science.

The luminescent complexes represent an important class of luminescent materials because they possess both organic dyes (tunable and intense emission) and transition-metal-based emitters (high photostability and large Stokes shifts).^{1–4}

The metal complexes with Schiff bases can be used as organic layers in OLEDs and other emissive organic devices since they can exhibit luminescence and they are energy efficient.^{5–9}

The polynuclear metal complexes with Schiff base ligands, shown strong fluorescence, are low cost, can exhibit good thermal and morphological stability, easy color tuning and were applied by material chemists as emissive materials, which makes them a subject of interest for scientists.^{5,10} Especially Zn(II) complexes bearing salicylaldiminato ligands have been employed as blue, greenish white and red emitters in organic optoelectronics presenting higher stability and efficiency.¹¹ Zinc precursors are cheaper than platinum or iridium salts, which can lead to cheap emitters. Moreover, zinc complexes may have good electron transporting capability.¹² It is also known, that the d^{10} configuration of the zinc(II) cation results of the occurrence only MLCT, LMCT or $\pi \rightarrow \pi^*$ ligand based transitions regarding the spectroscopy and photochemistry of zinc(II) compounds.^{13–17} Moreover, the type of an amine used²² and significance of the first coordination sphere of the central atom are responsible for the emission properties of the isolated compounds.^{18,19} Therefore the main factor, which allows to control the luminescence properties of complexes can be design of the Schiff bases part of the complexes. The relatively easy synthesis, and the possibility of using various amines and substituents placed at the salicylaldehyde rings make the polynuclear salicylaldehyde derivatives Schiff bases complexes as the promising electroluminescent materials.⁶ It was also noted that the several Zn(II) with Schiff base complexes are weak or non-emissive in the solution, but, they emit efficiently in the solid state. The enhancement in the luminescence properties in solid state was observed. It is important to find a new group of complexes, which will be emissive in the solution, and, what is even more important from the point of view of the latter applications, in the solid state.

Additionally, the transition metal complexes with Schiff bases form thin films, and some, which exhibited luminescence were also used in optoelectronic devices.^{5,18,20–22} Thin films can be obtained by a wide range of methods, from wet to gaseous ones, *e.g.* chemical vapor deposition, Langmuir Blodgett, or spin and dip coating.^{5,23–26} Apart from the low cost of the synthesized compounds also the low cost and fast deposition methods are looking for. As far as we know spin coating can be used as a technique which allows for the fast deposition of the thin luminescence films, so we chose this method as the most sufficient to get the desired materials.

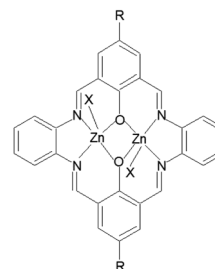


Fig. 1 Structural formula for **K1** and **K2**, X = OCH₃, R = CH₃ (**K1**) or X = CH₃COO; R = ^tBu (**K2**).

In the present work we report the template synthesis of the two new binuclear Zn(II) complexes obtained in the reaction of zinc(II) acetate dihydrate with *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **K1** or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **K2** (Fig. 1).

In addition, the influence of substituents in the organic ligands (and other ligands present in the coordination sphere of the zinc complexes) on the structural formation of Zn(II) Schiff bases complexes, and the way they affect the optical properties, were investigated. DFT calculations were carried out to support the interpretation of the results concerning the optical properties of the studied complexes. The new emissive zinc(II) complexes were used as precursors for thin layers in the spin coating technique. The morphology of the layers was analyzed by AFM and SEM microscopy, ellipsometry; the fluorescence properties of the films were also studied. With insightful molecular design the bis-Zn(II)–salen complexes can exhibit high emission with high quantum yields. This research should give some significant clues for bis-Zn(II)–salen complexes as emitters.

Materials and methods

2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (97%), *o*-phenylenediamine (analytical grade), and 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (97%), were purchased from Aldrich and used without further purification. Zinc(II) acetate dihydrate (analytical grade), was supplied by POCH (Gliwice Poland).

Methods and instrumentation

¹H, ¹³C, ¹³C{¹H} hmqc and hmbc NMR spectra of the **K2** samples were recorded on a Bruker Avance III 700 MHz or a Bruker Avance 500 MHz spectrometer for **K1** samples in CDCl₃. UV-vis absorption spectra were recorded on a Hitachi spectrophotometer in CH₃CN, MeOH, chloroform or benzene (1 × 10^{−4} M) solutions. The fluorescence spectra were recorded on a spectrofluorometer Gildenpλotonics 700 in the range 900–200 nm (grating 1, bandpass 4 or 8, integration time 100 ms, MeCN, chloroform, methanol and benzene solutions of compounds the same as in the case of the UV-vis studies or silicon slides). The elemental analysis was carried out using a Vario EL III Elemental analyzer. The thermal analysis (TG, DTG, DTA) was performed on an SDT 2960 TA analyzer under

air, heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, and heating range up to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. The residue of the sample after combustion was analyzed by an XRD analysis performed with a Philips X'Pert equipped with a X'Celerator Scientific detector. The IR spectra were recorded on a Spectrum 2000 Perkin/Elmer FT IR using KBr discs in the range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Layers of the complexes were deposited on Si(111) wafers ($10\text{ nm} \times 10\text{ mm}$) $\sim 500\text{ nm}$ thick using the spin coating technique. Precursors were dissolved in acetonitrile and deposited on Si using a spin coater (Laurell 650 SZ). PMMA (poly(methyl-2-methylpropenoate)) or PS (polystyrene) were used to improve adhesion to the silicon surface. The spin speed was varied from 1500 rpm to 3000 rpm, the coating time was 5 or 10 s. The morphology and composition of the obtained films were analyzed with a scanning electron microscope (SEM), LEO Electron Microscopy Ltd, England, the 21430 VP model equipped with secondary electrons (SE) detectors and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) Quantax with a XFlash 4010 detector (Bruker AXS microanalysis GmbH). The layers morphology was also studied using SEM/FIB (scanning electron microscope/focused ion beam) Quanta 3D FEG equipped with gold and palladium sputter SC7620. The atomic force microscopy (AFM) images were performed in the tapping mode with a Multi Mode Nano Scope IIIa (Veeco Digital Instrument) microscope. The V-VASE device from J.A. Woollam Co., Inc. was used to record ellipsometric Ψ and Δ azimuths. The Ψ and Δ quantities were measured for three angles of incidence (65° , 70° and 75°) in the spectral range from 0.62 eV to 6.5 eV (191–2000 nm).

Crystallography

The diffraction data of the studied compounds were collected for the single crystal at 100 K on BL14.2 beamline (Helmholtz Zentrum Berlin, Bessy II) operating at $\lambda = 0.7999\text{ \AA}$ for **K1**, and on Oxford Diffraction SuperNova DualSource diffractometer with monochromated Cu $K\alpha$ X-ray source ($\lambda = 1.54184\text{ \AA}$) for **K2**. For **K1**, a preliminary data reduction and space group determination was performed with the *xsapp*^{27,28} software, and subsequently, the numerical absorption correction was applied in CrysAlis Pro.²⁹ Both structures were solved by direct methods and refined with the full-matrix least-squares procedure on F^2 (SHELX-97 (ref. 30)). All the heavy atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were located at calculated positions with the thermal displacement parameters fixed to a value of 20% or 50% higher than those of the corresponding carbon atoms. Hydrogen atoms attached to nitrogen and oxygen atoms were found from the difference electron density synthesis. In **K1**, O21 and O22 water molecules were found with partial occupancy (0.5), and O21 molecule is located very closely to the inversion centre. In this final model, hydrogen atoms from O22 water molecule are missing. In **K1** to assure stable refinement, geometrical restraints (DFIX and DANG) were applied for O21 water molecule and thermal displacement parameters of O17 methanolate were restrained. All the figures were prepared in DIAMOND³¹ and ORTEP-3.³² The results of the data collections and refinement are summarized in Table S1.†

CCDC 2046260 and 2047049 contain the supplementary crystallographic data for **K1** and **K2**, respectively.†

Computational details

Theoretical calculations were performed for the crystal structures of **K1** and **K2**. The absorption spectra for all the systems were calculated in vacuum and in solvents (acetonitrile, methanol and chloroform) described within the polarizable continuum model in the linear response formalism. For the vertical absorption, the PBE0/6-311++G(d,p) approach was applied. In the main text of the manuscript, only the graphical representation of the UV results are given. The complete numerical data for a vacuum and acetonitrile including the wavelengths and oscillator strengths, together with the corresponding molecular orbitals involved in the most intensive transitions, are available in ESI.† All the calculations were carried out in the Gaussian 16 program.³³

Ellipsometry

The ellipsometric Ψ and Δ azimuths were measured for three angles of incidence (65° , 70° and 75°) by means of the V-VASE device (J.A. Woollam Co., Inc) in the spectral range from 0.62 eV to 6.5 eV (191–2000 nm).

The fit procedure was performed using the WASE32 software (J. A. Woollam Co., Inc.).³⁴

Experimental

Synthesis of complexes

K1. 0.0675 g (0.0004 mol) of 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde and 0.00882 g (0.0004 mol) $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were added to 0.0432 g (0.0004 mol) of *o*-phenylenediamine dissolved in 100 cm^3 of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 1.5 hour, the product was filtered off. A bright orange precipitate was obtained (yield: 28.6%). Mp $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}_2$ (calc./found %): C 54.58/54.69, N 8.11/8.11, H 4.49/4.99.

The obtained product has thermochromic properties and changes its color from orange to red under the influence of increased temperature.

^1H [ppm]: 2.29 (s, 6H) (H1), CH_3 , 8.84 (m, 4H) $-\text{N}=\text{CH}-$, 7.37–7.41 (m, 4H) Ar-H (9), 7.72 (m, 4H) Ar-H (8), 7.99 (m, 4H)

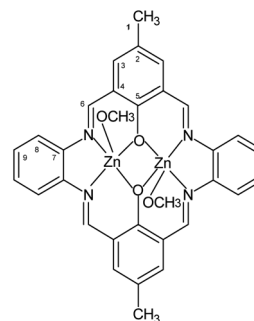


Fig. 2 Structural formula and atomic numbering scheme for **K1**.

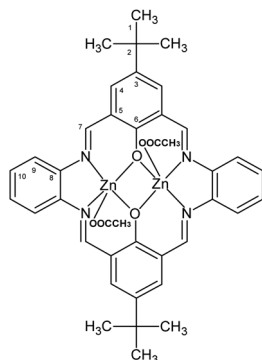


Fig. 3 Structural formula and atomic numbering scheme for **K2**.

Ar-H (3), 3.45 (m, 6H) OCH₃ (Fig. 2). Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm⁻¹), 3024, 2920 ν_{C-HAr}, 1614 ν_{C=N}, 1530 ν_{C=CHAr}, 1479, 1382 ν_{C=CAr}, 1326 ν_{C-NHA}, 1309 ν_{Ph-O}. UV-vis (MeCN, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 324 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 1430), 418 (1240), 588 (500), (chloroform, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 245 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 13 710), 295 (20 210), 360 (10 210), 425 (10 210), 585 (1010), (MeOH, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 328 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 4270), 408 (3720), 584 (510), (benzene, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 336 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 600), 586 (510); UV-vis solid state: λ/nm 272, 328, 410, 510.

K2. 0.2060 g (0.001 mol) of 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde and 0.2190 g (0.001 mol) Zn(II)(CH₃-COO)₂·2H₂O were added to 0.1080 g (0.001 mol) of *o*-phenylenediamine dissolved in 100 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 1.5 hours, the product was filtered off. A bright crystal yellow precipitate was obtained (yield 30.9%). Mp > 350 °C. C₄₄H₅₂N₄O₈Zn₂ (calc./found %): C 59.00/58.93, N 6.26/6.11, H 5.85/6.02.

The obtained product has thermochromic properties and changes its color from yellow to orange under the influence of increased temperature.

¹H [ppm]: 1.40 (s, 9H) (H1) CH₃, 8.98 (s, 4H) -N=CH-, 7.44–7.46 (dd, 4H, *J* = 11,3 Hz) Ar-H (10), 7.67 (d, 4H, *J* = 4.8 Hz) Ar-H (9), 7.82–7.83 (dd, 4H, *J* = 8.7 Hz) Ar-H (4), ¹³C{¹H} [ppm]: 31.39 (C1), 34.05 (C2), 116.32 (C5), 122.97 (C10), 128.75 (C9), 137.30 (C4), 138.81 (C8), 139.92 (C3), 159.87 (C6), 166.99 (C7) (Fig. 3). Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm⁻¹), 2949 ν_{C-HAr}, 1606 ν_{C=N}, 1525 ν_{C=CHAr}, 1475, 1392 ν_{C=CAr}, 1332 ν_{C-NHA}, 1310 ν_{Ph-O}. UV-vis (MeCN, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 290 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 17 700), 414 (6320), 588 (70), (chloroform, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 290 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 23 510), 340 (118 020), 420 (19 450), 585 (100) (MeOH, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 310 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 11 690), 414 (7710), 436 (6420), 436 (6420), 586 (110), (benzene, 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³): λ/nm 302 (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 7070), 424 (5040), 588 (450). UV-vis solid state: λ/nm 270, 394, 487.

Results and discussion

Di-nuclear zinc(II) complexes: synthesis and characterization

The template synthesis of the corresponding aldehyde and primary amine with zinc(II) acetate dihydrate in the molar ratio

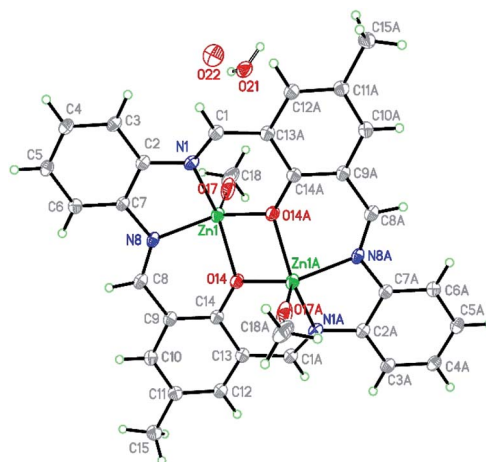


Fig. 4 Structure of [Zn₂(MeO)_{1.4}(OH)_{0.6}(L1)]·2H₂O **K1** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.

1 : 1 : 1, resulted in the formation of di-nuclear zinc(II) complexes. ¹H, ¹³C, ¹³C{¹H} NMR spectra of the complexes show that the symmetry is consistent with the formation of binuclear complexes of the tetra-imine ligands, and unlike the situation in the solid state for complex **K2**, in solution the two Zn sites are equivalent (Fig. S1–S3†). The IR spectra exhibited the -C=N- stretching bands, characteristic for the Schiff bases (Fig. S4 and S5†). The elemental analysis and X-ray studies confirmed the purity of the obtained compounds.

The TGA shows that complexes are stable up to 505 °C (**K1**) and 513 °C (**K2**). The final decomposition product was zinc oxide which was confirmed by XRD analysis (Fig. S6–S9†).

Crystal structure description

Structure of [Zn₂(MeO)_{1.4}(OH)_{0.6}(L1)]·2H₂O **K1.** [Zn₂(MeO)_{1.4}(OH)_{0.6}(L1)]·2H₂O **K1** crystallizes in the triclinic *P* $\bar{1}$ space group, with half of the formula given in the asymmetric unit (Fig. 4). Hence, it consists of one zinc(II) cation, half of the macrocyclic Schiff base, and one water molecule split over two positions with 0.5 occupancy. The charge is balanced by positionally disordered MeO⁻/OH⁻ anions with occupancies 0.7/0.3. All these atoms are found in general positions.

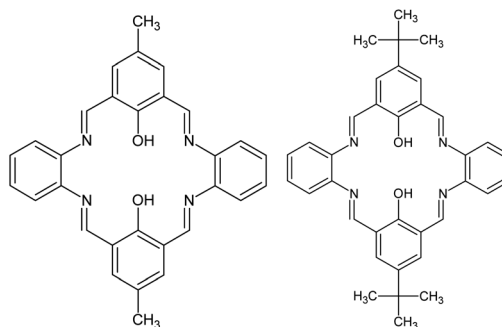


Fig. 5 Structural formula scheme for **L1** and **L2**.

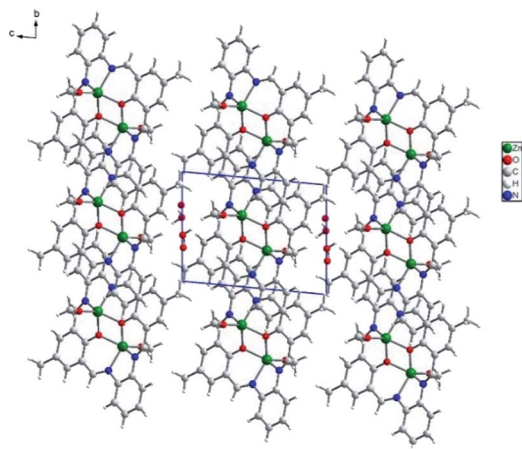


Fig. 6 Packing of **K1** along *a* axis shows *ab* layers of dimers separated by partially occupying crystallization water molecules.

There are two binding sites in this macrocyclic ligand (Fig. 5) and in the reported structure, both occupied by zinc(II) cations found in a slightly distorted square pyramidal environment ($\tau_5 = 0.092$ (ref. 35)).

The coordination sphere consists of two oxygen atoms (2.014(5) and 2.029(5) Å) from deprotonated hydroxyl groups and two nitrogen atoms (2.075(5) and 2.059(6) Å) with bond angles ranging from 75.1(2) to 85.4(2) and 131.3(2) to 136.9(2)°. The apical position is occupied by the O17 (2.022(9) Å) atom from the methanolate anion forming an angle from 110.5(3) to 116.4(3)° with the basal atoms (Table S2†) or semi-coordinating O19 hydroxyl group in the minor population.

Similar bonds were found for $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (Zn–O: 2.010 to 2.035, Zn–N: 2.046 and 2.058 Å).³⁶ The observed deformation of the square pyramid results from a shift of Zn1 atom by 0.796(2) Å from the basal plane towards the apical position. In **K1**, the square pyramids of both zinc(II) share the common edge (O14–O14[$-x, -y + 1, -z + 1$]), and their basal planes are ideally coplanar (Fig. S10†). The zinc(II) cations are connected by slightly asymmetric oxo bridges with Zn1–O14–Zn1[$-x, -y + 1, -z + 1$] angle being 104.8(2)°. The Zn–Zn distance inside the dimer is 3.203 Å and significantly shorter than any other intermetallic distances (Zn–Zn[$-x, 2 - y, 1 - z$] 6.472 and Zn–Zn[$-1 - x, 2 - y, 1 - z$] 7.891 Å). They are similar to the values reported elsewhere.^{36,37}

In the crystal network, there are *ab* layers composed of dimers and separated by water molecules of crystallization (Fig. 6). In the layer, π – π interactions dominate due to the structure of the macrocyclic ligand, forcing all the aromatic rings to adopt a coplanar orientation (Fig. S11†). These stacking interactions are formed between C2 and C14[$-x, 2 - y, 1 - z$], C2 and C14[$-1 - x, 2 - y, 1 - z$] as well as C2 and C2[$-1 - x, 2 - y, 1 - z$] of phenyl rings. They form either the 2.7° angle or, in the latter case, 0.0° with a moderate shift (1.506 Å) between both rings involved. In addition, weak van der Waals interactions occur mainly due to the position of the C18 methyl group pointing towards an adjacent dimer macrocyclic ligand. The Hirshfeld surface analysis performed in Crystal Explorer³⁸

showed that weak H···H and H···C contacts form the vast majority of interactions (including also the shortest, Fig. S12†). The full hydrogen bonds cannot be discussed since hydrogen atoms are missing in the final model for the O22 water molecule. Hence, only one C15–H15B···O22[$-x, 2 - y, 1 - z$] hydrogen bond between the C15 methyl group and the water of crystallization, assures that interactions between the adjacent layers were detected.

Structure of $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2.** For $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2**, two crystal forms were obtained. The first one, $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})]$, was obtained from a mixture of methanol and chloroform after recrystallization. These crystals were very fragile and diffracted poorly. Nevertheless, the structure was determined, and the dimer unit with acetate anions coordinated in the apical positions, was clearly visible. Unfortunately, the refinement stopped at *ca.* 24%. Therefore, this sample was recrystallized using ethanol, and the reported $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** was prepared. For these crystals, a fully successful diffraction experiment was performed. $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** crystallized in a monoclinic $P2_1/n$ space group with all the atoms in the general positions and the whole block given by the formula in the asymmetric unit (Fig. 7).

Contrary to **K1** in **K2**, there are two crystallographically independent binding sites, both occupied by zinc(II) cations. In **K2**, both the zinc(II) cations are found in pentacoordinated environment with τ values being 0.037 and 0.085 for Zn1 and Zn2, respectively, indicating a slightly distorted square pyramidal coordination sphere. They consist of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from the macrocyclic ring and apical oxygen atom from the acetate anions. In both the coordination spheres, Zn–O bonds (1.9925(18)–2.0384(17) Å for Zn1 and 1.9944(18)–2.0368(17) Å for Zn2) are shorter than Zn–N (2.048(2)–2.069(2) Å for Zn1 and 2.0506(19)–2.072(2) Å for Zn2) bonds. The shortest bonds are created by the apical oxygen atoms (1.9482(18) and 1.9516(18) Å for Zn1 and Zn2, respectively) (Table S3†). These distances are very similar to those in **K1** apart from the apical ligand which formed the longest bonds

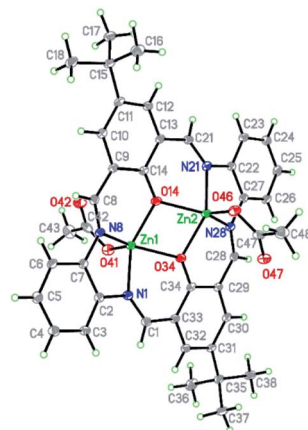


Fig. 7 Structure of $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2})] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.

in **K1**. It should be noted that there is a very similar structure given by the formula $[\text{Zn}_2(\text{L2}')(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (FOVGZ^{27,39}) but with significantly elongated Zn–N bonds (2.100(5) and 2.104(5) Å). In **K2** the angles in the basal planes range from 75.28(7)–86.80(7) and 133.81(8)–136.03(8)° for Zn1 and from 75.28(7)–86.44(8) and 132.07(8)–137.16(8)° for Zn2, with the smallest value corresponding to the O14–Zn–O34 angle. The apical ligand forms angles from 105.63(8) to 117.55(8)° and 108.68(8) to 117.23(8)° for O41 and O46, respectively. Both Zn1–O–Zn2 bridges (104.76(8) and 104.63(8)° for O14 and O34, respectively) between two zinc(II) cations are slightly asymmetric with a distance difference of 0.04 Å.

In the reported structure, both the Zn(II) ions are shifted by 0.778(1) and –0.784(1) Å from the basal plane toward the apical ligand, indicating that both square pyramids share a common edge, but apical ligands point in opposite directions. The conformational analysis (Table S4†) shows also the similarity between both complexes. Hence, we can conclude that the geometry of the macrocycle depends on its type, a number of involved atoms, and kind of bonds (these features are common in both complexes), whereas substituents and even packing seem to be of minor importance.

In **K2**, the rms deviation of the atoms involved in the macrocyclic ring formation is 0.076 Å, being slightly lower than the value observed in **K1**.

In packing, we observe *ab* layers composed of translationally repeating dimers (along the *a* axis) (Fig. 8). The shortest inter-metallic distance was found inside the dimer (3.192 Å), with a value very similar to that for **K1**. It is much shorter than any other Zn–Zn contact created between adjacent macrocycles, *e.g.* 8.446–8.703 Å between the adjacent moieties, translated along the *a* axis with the π – π interactions created between slightly inclined (up to 10.6°) aromatic rings. Apart from that, these molecules interact *via* C–H $\cdots$ π forces between methyl groups and aromatic rings, and C–H $\cdots$ O/N hydrogen bonds between C–H groups from the macrocyclic ligand and oxygen atoms from the acetate anions, or the N8 nitrogen atom from the macrocycle (Fig. S13†). Interlayer interactions are maintained by C53–H53B $\cdots$ C29 phenyl ring interactions and hydrogen bonds between the two acetate anions (C48–H48A $\cdots$ O46[1 – *x*, 1

– *y*, 1 – *z*]), as well as an acetate and an ethanol molecule (C52–H52B $\cdots$ O41[1 – *x*, 1 – *y*, 2 – *z*]) (Fig. S14†). Acetate anions coordinated in the apical positions point toward adjacent layers and assure interlayer separation as well as interactions between them. The ethanol molecule located in the crystal network cavities, seems to be crucial for the stabilization of the framework. As mentioned, it significantly improved the quality of the crystal. Now, we can account for its impact. Ethanol is involved in several intralayer and interlayer hydrogen bonds. Apart from weak C–H $\cdots$ O_{EtOH} hydrogen bonds, there are two strong O_{EtOH}–H $\cdots$ O_{acetate} (O $\cdots$ O distances: 2.815 and 2.825 Å) interactions between linearly aligned atoms (red spots on Hirshfeld surface are related to those short interactions, Fig. S15†). Hence, we can conclude that there are significant differences in **K1** and **K2** networks because in **K1** weak H $\cdots$ H and H $\cdots$ C interactions prevail (these contacts are the most frequent and the shortest), whereas in **K2** also H $\cdots$ H are the most numerous but it seems that H $\cdots$ O interactions are very important as they form the shortest interactions – the hydrogen bonds.

UV-vis and fluorescence spectroscopy

The UV-vis absorption and fluorescence spectra of the zinc(II) complexes, were recorded at room temperature in various solvents of different polarity, *i.e.* MeCN, chloroform, methanol and benzene (Fig. 9, Table S5†).

In the UV-vis spectra of the Zn(II) complexes, the bands in the range of 324–360 nm for **K1** and 310–340 nm for **K2** as a function of the solvent used, associated with the characteristic $\pi \rightarrow$

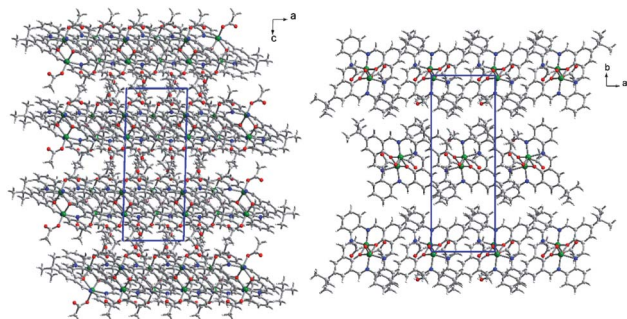


Fig. 8 Packing of **K2** shows *ab* layers with acetate anions pointing towards to the adjacent layer (left). Dimers creating the layer form the translationally repeating motif (right). Ethanol molecules are located in the crystal structure cavity.

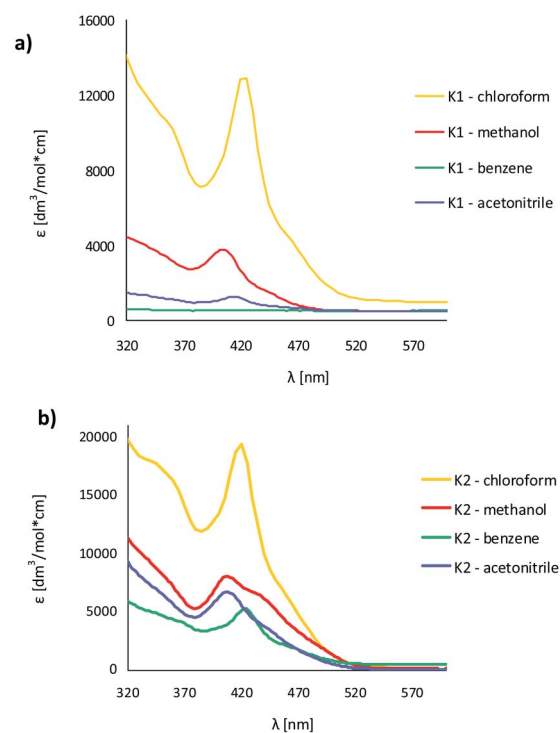


Fig. 9 Solution absorption spectra of complexes (a) **K1**, (b) **K2** in chloroform, acetonitrile, methanol and benzene (1×10^{-4} mol dm^{−3}, RT).

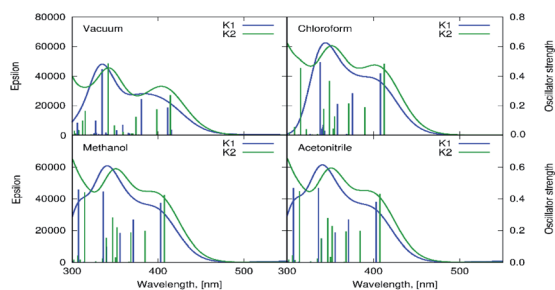


Fig. 10 The theoretical estimation of the vertical absorption spectrum for **K1** and **K2** obtained with the PBE0/6–311++G(d,p) approach in vacuum, chloroform, methanol and acetonitrile (PCM, linear response).

π^* transitions in the $-\text{C}=\text{N}-$ group, were recorded (Fig. 9).²⁴ The value of these shifts in the case of **K1** and **K2** decreases with the increasing solvent polarity (except for benzene). Between 408–425 nm in **K1** and 414–436 nm in **K2** spectra, the MLCT bands were registered.⁴⁰ The solvent effect on the band position is minor, *e.g.*, 8 nm in different solvents. The same was observed for from bis(4-aminophenyl) ether and 3-methoxysalicylaldehyde.⁴³ In addition, the band associated with the metal to ligand charge transfer transition (MLCT $d \rightarrow \pi$) recorded in the range 584–588 nm for the two complexes, **K1** and **K2**, was observed.⁴¹ In the absorption spectra of the complexes in the solid state and their thin films, three group of bands were noted: 270–272 nm, 394–410 nm ($\pi \rightarrow \pi_{\text{CN}}^*$) and 487–510 nm (MLCT). The bathochromic shift of the absorbance bands, in comparison to the solution spectra, was observed. The influence of molecular packing in the solid phase on the optical properties, can therefore be concluded. This shift is the result of the larger rigidity of the complexes in the solid state, than in solution.

The computational estimation of the vertical absorption for **K1** in acetonitrile, leads to the long wavelength maximum intensity signal at 407 nm (Fig. 10). The maximum absorption of **K2** appears at 408 nm. The corresponding frontier orbitals determining the character of these transitions for both complexes, are depicted in Fig. S16 and S17.† The numerical values of the absorption wavelength, along with the oscillator strength, are given in Table S6.†

The excitation of **K1** and **K2** in all the solvents at 420 nm, resulted in blue emission in the range of 556–573 nm for **K1** and 534–550 nm for **K2**, respectively. The emission can be related to the $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligand transitions as it is known that emission from metal-centered excited states is highly unlikely for Zn(II) complexes, since the ion is in its stable d^{10} configuration.⁴² For both complexes **K1** and **K2** the bathochromic shift of the emission bands ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm) and bands related to MLCT transitions in the UV-vis spectra (403–421 nm) in the non-polar solvents, was noted (Fig. 9–11), what is quite similar to the helicate dinuclear Zn(II) compounds with Schiff base obtained from bis(4-aminophenyl) ether and 3-methoxysalicylaldehyde.⁴³

In the case of **K2**, an increase in fluorescence intensity with increasing solvent polarity, was observed. The increase of

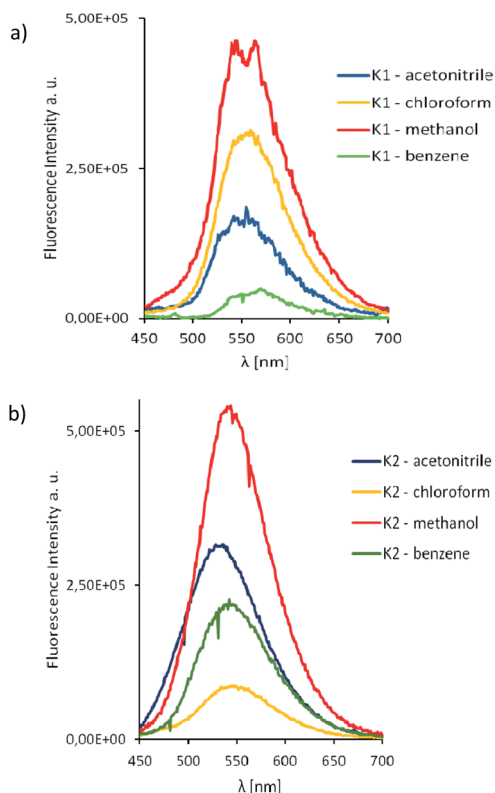


Fig. 11 Solution emission spectra of complexes **K1** and **K2**. $\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm (MeCN, chloroform, methanol and benzene 1×10^{-4} mol dm^{-3} , RT).

solvent intensity in polar solvents can be connected with weak solvent–solute interactions, that makes difficult effective non-radiative relaxation.¹⁵ Both complexes showed higher intensity bands in the chloroform.

The Stokes shifts of the bands for **K1** ranges from 5703 to 6327 cm^{-1} and from 5202 to 5737 cm^{-1} for **K2**. For both complexes the highest value of the Stokes parameter was noted in polar MeOH, what can be a results of the different way of dissipation energy and possibility of the hydrogen bond formation. The broad band at the emissive spectra are connected with energy transfer between the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals.

In the case of **K2**, the quantum yield of the fluorescence in benzene is the highest ($\phi = 0.78$) (Table S5†). In the remaining solvents, it stayed at the same level in the range of 0.1–0.2. Moreover, ϕ values in all solvents except benzene are comparable to ϕ values, which were noted for **K1**. The values of fluorescence quantum yields for **K1** and **K2** are higher in comparison with the series of zinc(II) complexes with symmetrical and asymmetrical Schiff bases ($\lambda_{\text{em}} = 427$ –500 nm, $\phi = 3$ –14.3%),²² or with several zinc(II) complexes with Schiff base derived from 4-ethyl-2,6-diformylphenol and 2,2'-dimethyl-1,3-diaminopropane ($\phi = 0.0048$ –0.02576, $\lambda_{\text{em}} = 436$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm).⁴² The higher ϕ values for **K1** and **K2** can be connected with the structures of the complexes (presence of various group at the zinc(II) ions: OMe in **K1** and AcO in **K2**) and in

consequence different way of energy dissipation. It is known that the presence of various chromophores at the coordination centre can lead to secondary interactions between chromophores π system and produce aggregates with dynamic optical properties and interligand charge-transfer processes.⁴⁴ We also observed different behaviors of our compounds in dependence on the type of anion coordinated to the metal centre and also on the groups connected to the salicylaldehyde rings.

As we mentioned before the Zn(II) complexes can be a promising emissive materials for OLED applications. Therefore, the solid luminescence properties of the isolated complexes in the solid state at room temperature were investigated. **K1** showed green emission at 573 nm and **K2** – at 556 nm after excitation at 420 nm. These values are red shifted in relation to the position of the emission bands in the solution (Fig. 12, Table S7†) as it was noted for the series of Zn(II) complexes derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,2-diaminobenzene¹⁸ or bis-Zn(II) salphen complexes bearing pyridyl ligands.⁸ The values of this shift (0–17 nm for **K1**, and 6–22 nm for **K2**) depend on the solvent (Table S7†). The difference between emission spectra in solution and in the solid state, lies in the intensity of the emission bands that are lower in the solid state with quantum yields of $\phi = 0.28$ for **K1** and $\phi = 0.58$ for **K2**. **K1** and **K2** exhibited higher quantum efficiency of the fluorescence in the solid state in comparison to the similar complexes reported previously.²⁰ Despite the lower fluorescence intensity in the solid state, the values of ϕ are high enough ($\phi = 0.58$ **K2**) to consider these compounds as promising candidates for optical devices. The lower intensity value can be connected with intermolecular interactions between adjacent molecules and, as a consequence, a different emission pathway. The both complexes showed in the solid state large Stokes shift 6997 cm^{-1} in the case of **K1** and 7524 cm^{-1} for **K2**. The value of Stokes shifts in solid states are higher for those obtained in the different solvents.

Generally, the values of the fluorescence quantum yields for **K1** and **K2** complexes in solution and in the solid state, are higher than ϕ values reported previously for many macrocyclic Zn(II) compounds.

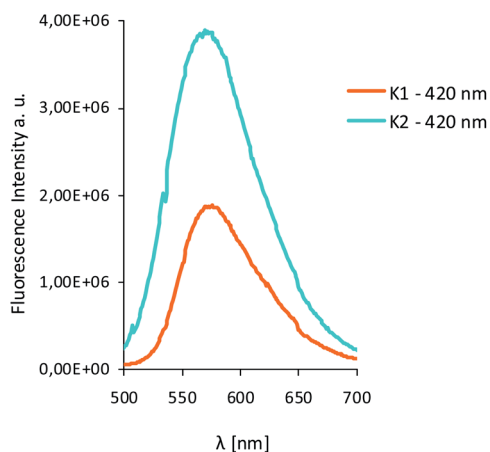


Fig. 12 Solid state emission spectra of complexes **K1** and **K2** $\lambda_{\text{ex}} = 420\text{ nm}$.

The differences in the coordination sphere of the both complexes (OMe in **K1** and AcO in **K2**), various coordination bonds resulted in their distinct spectroscopic behaviour. Finally, the complexes are high emissive, both in solution and in the solid state, the large Stokes shifts was noted, which could be of significance in search for new optical materials.

Thin films of zinc(II) complexes

The morphology and surface roughness of thin films were investigated by SEM and AFM techniques. In order to study the chemical composition of the films, EDS analyses were conducted for all the samples. The optimum parameters of the layers (roughness, thickness, and homogeneity) were obtained in the multistage spin coating process, at the spin speed 2000 rpm, 1500 rpm; time of coating 5 s for **K1**, and 1500 rpm and 5 s, 3000 rpm and 5 s or 10 s for **K2**. In some cases, thin and homogeneous films of complexes were obtained on silicon surfaces first immobilized with PS (polystyrene) or PMMA (polymethyl methacrylate).

The two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images scanned over a surface area of $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}^2$ are shown in Fig. 13. The root-mean square (RMS) parameters were calculated from the AFM images. The AFM images of the films indicate thin, amorphous layers of both the zinc(II) complexes deposited on the silicon surfaces with roughness parameters (of the deposited film) in the range $R_a = 53.5\text{--}194\text{ nm}$ and $R_q = 59.9\text{--}121\text{ nm}$ for **K1** in the case of films obtained with the use of PS, and $R_a = 0.98\text{--}3.83\text{ nm}$ and $R_q = 0.83\text{--}1.50\text{ nm}$ for the samples prepared without PS. For a series of **K2** materials, the roughness parameters equaled $R_a = 6.02\text{--}12.3\text{ nm}$ and $R_q = 7.10\text{--}9.66\text{ nm}$. The values of the roughness parameters indicate the achievement of smooth films of zinc(II) complexes. This led us to conclude that using a polymer as a stabilizing agent, results in the development of thicker and rougher layers. This is important because the layers which can be used e.g. in OLEDs have to be smooth and thin. The same was observed previously by us in the case of copper(II) complexes films.^{23,24} Moreover, the use of the PS in materials can constrained the molecular motion in a solid matrix to reduce the possibility of a non-radiative decay process of their excited states and affect the fluorescence.⁸ In some cases, round structures on the surface were noted. The films have a uniform and dense morphology constituting quasi-spherical structures which are

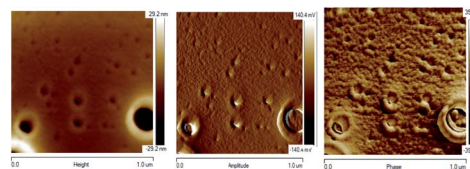


Fig. 13 AFM of $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, PMMA/Si; PMMA + $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1** 2000 rpm, 5 s, PMMA + $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1** 1500 rpm 5 s $\times$ 3, scan size $10\text{ }\mu\text{m}$, height (thickness) 31.6 nm , $R_a = 9.03\text{ nm}$, $R_q = 3.92\text{ nm}$. Phase image map of layer properties including mechanical, chemical, and viscoelastic properties. Amplitude – the image of height, in which the dimension of z axis was reduced.

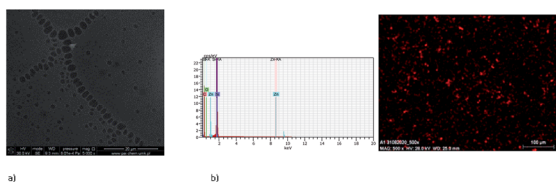


Fig. 14 SEM of **K1_1** (a) $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, Si PS 2000 rpm 5 s, 3000 rpm $\times 2$, PS+ complex **K1** $\times 3$. (b) EDS mapping of **K1_1** $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, Si PS 2000 rpm 5 s, 3000 rpm $\times 2$, PS + complex **K1** $\times 3$, scan size 1 μm .

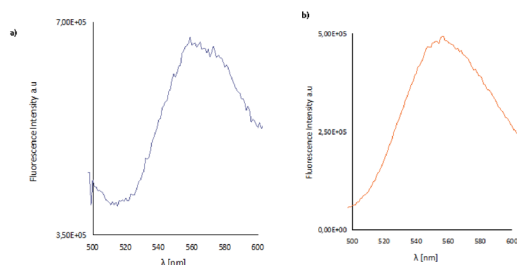


Fig. 15 Solid state emission spectra of (a) **K1_2** material, (b) **K2_2** material; $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 554 \text{ nm}$ (**K1_2**), $\lambda_{\text{em}} = 565 \text{ nm}$ (**K2_2**).

homogeneously distributed. The depth of the films was between 31.6 and 300 nm.

The EDS results indicate the presence of a zinc content between 2.63 and 2.83 percent in mass. Moreover, the EDS mapping confirmed the presence of the zinc(II) compounds over the entire silicon surface (Fig. 14 and S18†).

Fluorescence properties of the materials

The layers obtained by spin coating are thin, homogeneous, smooth fluorescent materials, which exhibited fluorescence in the range of 495–572 nm for the materials **K1_1–K1_3** and between 517–566 nm for **K2_1–K2_3** (Fig. 15). The intensity of the emission bands is similar in the case of thin films in comparison with the solid state. Moreover, the luminescence of the **K1_1**, **K1_3** materials is significantly lower than of the **K2** series. The same difference in the emission of the **K1** and **K2** in the solid state was observed. The high green emission of the luminescence of **K2** and **K1_2** materials make them good candidates for applications in optoelectronic devices.

Ellipsometric analysis of the thin films

The thicknesses of the prepared thin layers were established to be $9.5 \pm 0.2 \text{ nm}$, $14.8 \pm 0.3 \text{ nm}$ and $1.28 \pm 0.06 \text{ nm}$ for **K1_1**, **K1_2** and **K1_3** samples, respectively. The thicknesses of the Zn complex films for the **K2** series of samples were found to be $5.8 \pm 0.2 \text{ nm}$ (**K2_1**), $6.6 \pm 0.5 \text{ nm}$ (**K2_2**) and $5.5 \pm 1.8 \text{ nm}$ (**K2_3**).

The legend for the samples is reported under ESI.†

Conclusions

Two Zn(II) complexes, **K1** and **K2**, with tetradentate Schiff bases derived from *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-

methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2**, respectively, were obtained in template synthesis. The X-ray structures for all the compounds were resolved. In both the complexes, the zinc(II) ions were found in a slightly distorted square pyramidal environment. In spite of the fact that the synthesis reaction was carried out under the same conditions, there is a difference in the coordination spheres of the isolated complexes. In both the complexes, the apical position of the zinc ion is occupied by an oxygen atom of methanolate or a larger acetate ion in **K1** or **K2**, respectively. These groups are on the opposite sides of the basal plane in both complexes. Comparison of the complexes **K1** and **K2** leads to the conclusion that the geometry of the macrocycle depends on its type, number of involved atoms and kind of bonds, whereas substituents and even packing seem to be of minor importance.

Finally, the complexes are luminescent, both in solution and in the solid state, which could be of significance in search for new LEDs. The new complexes exhibited emission in the range of 556–573 nm for **K1** and 534–550 nm for **K2** in solutions of different polarities and, was is very important for potential using them as emissive organic layers, in the solid state. Moreover, the quantum yield of fluorescence is the highest in non-polar benzene for **K2** ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$, $\phi = 0.78$) and also in the solid state ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$, $\phi = 0.58$). The influence of the geometry of the coordination center (the presence of the various anions in the Zn(II) coordination sphere) on the luminescence properties of the complexes was noticed. The obtained spin coating materials, exhibited fluorescence in the range of 495–572 nm for **K1** and between 517–599 nm (with the higher intensity of fluorescence) for **K2**. The emission of complexes is connected with LMCT and MLCT transitions. The high quantum yield and large Stokes shift observed for complexes in solution, solid state and thin materials makes them good candidates as emitting materials in OLED. The employed computational procedure allowed the prediction of the relative tendencies in the absorption spectra for all the compounds, and determination of the character of the transitions in the spectra of all the isolated compounds.

Author contributions

Magdalena Barwiolek: description of the obtained results and conceptualization, supervision, project administration, manuscript writing, manuscript editing. Dominika Jankowska: performance of the experiments, recording the UV-vis and fluorescence spectra in various solvents, UV-vis and fluorescence data collection, manuscript editing. Mateusz Chorobinski: performance of the ellipsometric analysis. Anna Kaczmarek-Kędziera: Performance of all the theoretical calculations, description of the applied computational methodology and discussion of the obtained DFT results, manuscript editing. Iwona Lakomska: conceptualization and financial support. Sławomir Wojtulewski: crystallography. Tadeusz M. Muziol: crystallography, manuscript editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

“Wroclaw Centre for Networking and Supercomputing is gratefully acknowledged for generous allotment of computational resources. This research was supported in part by PL-Grid Infrastructure”. Diffraction data for **K1** were collected on MX14-2 at the BESSY II electron storage ring operated by the Helmholtz-Zentrum Berlin.⁴⁵ We would particularly like to acknowledge the help and support of Frank Lennartz during the experiment. The equipment in the Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Bialystok was funded by EU, project no. POPW.01.03.00-20-004/11. I. Ł. is a member of the Centre of Excellence “Towards Personalized Medicine” operating under the Excellence Initiative - Research University.

References

- 1 A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G. V. Baryshnikov, V. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren and W. Linert, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 11850–11859.
- 2 Q. C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L. J. Xu and Z. N. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 121–133.
- 3 K. Das, T. K. Mondal, E. Garribba, M. Fondo, C. Sinha and A. Datta, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **413**, 194–202.
- 4 P. Roy, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **427**, 213562.
- 5 C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz and S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 49–82.
- 6 J. Zhang, L. Xu and W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **355**, 180–198.
- 7 I. Ravikumar and P. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4229–4231.
- 8 J. Zhao, F. Dang, B. Liu, Y. Wu, X. Yang, G. Zhou, Z. Wu and W. Y. Wong, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6098–6110.
- 9 G. Salassa, A. M. Castilla and A. W. Kleij, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5236–5243.
- 10 C. R. Bhattacharjee, G. Das, P. Mondal and N. V. S. Rao, *Polyhedron*, 2010, **29**, 3089.
- 11 Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio and K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(4A), L511–L513.
- 12 A. Kumar, A. K. Palai, R. Srivastava, P. S. Kadyan, M. N. Kamalasanan and I. Singh, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **756**, 38–46.
- 13 D. Majumdar, S. Dey, A. Kumari, T. K. Pal, K. Bankura and D. Mishra, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2021, **254**, 119612.
- 14 M. Karmakar, S. Roy and S. Chattopadhyay, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 10093–10102.
- 15 S. K. Kushvaha, S. Arumugam, B. Shankar, R. S. Sarkar, V. Ramkumar and K. Ch. Mondal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2871–2882.
- 16 D. Majumar, J. L. Biswas, M. Monadal, M. M. S. Babu, R. K. Metre, S. Das, P. Bankura and D. Mishra, *J. Mol. Struct.*, 2018, **1155**, 745–757.
- 17 A. Hens, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 54352–54363.
- 18 V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Gálvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanocco and E. Spodine, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2335–2340.
- 19 W. Huang, H. B. Zhu and S. H. Gou, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 414–423.
- 20 J. A. Marafie, D. D. C. Bradley and C. K. Williams, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5688–5695.
- 21 C. T. L. Ma and M. J. MacLachlan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4178–4182.
- 22 P. Fuentealba, L. Serón, C. Sánchez, J. Manzur, V. Paredes-García, N. Pizarro, M. Cepeda, D. Venegas-Yazigi and E. Spodine, *J. Coord. Chem.*, 2014, **67**(23–24), 3894–3908.
- 23 M. Barwiolek, A. Kaczmarek-Kedziera, T. Muziol, D. Jankowska, J. Jezierska and A. Bieńko, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**(13), 4587.
- 24 M. Barwiolek, E. Szlyk, A. Berg, A. Wojtczak, T. M. Muziol and J. Jezierska, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 9924–9933.
- 25 Z. Yu, A. Hagfeldt and L. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **406**, 213143.
- 26 N. Baig, I. Kammakam and W. Falath, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 1821.
- 27 W. Kabsch, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2010, **66**, 125–132.
- 28 M. Krug, M. S. Weiss, U. Heinemann and U. Mueller, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 568–572.
- 29 Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlis RED and CrysAlis CCD*, Oxford Diffraction Ltd., Oxfordshire, UK, 2000, p. 54.
- 30 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 31 K. Brandenburg, *DIAMOND, Crystal Impact GbR; Release 2.1e*, CRYSTAL IMPACT Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR Bonn, Germany, 2001.
- 32 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 33 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, *et al.*, *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, UK, 2016.
- 34 J.A. Woollam Co., Inc, *Guide to Using WVASE32®*, Wextech Systems Inc., 310 Madison Avenue, Suite 905, New York, NY 10017, 2010.
- 35 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rinn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, **7**, 1349–1356.
- 36 A. J. Atkins, D. Black, R. L. Finn, A. Marin-Becerra, A. J. Blake, L. Ruiz-Ramirez, W. S. Li and M. Schröder, *Dalton Trans.*, 2003, 1730–1737.
- 37 J. Gao, Y.-G. Liu, Y. Zhou, L. M. Boxer, F. R. Woolley and R. A. Zingaro, *ChemBioChem*, 2007, **8**, 332–340.
- 38 P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.*, 2021, **54**(3), 1006–1011.
- 39 L. J. Fan, J. F. Ma and J. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m777–m778.
- 40 Y. A. Ustynyuk, N. E. Borisova, V. M. Nosova, M. D. Reshetova, S. S. Talismanov, S. E. Nefedov,

- G. A. Aleksandrov, I. L. Eremenko and I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull.*, 2002, **51**(3), 488–498.
- 41 A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1968, pp. 355–361.
- 42 S. Majumder, L. Mandal and S. Mohanta, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8739–8749.
- 43 P. Cucos, F. Tuna, L. Sorace, I. Matei, C. Maxim, S. Shova, R. Gheorghe, A. Caneschi, M. Hillebrand and M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7738–7747.
- 44 D. Temerova, K. S. Kisel, T. Eskelinen, A. S. Melnikov, N. Kinnunen, P. Hirva, J. R. Shakirova, S. P. Tunik, E. V. Grachova and I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**, 2549.
- 45 U. Mueller, R. Forster, M. Hellmig, F. U. Huschmann, A. Kastner, P. Malecki, S. Pühringer, M. Röwer, K. Sparta and M. Steffien, *Eur. Phys. J. Plus*, 2015, **130**, 141–150.

New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition

Magdalena Barwiolek^{a,*}, Dominika Jankowska^a, Mateusz Chorobinski^b, Anna Kaczmarek-Kędziera^a, Iwona Lakomska^a, Sławomir Wojtulewski^c and Tadeusz M. Muziol^a

^a Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, 87-100 Torun, Poland, e-mail: mbarwiolek@umk.pl (M.B.); dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D.J.); teoadk@chem.umk.pl (A.K.K.); iwolak@umk.pl (I.L.); tadeuszmuziol@wp.pl (T.M.M.);

^b Institute of Mathematics and Physics, UTP University of Science and Technology, 85-796 Bydgoszcz, Poland matcho005@utp.edu.pl (M.C);

^c Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciolkowskiego 1K, Białystok, 15-245, Poland slawoj@uwb.edu.pl (S.W);

* mbarwiolek@umk.pl; Tel.: +48-56-611-4516;

Table of contents

Table S1. Crystal data and structure refinement for **K1** and **K2**.

Figure S1. ¹H NMR spectrum of **K1** (500 MHz, CDCl₃).

Figure S2. ¹H NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl₃).

Figure S3. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl₃).

Figure S4. IR spectrum of **K1**, KBr.

Figure S5. IR spectrum of **K2**, KBr.

Figure S6. TG-DTA traces of **K1**.

Figure S7. XRD analysis - Compliance of the sample **K1** composition with ZnO.

Figure S8. TG-DTA traces of **K2**.

Figure S9. XRD analysis - Compliance of the sample **K2** composition with ZnO.

Table S2. Selected bond length [Å] and valence angles [°] for the complex **K1**.

Figure S10. Structure of **K1** with square pyramids sharing the edge.

Figure S11. Stacking interactions between aromatic rings of complex molecules forming ab layer with labeled atoms mentioned the structure description.

Table S3. Selected bond length [Å] and valence angles [°] for the complex **K2**.

Table S4. Torsion angles in the reported complexes **K1** and **K2**.

Figure S12. Selected (the most frequent and the closest) interactions projected onto Hirshfeld surfaces (a. H...H contacts 51.1%, b. H...O 15.7%, c. H...C 16.8, d. C...C 9.1%) for [Zn₂(MeO)_{1.4}(OH)_{0.6}(L1)]·2H₂O **K1**.

Figure S13. π-π interactions between complex molecules translated along a axis with marked in green C-H...O/N hydrogen bonds.

Figure S14. Hydrogen bond (marked in green) network formed by acetate anions and ethanol molecules.

Figure S15. Selected (the most frequent and the closest) interactions projected onto Hirshfeld surfaces (a. H...H contacts 53.2%, b. H...O 15.7%, c. H...C 23.3%, g. H...N 4.7%) for [Zn₂(CH₃COO)₂(L2)]·2EtOH **K2**.

Table S5. Relevant photophysical data of **K1** and **K2** compounds, (λ_{em}, λ_{ex} nm, total fluorescence quantum yield φ, λ[nm] (ε [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])).

Figure S16. Frontier molecular orbitals of **K1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

Figure S17. Frontier molecular orbitals of **K2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

Table S6: Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths f and the orbital contributions for investigated species.

Table S7. Relevant fluorescent data of studied complexes in solid state (λ_{em} , λ_{ex} [nm]).

Figure S18. Scanning images, magn. 20kx for: a) **K1**, magn.10kx b) **K2_2**, c) EDX **K2-1**

Figure S19. Ψ and Δ ellipsometric azimuths measured (dashed lines) and their model fits (red solid lines) for the complex **K1_1**. The value of χ^2 was 2.27.

Figure S20. a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K1**). b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K1**).

Figure S21. a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K2**). b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K2**).

Table S1. Crystal data and structure refinement for **K1** and **K2**.

Identification code	K1	K2
Empirical formula	C _{31.40} H _{30.80} N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₄₄ H ₅₂ N ₄ O ₈ Zn ₂
Formula weight	690.94	895.63
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.7999	1.54184
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions [Å] and [°]	a = 8.4210(17) α = 84.53(3) b = 8.7490(17) β = 88.28(3) c = 10.713(2) γ = 65.61(3)	a = 8.44590(10) α = 90 b = 23.8241(3) β = 91.4230(10) c = 20.1246(3) γ = 90
Volume [Å ³]	715.5(3)	4048.14(9)
Z, Calculated density [Mg m ⁻³]	1, 1.603	4, 1.470
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.301	1.946
F(000)	355	1872
Crystal size [mm]	0.060 x 0.030 x 0.015	0.210 x 0.040 x 0.020
Theta range for data collection [°]	2.149 to 29.992	2.875 to 74.500

Limiting indices	-10<=h<=10 -10<=k<=10 -13<=l<=13	-10<=h<=10 -29<=k<=29 -25<=l<=24
Reflections collected/unique	8721 / 2601 [R(int) = 0.0591]	37479 / 8285 [R(int) = 0.0541]
Completeness to theta 29.732° [%]	89.6	100.0
Max. and min. transmission	0.966 and 0.874	0.961 and 0.750
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2601 / 11 / 217	8285 / 0 / 535
Goodness-of-fit on F ²	1.054	1.044
Final R Indices [I>2sigma(I)]	R ₁ ^a = 0.0592, wR ₂ ^b = 0.1518	R ₁ ^a = 0.0495, wR ₂ ^b = 0.1246
R indices (all data)	R ₁ ^a = 0.0956, wR ₂ ^b = 0.1805	R ₁ ^a = 0.0608, wR ₂ ^b = 0.1339
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.947 and -0.527	1.423 and -0.764

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

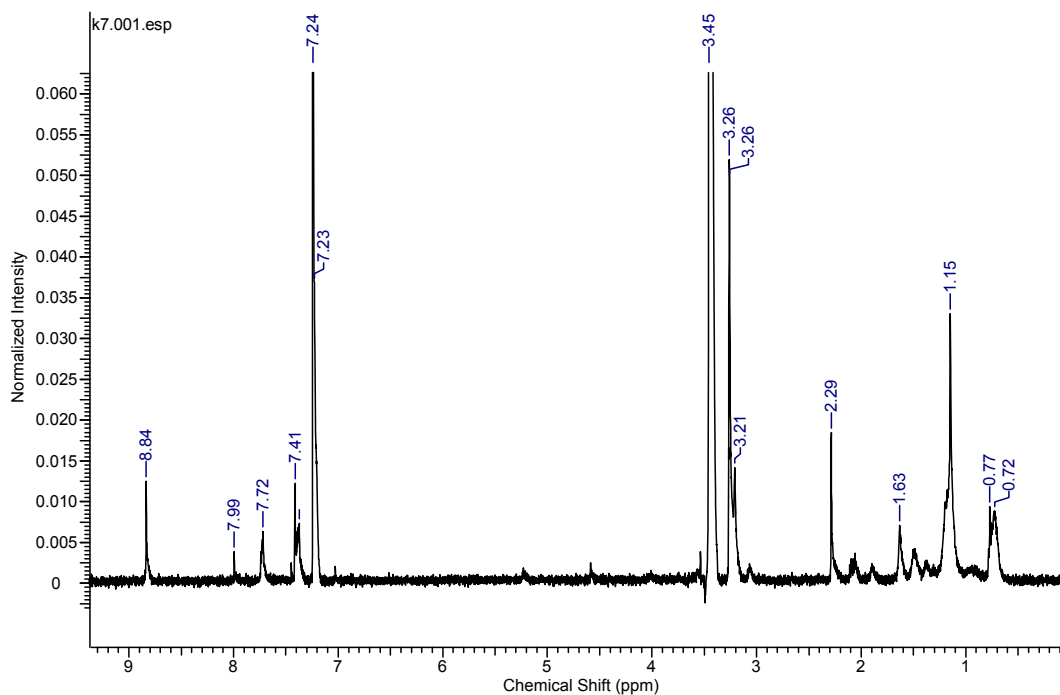


Figure S1. ¹H NMR spectrum of **K1** (500 MHz, CDCl₃).

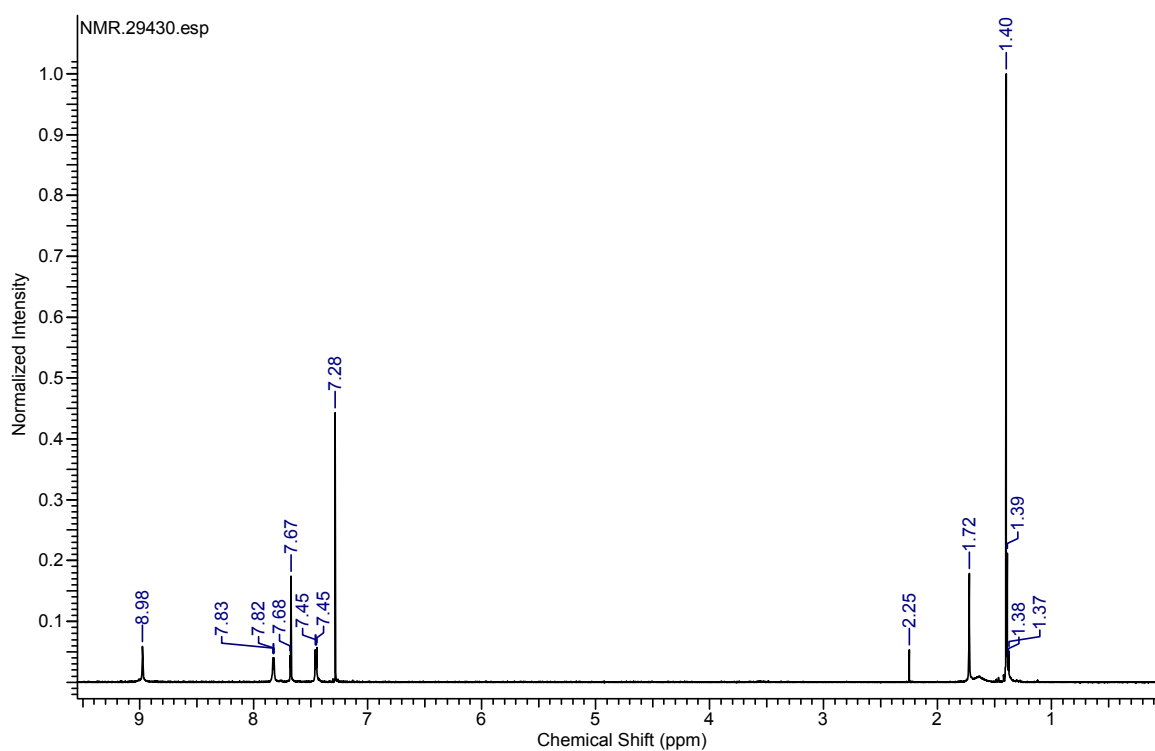


Figure S2. ^1H NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl_3).

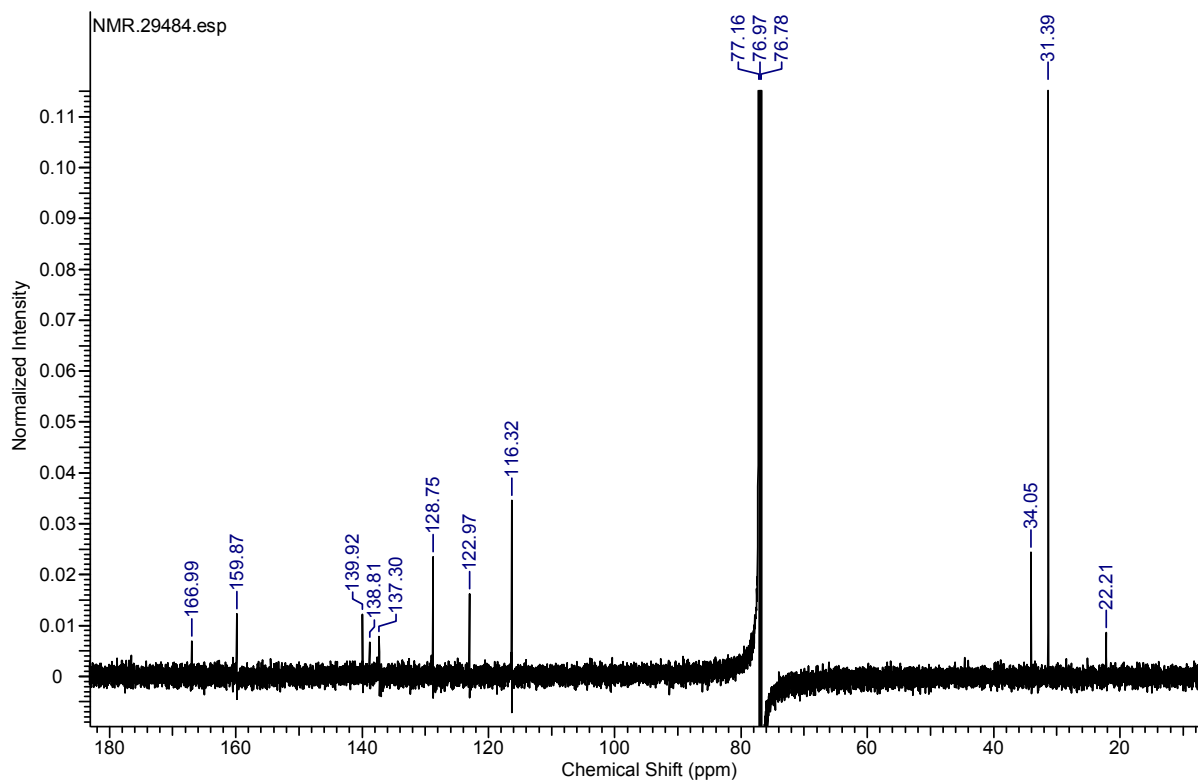


Figure S3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **K2** (700 MHz, CDCl_3).

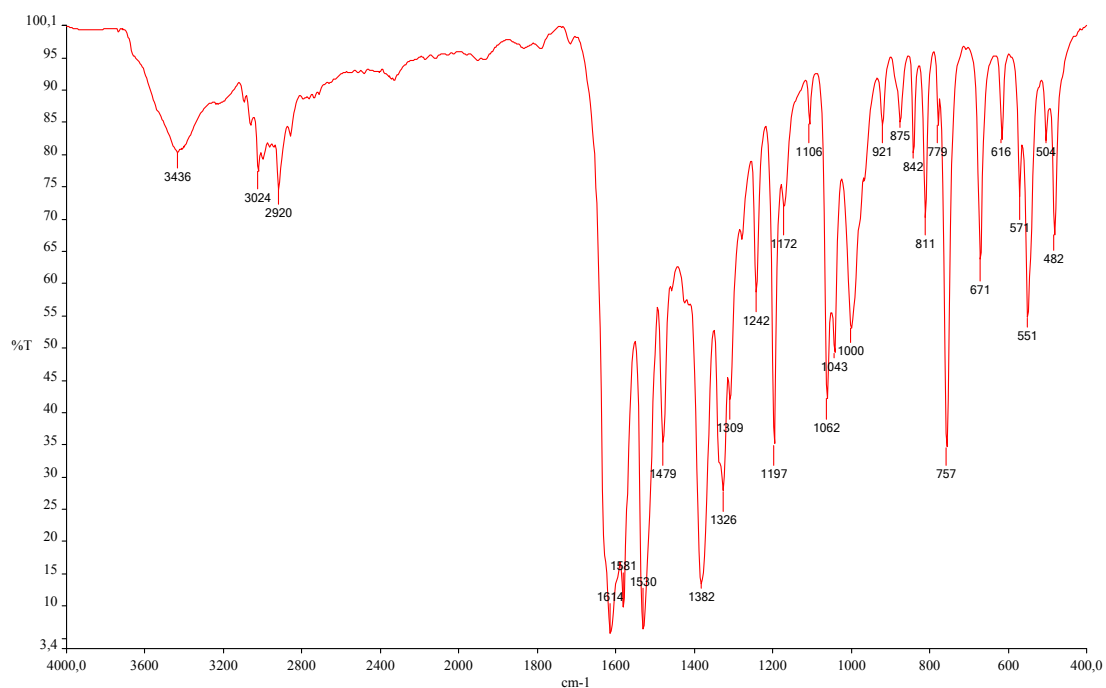


Figure S4. IR spectrum of K1, KBr.

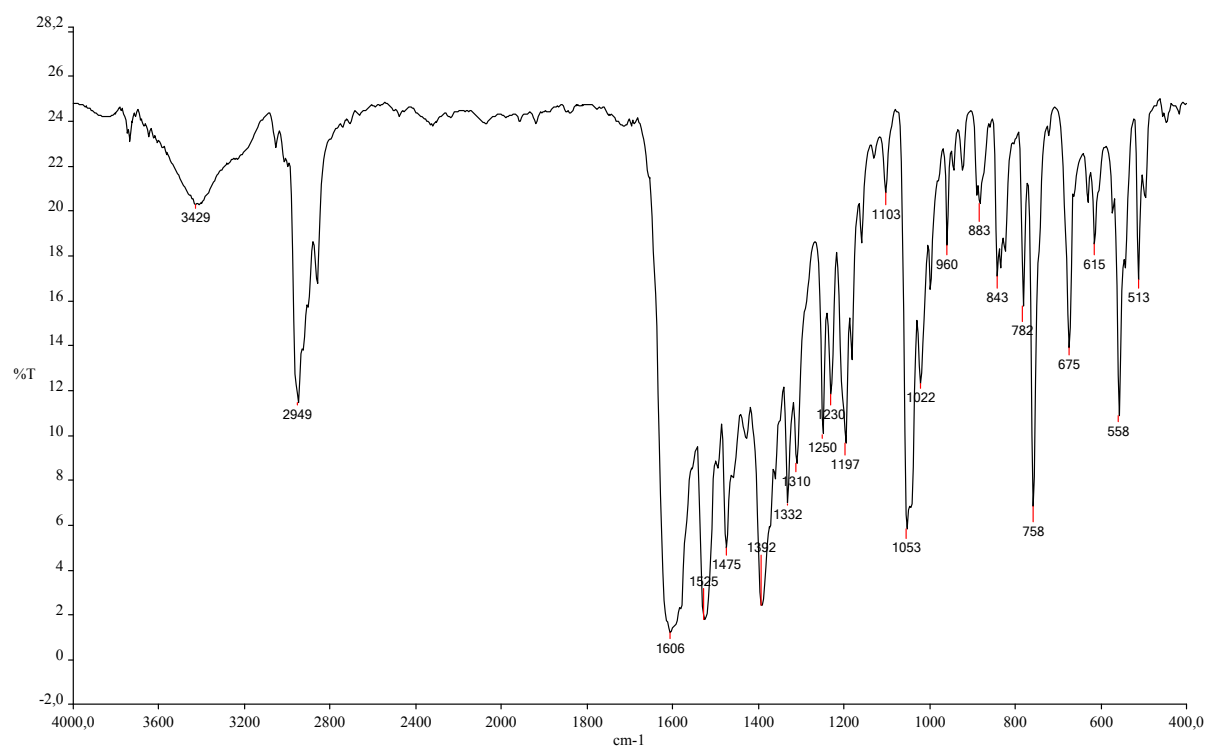


Figure S5. IR spectrum of K2, KBr.

Thermal analysis

For both complexes the thermal decomposition studies were performed in the presence of air.

The thermogram of **K1** (Figure S6) presents one DTG peaks with maximum at 424°C, the sample mass loss amount to 65 %. The mass change begins at temperature 30°C and ends at temperature 505 °C.

The thermogram of **K2** reveals one decomposition peak on the DTG curve with maximum at 424°C, the sample mass loss amount to 76 % (Figure S8). The mass change begins at temperature 36°C and ends at temperature 513°C. The residue of the sample after combustion was analyzed by calculation and XRD analysis (Figures S7, S9). The obtained data show that the final product of decomposition is ZnO.

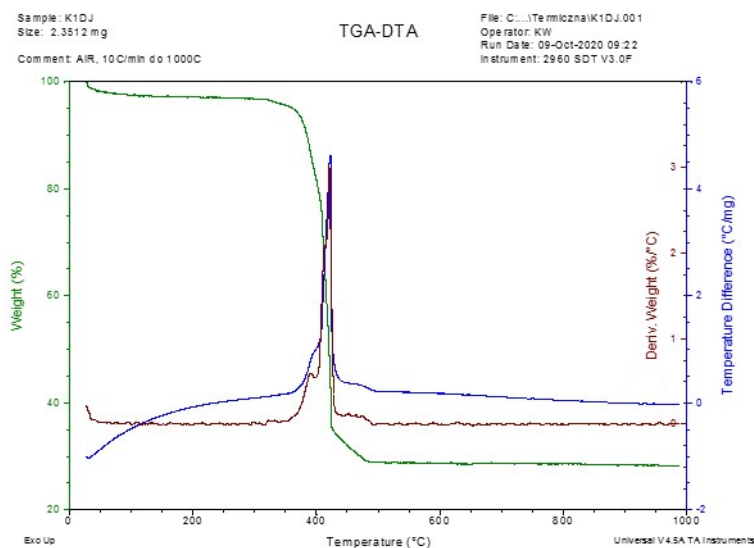


Figure S6. TG-DTA traces of **K1**.

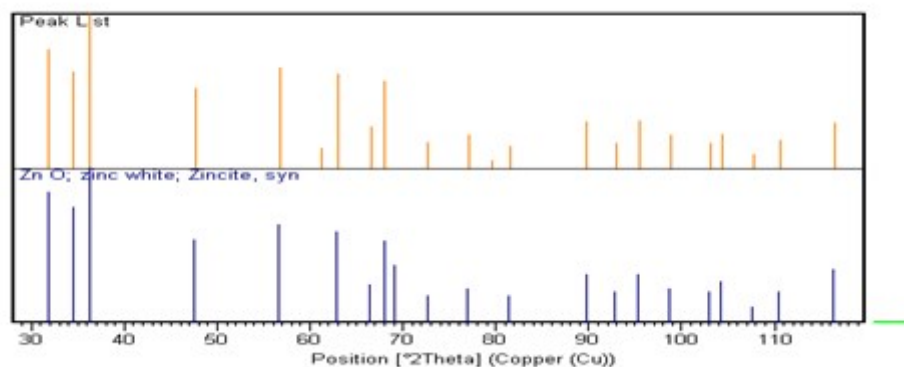


Figure S7. XRD analysis - Compliance of the sample **K1** composition with ZnO.

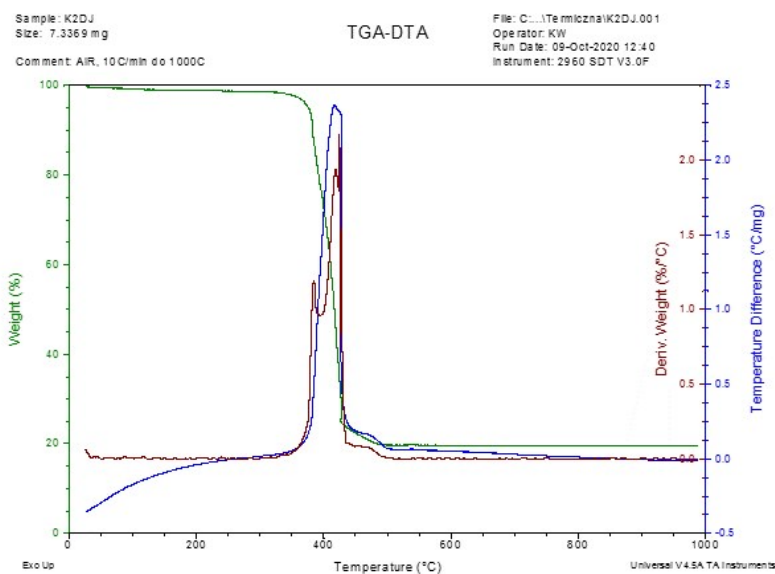


Figure S8. TG-DTA traces of **K2**.

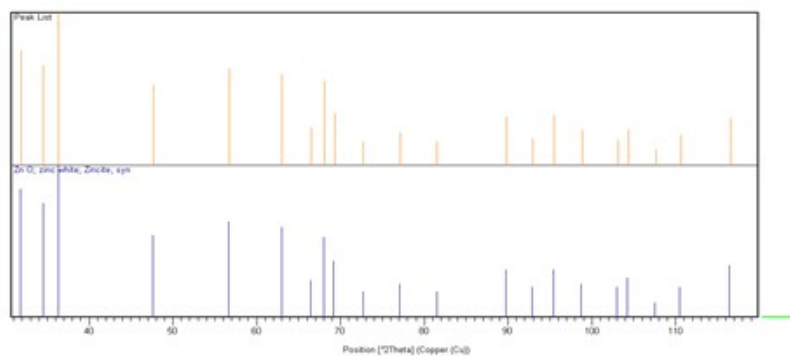


Figure S9. XRD analysis - Compliance of the sample **K2** composition with ZnO.

Table S2. Selected bond length [$\text{\AA}$] and bond angles [$^\circ$] for the complex **K1**.

K1			
Zn1-O14	2.014(5)	Zn1-N8	2.059(6)
Zn1-O14 ⁱ	2.029(5)	Zn1-N1	2.075(5)
Zn1-O17	2.022(9)	Zn1-Zn1 ⁱ	3.203(2)
N1-C1	1.283(9)	C8-N8	1.278(9)
N1-C2	1.406(8)	C7-N8	1.421(7)
C1-C13 ⁱ	1.458(9)	C8-C9	1.469(9)
bond angles [$^\circ$]			
O14-Zn1-O14 ⁱ	75.2(2)	N8-Zn1-N1	80.7(2)
O14-Zn1-N8	85.4(2)	O14-Zn1-O17	112.6(2)
O14 ⁱ -Zn1-N8	131.3(2)	O14 ⁱ -Zn1-O17	116.4(3)
O14-Zn1-N1	136.8(2)	N8-Zn1-O17	112.2(3)
O14 ⁱ -Zn1-N1	83.9(2)	N1-Zn1-O17	110.5(3)
Zn1-O14-Zn1 ⁱ	104.8(2)		
C1-N1-C2	124.6(5)	C8-N8-C7	123.8(6)
N1-C1-C13 ⁱ	124.9(6)	N8-C8-C9	126.2(6)

(**K1**)ⁱ -x,-y+1,-z+1,

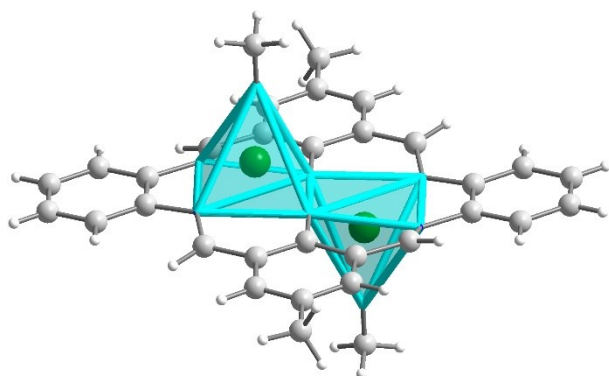


Figure S10. Structure of **K1** with square pyramids sharing the edge.

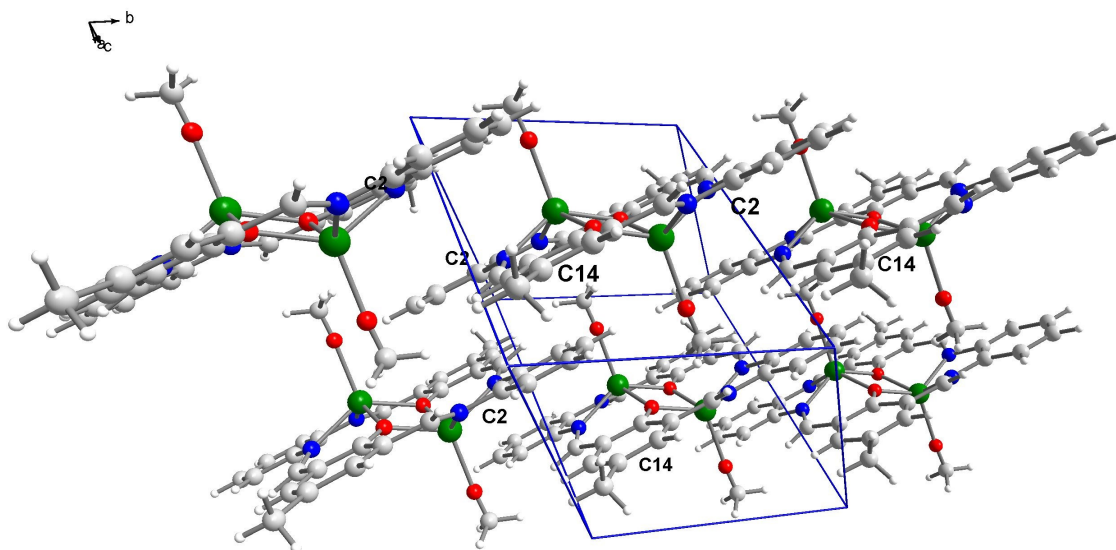


Figure S11. Stacking interactions between aromatic rings of complex molecules forming ab layer with labeled atoms mentioned the structure description (**K1**).

Table S3. Selected bond length [$\text{\AA}$] and bond angles [$^\circ$] for the complex **K2**

	bond length [$\text{\AA}$]		
Zn(1)-O(41)	1.9482(18)	Zn(1)-N(8)	2.048(2)
Zn(1)-O(14)	1.9925(18)	Zn(1)-N(1)	2.069(2)
Zn(1)-O(34)	2.0384(17)		
C(1)-N(1)	1.290(3)	N(8)-C(8)	1.290(3)
N(1)-C(2)	1.422(3)	C(7)-N(8)	1.412(3)
C(1)-C(33)	1.467(3)	C(8)-C(9)	1.456(3)
Zn(2)-O(46)	1.9516(18)	Zn(2)-N(21)	2.072(2)
Zn(2)-O(14)	2.0368(17)	Zn(2)-N(28)	2.0506(19)
Zn(2)-O(34)	1.9944(18)	Zn(1)-Zn(2)	3.192

N(28)-C(28)	1.288(3)	N(8)-C(8)	1.290(3)
C(27)-N(28)	1.423(3)	C(7)-N(8)	1.412(3)
C(28)-C(29)	1.464(3)	C(8)-C(9)	1.456(3)
bond angles [°]			
O(14)-Zn(1)-O(34)	75.28(7)	N(8)-Zn(1)-N(1)	81.17(8)
O(14)-Zn(1)-N(8)	86.80(7)	O(41)-Zn(1)-O(14)	117.55(8)
O(34)-Zn(1)-N(8)	133.81(8)	O(41)-Zn(1)-O(34)	109.72(8)
O(14)-Zn(1)-N(1)	136.03(8)	O(41)-Zn(1)-N(8)	116.30(8)
O(34)-Zn(1)-N(1)	83.15(8)	O(41)-Zn(1)-N(1)	105.63(8)
Zn(1)-O(14)-Zn(2)	104.76(8)	C(8)-N(8)-C(7)	124.5(2)
C(1)-N(1)-C(2)	124.2(2)	N(8)-C(8)-C(9)	125.5(2)
N(1)-C(1)-C(33)	124.0(2)		
O(34)-Zn(2)-O(14)	75.28(7)	N(28)-Zn(2)-N(21)	81.04(8)
O(14)-Zn(2)-N(21)	83.29(8)	O(46)-Zn(2)-O(14)	110.67(8)
O(34)-Zn(2)-N(21)	137.16(8)	O(46)-Zn(2)-O(34)	113.47(8)
O(14)-Zn(2)-N(28)	132.09(8)	O(46)-Zn(2)-N(28)	117.23(8)
O(34)-Zn(2)-N(28)	86.44(8)	O(46)-Zn(2)-N(21)	108.68(8)
Zn(2)-O(34)-Zn(1)	104.63(8)	C(21)-N(21)-C(22)	123.3(2)
C(28)-N(28)-C(27)	123.9(2)	N(21)-C(21)-C(13)	124.2(2)
N(28)-C(28)-C(29)	125.3(2)		

Table S4. Bond angles in the reported complexes **K1** and **K2**.

Torsion angle [°]	complex K1	Complex K2*
C13 ⁱ -C1-N1-C2	178.6(6)	-178.3(2), 177.1(2)
C1-N1-C2-C7	-163.4(6)	174.1(2), -166.2(2)
N1-C2-C7-N8	-1.5(8)	-3.2(3), 0.9(3)
C2-C7-N8-C8	163.5(6)	-164.2(2), 167.1(2)
C7-N8-C8-C9	-176.5(6)	173.6(2), -173.7(2)
N8-C8-C9-C14	15.3(10)	-11.4(4), 9.9(4)
C8-C9-C14-C13	177.5(6)	-178.0(2), 175.8(2)
C1 ⁱ -C13-C14-C9	179.6(6)	-174.8(2), 177.6(2)
C14 -C13 -C1 ⁱ -N1 ⁱ	20.2(1.0)	-20.2(4), 17.6(4)

K1ⁱ -x,-y+1,-z+1, in **K2*** contrary to **K1** the whole ring is found in the asymmetric unit and hence, the similar angles can differ. However, this column proves that they remained almost identical.

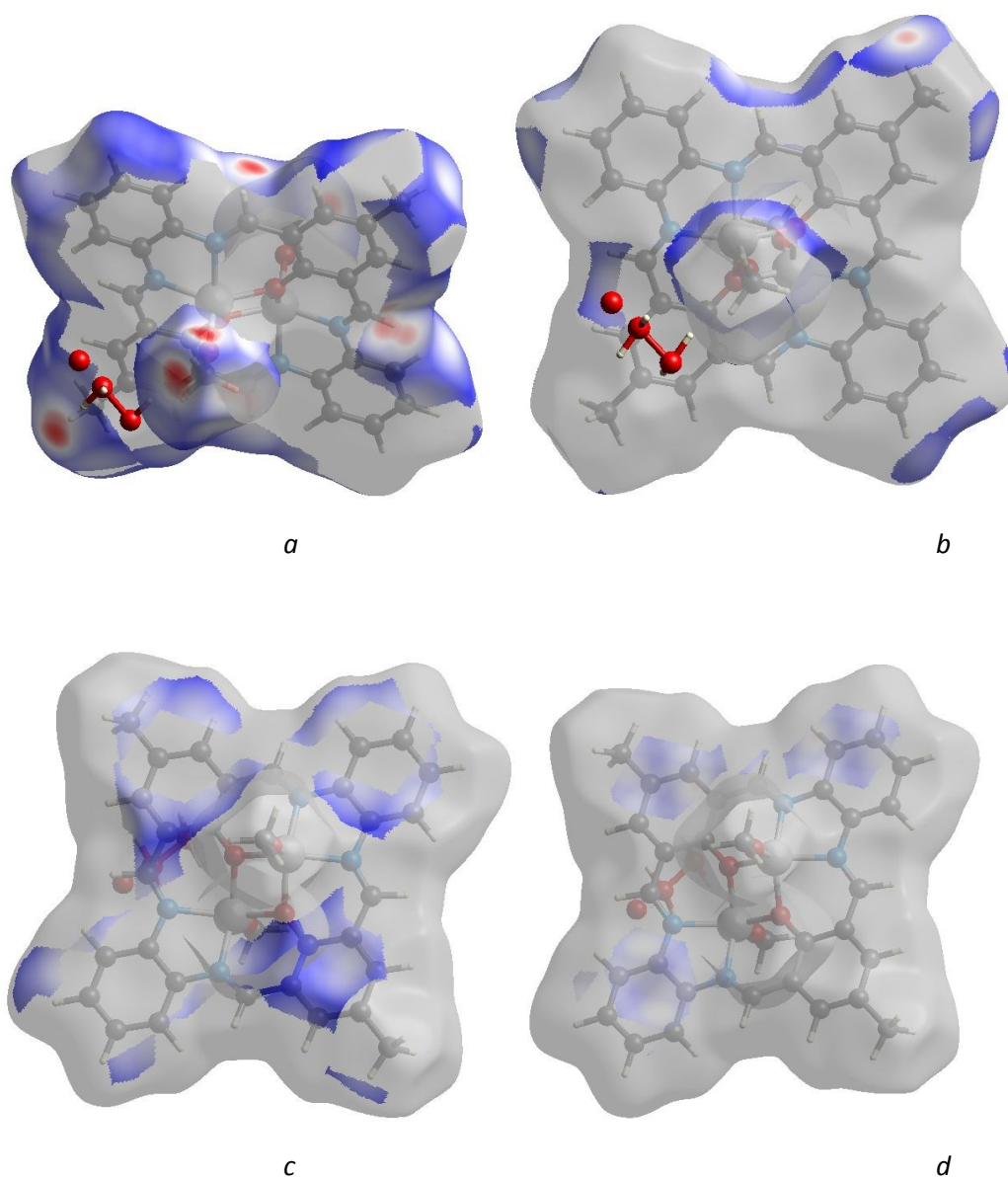


Figure S12. Selected (the most frequent and the closest) interactions projected onto Hirshfeld surfaces (a. H...H contacts 51.1%, b. H...O 15.7%, c. H...C 16.8, d. C...C 9.1%) for $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**.

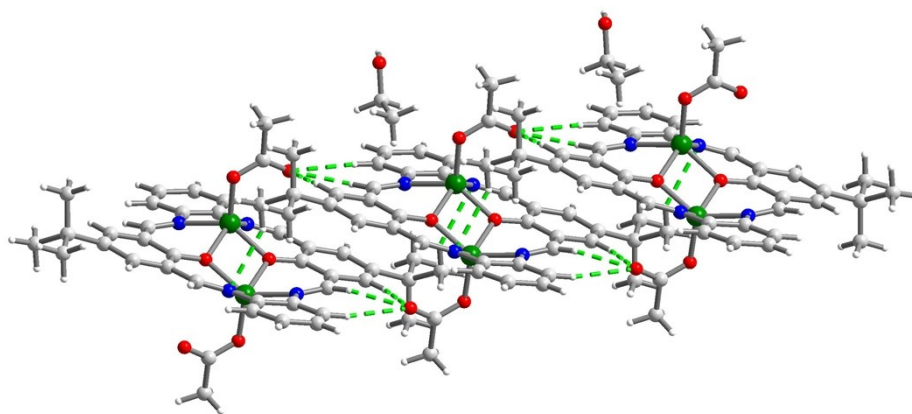


Figure S13. π - π interactions between complex molecules translated along a axis with marked in green C-H...O/N hydrogen bonds **K2**.

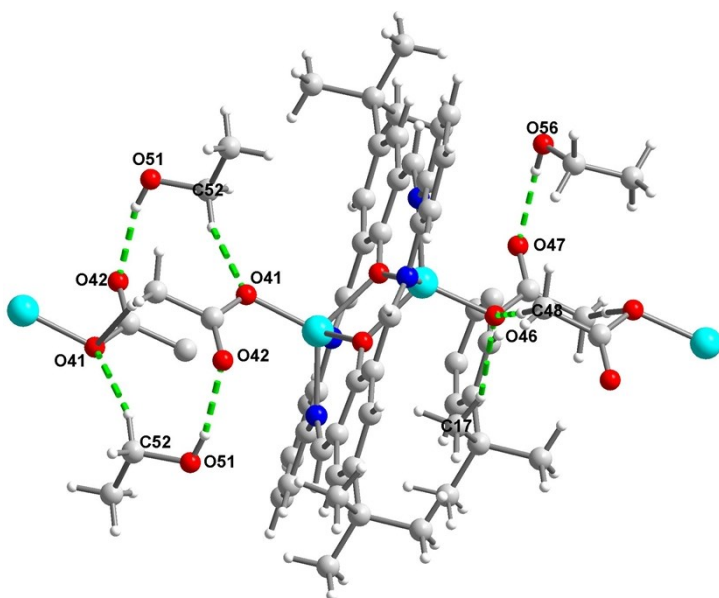
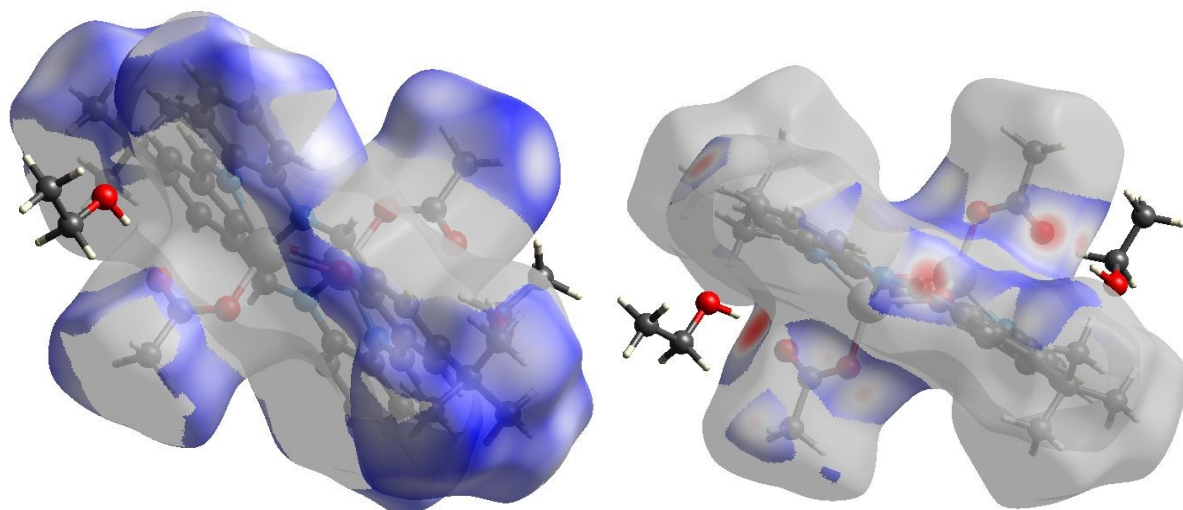


Figure S14. Hydrogen bond (marked in green) network formed by acetate anions and ethanol molecules in **K2**.



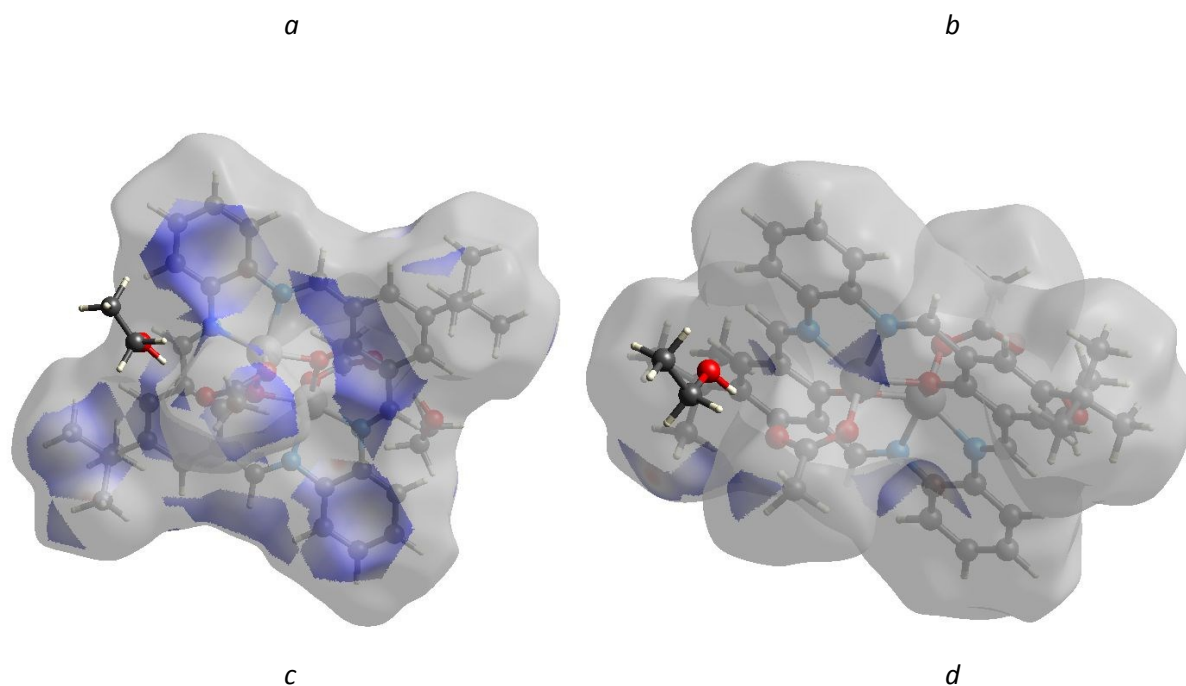


Figure S15. Selected (the most frequent and the closest) interactions projected onto Hirshfeld surfaces (a. H...H contacts 53.2%, b. H...O 15.7%, c. H...C 23.3%, d. H...N 4.7%) for $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L}2)] \cdot 2\text{EtOH}$ **K2**.

Table S5. Relevant photophysical data of **K1** and **K2**, (λ_{em} , λ_{ex} nm, total fluorescence quantum yield ϕ , λ [nm] (ϵ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])).

Compound	Solvent	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	ϕ	λ [nm] (ϵ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\Delta_{\text{v}}^{\text{a}}$ (cm^{-1})
K1	acetonitrile	420	556	0.07	324 (1430)	5937
					418 (1240)	
					588 (500)	
	chloroform	420	561	0.3	245 (13710)	5703
					295 (20210)	
					360 (10210)	
					425 (12870)	
	methanol	420	550	0.21	328 (4270)	6327
					408 (3720)	
					584 (510)	
	benzene	420	573	0.05	336 (600)	
					586 (510)	

K2	acetonitrile	420	534	0.2	290 (17700)	5427
					414 (6320)	
					588 (70)	
	chloroform	420	550	0.1	290 (23510)	5628
					340 (18020)	
					420 (19450)	
	methanol	420	543	0.15	585 (100)	5737
					310 (11690)	
					414 (7710)	
	benzene	420	544	0.78	436 (6420)	5202
					586 (110)	
					302 (7070)	
					424 (5040)	
					588(450)	

^a Stokes shifts

A. Hens, P. Mondal, K. K. Rajak, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 14905

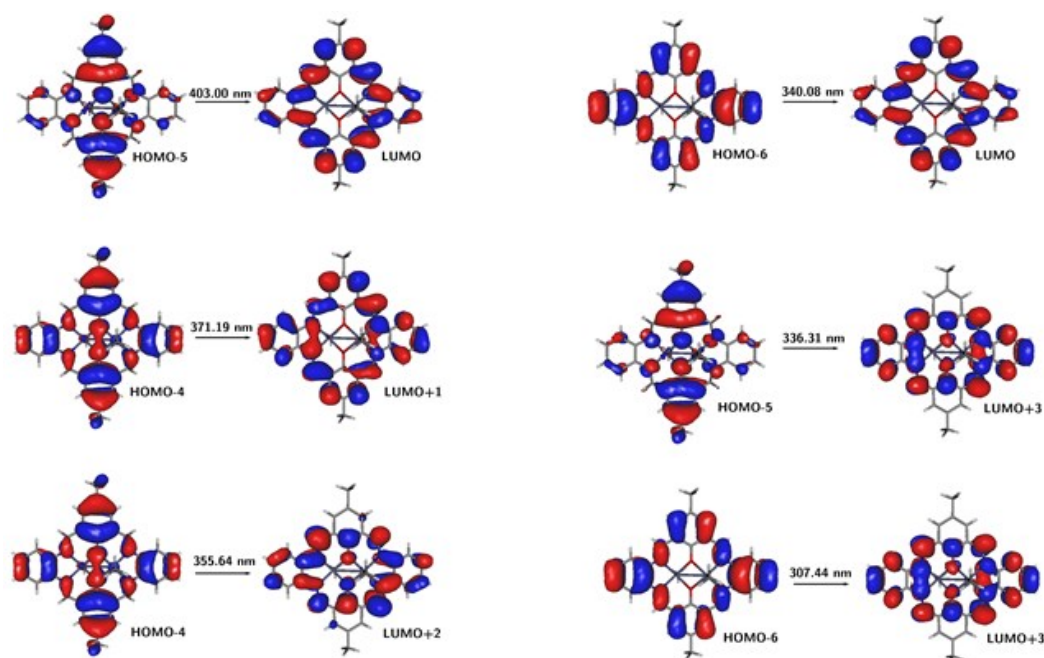


Figure S16. Frontier molecular orbitals of **K1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

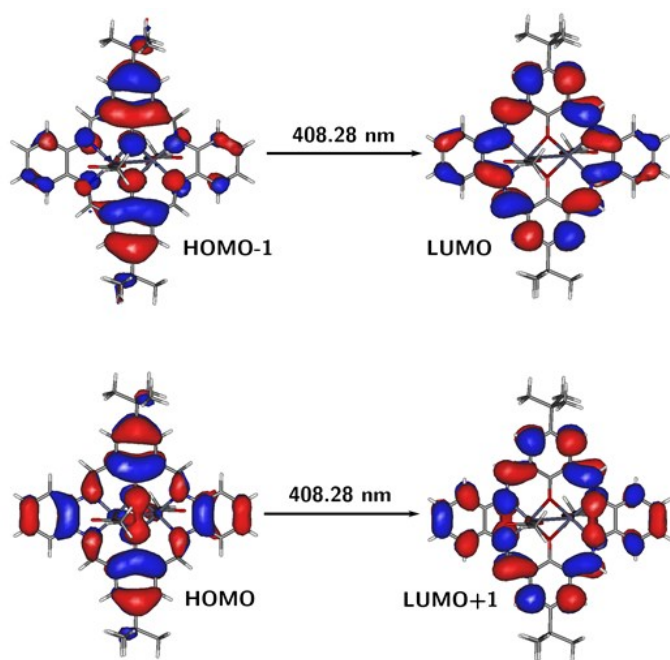


Figure S17. Frontier molecular orbitals of **K2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

Table S6. Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths f and the orbital contributions for investigated species.

K1		
λ [nm]	f	Orbitals (contribution)
403.00	0.3805	HOMO-5->LUMO (91%)
371.19	0.2697	HOMO-4->LUMO+1 (92%)
355.64	0.1871	HOMO-4->LUMO+2 (75%)
340.08	0.1479	HOMO-6->LUMO (43%)
336.31	0.4682	HOMO-6->LUMO (42%) HOMO-5->LUMO+3 (41%)
307.44	0.4664	HOMO-6->LUMO+3 (86%)
K2		
408.27	0.4708	HOMO-1->LUMO (87%) HOMO->LUMO+1 (9%)
384.42	0.2113	HOMO->L+1 (89%) HOMO-1->LUMO (8%)

367.33	0.2356	HOMO->LUMO+2 (91%)
355.70	0.5862	HOMO-2->LUMO (85%)
315.25	0.2274	HOMO-3->LUMO+2 (29%), HOMO-2->LUMO+3 (33%)
314.82	0.2846	HOMO-2->LUMO+3 (55%)

Table S7. Relevant fluorescent and UV-Vis data of studied complexes in the solid state (λ_{em} , λ_{ex} [nm]).

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	λ [nm]
K1	420	573	0.28	256
				332
				409
				482
K2	420	556	0.58	267
				392
				473

Determination of the fluorescence quantum yield

The quantum yield was calculated by using following equation:

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \times \left(\frac{I}{I_R} \times \frac{OD_R}{OD} \times \frac{\eta^2}{\eta_R^2} \right)$$

Φ_x - fluorescence quantum yield

OD –fluorescence intensity

I absorption

η refractive index of solvent

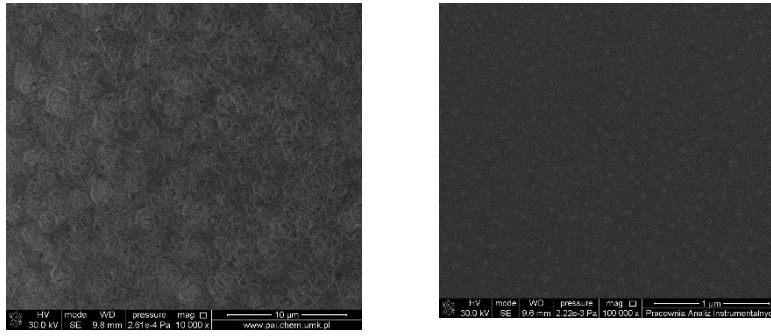
R- reference fluorophore of known quantum yield here chinine

$\Phi_{ST} = 0.54$

$$\frac{\eta^2}{\eta_R^2} = 1.021$$

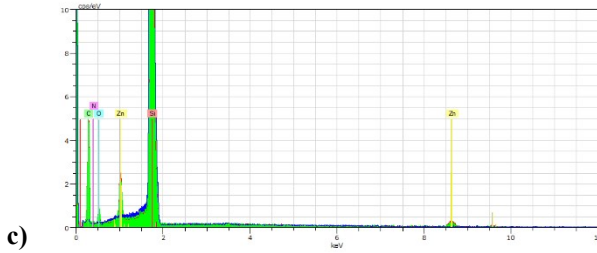
[1] M.W. Allen, Thermo Scientific, technical note 52019.

[2] J. N. Demas, G. A. Crosby, The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields.1 A Review2. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75(8), 991-1024.



a)

b)



c)

Figure S18. Scanning images, magn. 20kx for: a) **K1**, magn.10kx b) **K2_2**, c) EDX **K2-1**

Ellipsometric analysis of the thin films

The thickness and optical constants ($\hat{n}$ - the complex refractive index) of the prepared thin films were determined based on a four medium optical model of the sample (substrate – Si\native SiO₂ film\Zn complex film\ambient). The optical constants of the complex film were described as a sum of Gaussian oscillators [1]:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{\hat{a}^z} + \sum_{j=1}^m \hat{a} \text{Gauss}(A_j, E_j, Br_j) \quad , \text{eq. 1}$$

where $\hat{\epsilon}$ is the complex dielectric function ($\hat{\epsilon} = \hat{n}^2 = (n+ik)^2$, n – the real part of the complex dielectric function, k – the extinction coefficient). In Eq.1, ϵ_{∞} is the high frequency dielectric constant, while A_j , E_j and Br_j are the amplitude, energy and broadening of the j -th absorption band, respectively. Mathematical formulas used to describe particular line shapes can be found in [1,2]. Optical constants of Si and SiO₂ were taken from the database of optical constants [2].

The model quantities were varied to minimize the reduced mean squared error (χ^2) [1,2]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_j \left[\frac{\Psi_j^{\text{mod}} - \Psi_j^{\text{exp}}}{\sigma_j^{\Psi}} \right]^2 + \left[\frac{\Delta_j^{\text{mod}} - \Delta_j^{\text{exp}}}{\sigma_j^{\Delta}} \right]^2 \quad \text{eq. 2}$$

In Eq.2, N and P are the total number of data points and the number of fitted model parameters, respectively. The Ψ_j^{exp} and Δ_j^{exp} are experimental ellipsometric azimuths, while the Ψ_j^{mod} and Δ_j^{mod} are values obtained during the fitting procedure. Quantities σ_j^{Ψ} and σ_j^{Δ} are standard deviations of Ψ and Δ data. The fit procedure was performed using the WASE32 software from J. A. Woollam Co., Inc.

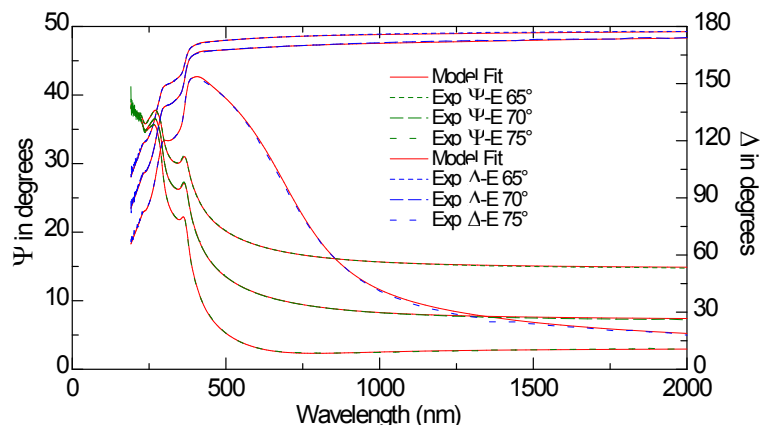


Figure S19. Ψ and Δ ellipsometric azimuths measured (dashed lines) and their model fits (red solid lines) for the complex **K1_1**. The value of χ^2 was 2.27.

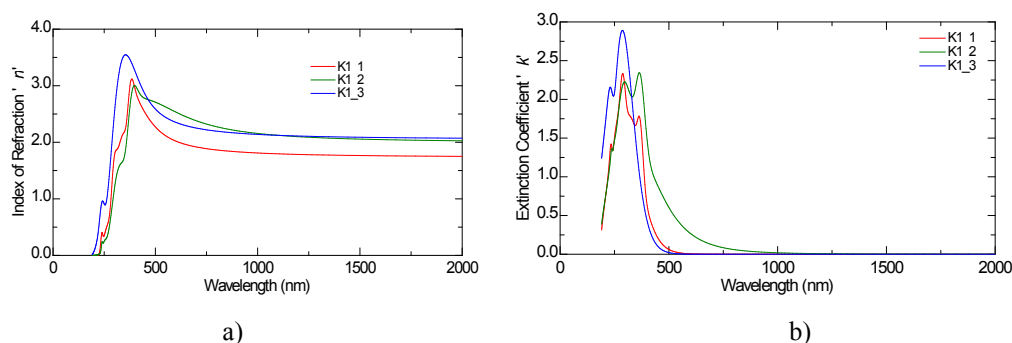


Figure S20. a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K1**). b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K1**).

Figure S19 shows the experimental Ψ and Δ azimuths for the Zn complex **K1_1**. The real part of the complex refractive index (n) and the extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes are presented in Figures S20a and S20b. In the non-absorbing range, the value of the refractive index exhibits normal dispersion and is about 1.8 for the **K1_1** Zn complex and about 2.1 for the other Zn complex layers. The absorption threshold for **K1_1** and **K1_3** specimens is about 400-410 nm (see Figure S20b). For the **K1_2** Zn complex, the absorption threshold is shifted towards longer wavelengths; however, its value cannot be precisely determined (see the curve **K1_2** in Figure S20a). For short wavelengths (generally below 500 nm for **K1_1** and **K1_3** complexes and below about 700 nm for **K1_2** layer), the absorption bands are visible (see Figures S20a and S20b), and they were reproduced using the sum of Gaussian oscillators (see Eq.1). Absorption bands related to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions are described as a series of Gaussian oscillators with the maximum at 360 nm and 280 nm (for **K1_1** and **K1_3** samples) and at 280 nm (for **K1_2** Zn complex). The vibronic coupling between $n \rightarrow \pi^*$ transitions is observed at 230 nm for all the **K1** Zn complexes.

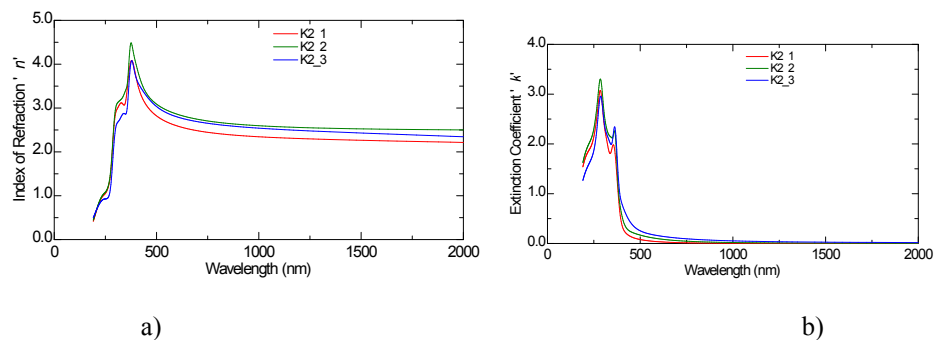


Figure S21. a) The real part of the complex refractive index (n) for the examined films of Zn complexes (**K2**). b) The extinction coefficient (k) for the examined films of Zn complexes (**K2**).

The refractive index values for the **K2** series of samples established for long wavelengths (longer than 500 nm) are between 2.3 and 2.6 (see Figure 21a) and are larger than those obtained for the **K1_1**, **K1_2** and **K1_3** samples. The threshold wavelength is about 400 nm for all the films prepared (see Figure 21b) however, non-zero absorption can be observed for longer wavelengths. The peaks observed in the k spectra are associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ (280 nm) and $n \rightarrow \pi^*$ (360 nm) transitions in the aromatic ring.

Figure S14 shows the experimental Ψ and Δ azimuths for the Zn complex **K1_1**.

The legend of the obtained samples:

K1_1 $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, PS/Si: PS 2000 rpm, 5s x2, $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1** 2000 rpm 5s x3

K1_2 $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, PS/Si: PS 2000 rpm, 5s x1, $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1** 1500 rpm 5s x2

K1_3 $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1**, PS/Si: $[\text{Zn}_2(\text{MeO})_{1.4}(\text{OH})_{0.6}(\text{L1})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **K1** 1500 rpm 5s x4

K2_1 $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2**, PS/Si: PS+ $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 3000 rpm 5s x5, $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 3000 rpm 5s x8, $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 3000 rpm 5s x8, suspension of $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 1500 rpm 5s x10

K2_2 $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2**, PS/Si: PS+ $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 3000 rpm 10s x6, suspension of $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ 3000 rpm 10s x6,

K2_3 $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2**, PS/Si: PS+ $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 2500 rpm 5s x7, $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 2500 rpm 5s x8, suspension of $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L2}') \cdot 2\text{EtOH}$ **K2** 1500 rpm 5s x10.

1. H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2009**.

2. J.A. Woollam Co., Inc, Guide to Using WVASE32®, Wextech Systems Inc., 310 Madison Avenue, Suite 905, New York, NY 10017, **2010**.

Article

Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine

Magdalena Barwiolek ^{1,*}, Dominika Jankowska ^{1,*}, Anna Kaczmarek-Kędziera ¹, Sławomir Wojtulewski ²,
Lukasz Skowroński ³, Tomasz Rerek ³, Paweł Popielarski ⁴ and Tadeusz M. Muziol ¹

¹ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland

² Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Poland

³ Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz, Poland

⁴ Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz, Poland

* Correspondence: mbarwiolek@umk.pl (M.B.); dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D.J.)

Abstract: Two macrocyclic Schiff bases derived from o-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2**, respectively, were obtained and characterized by X-ray crystallography and spectroscopy (UV-vis, fluorescence and IR). X-ray crystal structure determination and DFT calculations for compounds confirmed their geometry in solution and in the solid phase. Moreover, intermolecular interactions in the crystal structure of **L1** and **L2** were analyzed using 3D Hirshfeld surfaces and the related 2D fingerprint plots. The 3D Hirshfeld analyses show that the most numerous interactions were found between hydrogen atoms. A considerable number of such interactions are justified by the presence of bulk *tert*-butyl groups in **L2**. The luminescence of **L1** and **L2** in various solvents and in the solid state was studied. In general, the quantum efficiency between 0.14 and 0.70 was noted. The increase in the quantum efficiency with the solvent polarity in the case of **L1** was observed ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$). For **L2**, this trend is similar, except for the chloroform. In the solid state, emission was registered at 552 nm and 561 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) for **L1** and **L2**, respectively. Thin layers of the studied compounds were deposited on Si(111) by the spin coating method or by thermal vapor deposition and studied by scanning electron microscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry and fluorescence spectroscopy. The ellipsometric analysis of thin materials obtained by thermal vapor deposition showed that the band-gap energy was $3.45 \pm 0.02 \text{ eV}$ ($359 \pm 2 \text{ nm}$) and $3.29 \pm 0.02 \text{ eV}$ ($377 \pm 2 \text{ nm}$) for **L1**/Si and **L2**/Si samples, respectively. Furthermore, the materials of the **L1**/Si and **L2**/Si exhibited broad emission. This feature can allow for using these compounds in LED diodes.

Keywords: Schiff bases; ellipsometry; DFT; fluorescence; X-ray; thin layer; Hirshfeld analysis



Citation: Barwiolek, M.; Jankowska, D.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Wojtulewski, S.; Skowroński, L.; Rerek, T.; Popielarski, P.; Muziol, T.M. Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine. *Molecules* **2022**, *27*, 7396. <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Academic Editors: Vladimir Burilov and György Keglevich

Received: 21 September 2022

Accepted: 21 October 2022

Published: 31 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Schiff base ligands reveal a broad variety of coordination architectures and structural differentiation. The presence and position of the azomethine group in macrocyclic compounds allow the formation of multi-donor ligands. Macrocyclization processes are ensured by the diversity of the structures of the resulting ligand. Thus, they give stable metal complexes with many metal ions. Macrocyclic Schiff bases are used in the fields of biochemistry [1–3], supramolecular chemistry [4,5], materials science [6], molecular recognition [7,8], and catalysis [9,10].

The multi-donor macrocyclic Schiff bases (e.g., S, N, O) can form compounds of various structures, which are crucial in coordination chemistry, as they can influence the structural, magnetic, or optical properties of the obtained complexes [11–17]. The isolation of mono-, bi-, and polynuclear complexes is possible [18,19]. Moreover, it is well known that Schiff base

ligands containing S, N, O donor groups and chromophores, such as the azomethine group, are the basis for the formation of the high luminescence compounds [20–26]. The multi-donor macrocyclic Schiff bases combine the chemical, electronic and optical properties with those of the organic materials. So, even the subtle changes in the electronic or structural properties of the Schiff bases can result in obtaining a new group of interesting compounds, which can be used as new functional materials with applicable mechanical, thermal, chemical and optoelectronic properties [11,14]. In inorganic as well as coordination chemistry, a considerable part of compounds not only have a wide variety of possible donor atoms but can also tune their properties through possible modification of their molecular structures. The introduction of various substituents or rings into the macrocyclic skeleton allows for the modification of the structural and spectroscopic properties of the isolated new compounds [27–30].

It has been intimately researched that Schiff base ligands are also organic sensors with selectivity for the different metal ions; they detect both anions and cations [31–34]. Two zinc(II) complexes obtained from differently O-substituted imidazole based homologous Schiff bases: 2-((E)-(3-(1H-imidazole-1-yl)propylimino)methyl)-6-ethoxyphenol and 2-((E)-(3-(1H-imidazole-1-yl)propylimino)methyl)-6-methoxyphenol were synthesized. Their sensitivity and selectivity toward arsenate were checked [33]. Interestingly, despite the small structural differences, the various sensitive fluorescence behavior toward arsenic was noted. It was a consequence of the presence of ethoxy and methoxy groups in the Schiff base rings; hence, due to the steric crowding in 2-((E)-(3-(1H-imidazole-1-yl)propylimino)methyl)-6-ethoxyphenol no fluorescence changing were noted.

Additionally, Schiff bases could create thin fluorescent films using the spin, dip coating, Langmuir-Blodgett or organic vapor methods [35]. Films can provide thin design and high luminescence and improve numerous parameters devices such as OLED and photovoltaic [36]. Fluorescent organic materials are attracting interest in optoelectronics and cellular imaging. Moreover, organic materials give emission at a specific wavelength, and certain materials exhibit solvatochromism, which is the change in the optical properties of the material upon a change of the solvent polarity. The choice of a suitable compound for designing new materials is one of the most important challenges in the synthesis and application of new units with different and unusual properties are facing. There are still many questions regarding the fluorescence properties of compounds and thin films. The appropriate methods of establishing new materials should also be developed. New films can improve key parameters such as high luminescence, thin designs, and provide new unique characteristics of the new devices such as smartphones, OLEDs or solar batteries.

In the present work, we report the synthesis of the two macrocyclic ligands obtained in the reaction of o-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-tertbutyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2** (Figure 1).

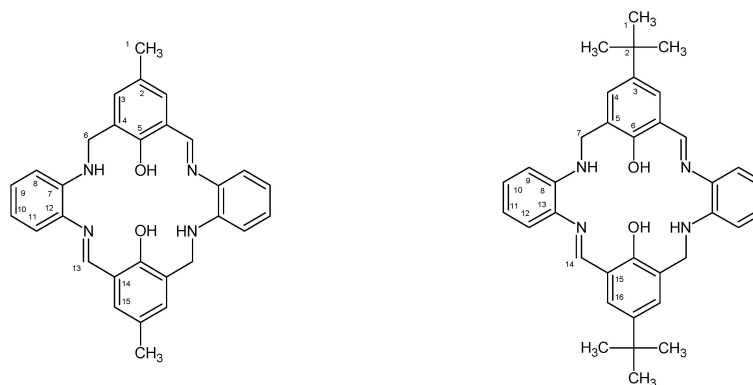


Figure 1. Structural formulas of **L1** (left) and **L2** (right) ligands with the numbering scheme.

DFT calculations were carried out to support the interpretation of the results concerning the optical properties of the studied ligands. Hirshfeld analysis extensively shows intramolecular interactions like it was observed for other compounds [37,38]. The emissive

ligands cover by the spin coating and thermal vapor methods create thin fluorescent films. The morphology of the layers was analyzed by AFM and SEM microscopy.

2. Results and Discussion

2.1. Ligand Synthesis and Characterization

The 1:1 reaction of the corresponding aldehyde and primary amine forms the **L1** and **L2** ligands in yields ranging between 50% and 60% (Figure 1). The ligands were characterized by ^1H , ^{13}C , ^1H ^{13}C hmqc and hmbc NMR, UV-vis, IR and the elemental analysis. ^1H , ^{13}C NMR spectra are presented in Supplementary Figures S1–S4. On the ^1H NMR spectra of both ligands, signals from azomethine hydrogen bonds between 8.55 and 8.65 ppm appeared. Moreover, signals from OH at 13.50 ppm and 13.57 ppm for **L1** and **L2**, respectively, were noted. Resonances from aromatic rings were observed in the range of 6.31–7.18 ppm for **L1** and 6.81–7.45 ppm for **L2**, as expected. Additionally, at ^1H NMR spectra, signals from -NH-CH₂-(6) (Figure S1) at 4.40 ppm for **L1** and from -NH-CH₂-(7) at 4.48 ppm (Figure S3) for **L2** were registered. Moreover, at ^{13}C NMR spectrum, signals are observed at 46.91 ppm (C6) for **L1** as well as at 47.37 ppm (C7) for **L2** (Figures S2 and S4, respectively). The same was observed previously [27,28]. The presence of the signals of both -N=CH- and -NH-CH₂- groups confirmed obtaining partially reduced macrocycles in which two C=N groups have been reduced to -CH₂-NH ones.

The ligands are stable in air and soluble in several solvents, such as chloroform, methanol, acetonitrile, and benzene. The IR spectra displayed in Supplementary Figures S5 and S6 exhibit peaks at 1600 and 1587 cm⁻¹ from stretching vibrations of the azomethine group. A sharp band at 3405 cm⁻¹ for **L1** and 3423 cm⁻¹ for **L2**, can be ascribed to the ν_{NH} groups [11,29]. The peaks at 3405, 3423 cm⁻¹ also are attributed to the OH group vibrations [29]. Additionally, bands from Ph-O stretching vibrations in the range of 1289–1288 cm⁻¹ were noted. The elemental analysis confirmed the purity of the obtained compounds.

2.2. Crystal Structure Description—Hirshfeld Analysis

2.2.1. **L1**

In packing along the b axis, we observe columns composed solely of O14 or O34 molecules (Figure 2 and Figure S7). Motifs from adjacent columns form a zipper of π - π interactions between rings coming from two different molecules. There were found only intramolecular N-H ... O and O-H ... N hydrogen bonding. Hence, tightly packed molecules form mainly weak interactions (packing index 69.3%) [39]. The most numerous interactions were found between hydrogen atoms, whereas the shortest contacts were created between hydrogen and carbon atoms (Figure 3 and Figure S8). In the case of O14 molecule, the red spots on the Hirshfeld surface are related to C ... H interactions, whereas for O34 molecule they come from the complementary H ... C interactions proving that mainly O14 ... O34 interactions are observed.

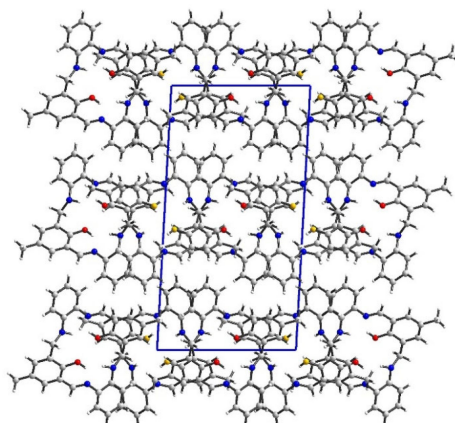


Figure 2. Packing of **L1** along b axis. O14 atoms are marked in red and O34 in orange to indicate motifs observed in the crystal network.

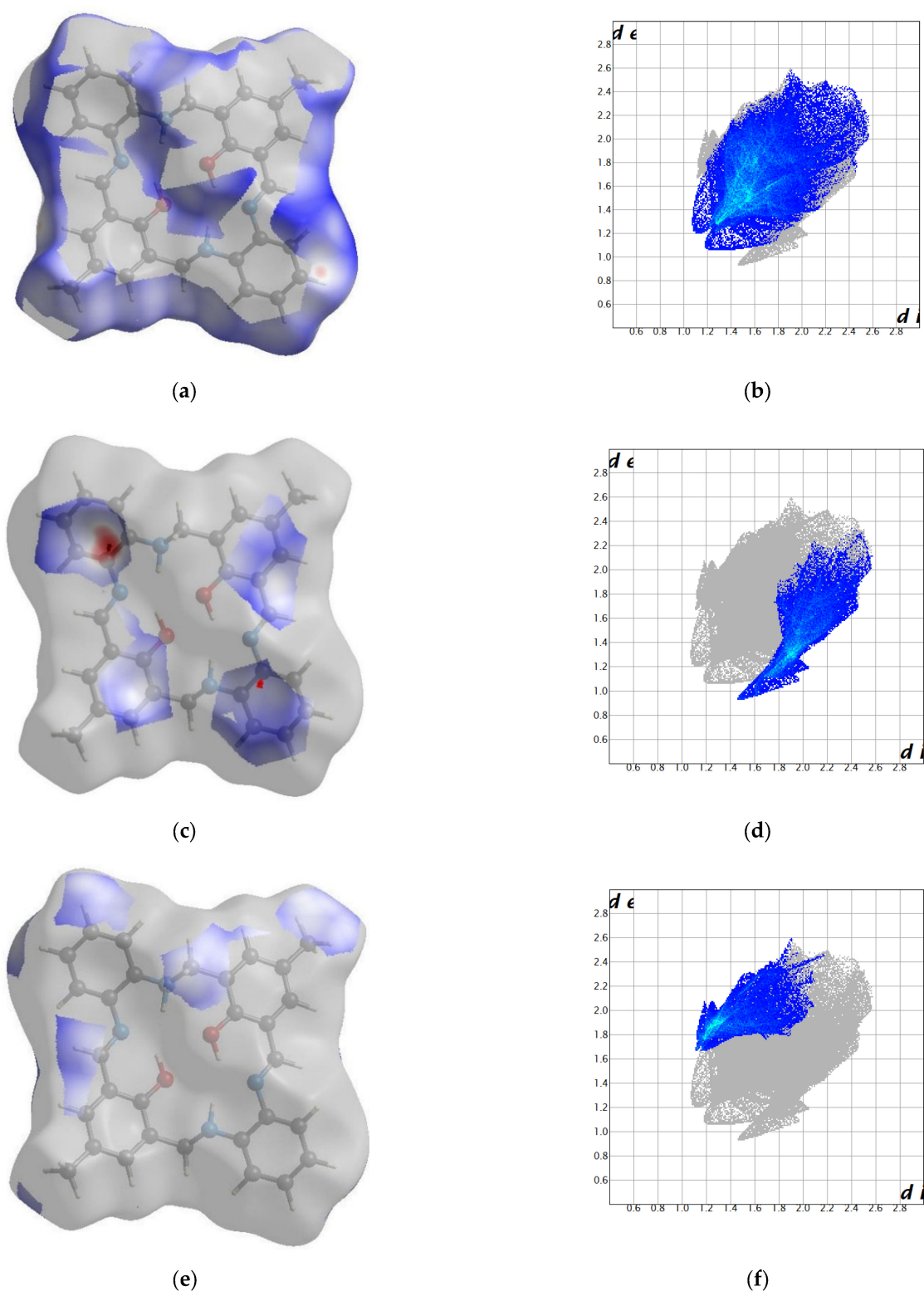


Figure 3. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of L1: (a) Hirshfeld surface for H...H; (b) fingerprint for H...H (50.7%); (c) Hirshfeld surface for C...H (red markers correspond to the large spike at 1.5; 0.9); (d) fingerprint for C...H (19.9%); (e) Hirshfeld surface for H...C; (f) fingerprint for H...C (15.1%) for O14 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

2.2.2. L2

In packing along *c* axis, we observe a column composed of alternately arranged O14 and O34 molecules rotated by 46° (Figure 4 and Figure S9). Stacking interactions between aromatic rings coming from two different superposed molecules were detected, whereas N-H...N and O-H...N hydrogen bonds are solely intramolecular. Hence, in the crystal network, tightly packed molecules (packing index 69.8%) form mainly weak interactions (Figure 4).

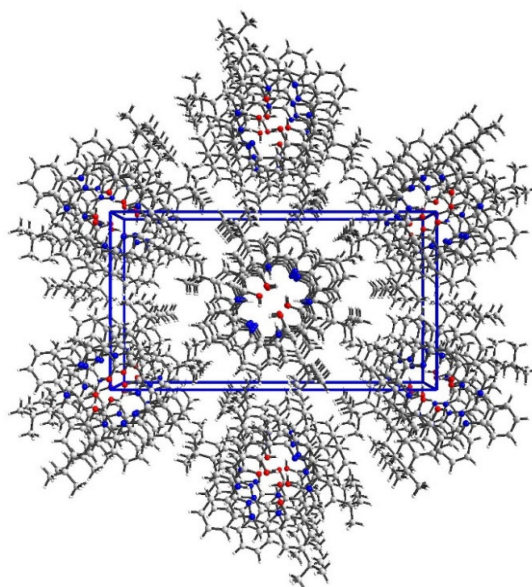


Figure 4. Perspective view of **L2** along *c* axis shows a column composed of alternately arranged O14 and O34 molecules rotated by ca. 46° .

The most numerous interactions were found between hydrogen atoms, whereas the shortest contacts were created between hydrogen and carbon atoms. In the former case, a huge number of such interactions (even greater than for **L1**) is justified by the presence of bulk *tert*-butyl groups. H...H contacts occur as spikes on the fingerprints (Figure 5 and Figure S10). These groups assure separation between adjacent molecules in the column as well as are involved in numerous weak contacts. In the latter case, red spots on the Hirshfeld surface are related to wings observed on the corresponding fingerprints. It should be noted that significantly different fingerprints for O14 and O34 molecules prove that both moieties form different interaction patterns.

2.3. UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy

The absorption of the UV-Vis spectra and the fluorescence of the ligands were recorded at room temperature in various solvents showing polar and non-polar properties, successively MeCN, chloroform, methanol and benzene. (Figure 6, Table S3).

The UV-Vis spectra of the **L1** and **L2** compounds showed bands in the range of 336–350 nm for **L1** and 338–346 nm for **L2**, from the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the azomethine group (Figure 6, Table S3), which was confirmed by DFT data (see below). In the **L1** and **L2** spectra between 382 and 390 nm in all solvents except methanol, bands related to the intra-ligand transitions appeared. The bands are attributed based on extinction coefficients.

The absorption UV-Vis spectra of the ligands were also recorded in the solid state at room temperature. (Figure 7). At the spectra, the one broad band divided into three components can be noted. They are connected with $\pi \rightarrow \pi^*$, IL charge transfer transitions in the azomethine, -NH-CH₂- bonds and aromatic rings. In comparison with the solutions spectra, the bathochromic shift of the absorption bands (250, 344, 482, 506 nm) in the solid state like it was previously observed by us [30]. It is connected with the highest rigidity of the molecular skeleton of the cyclic molecule.

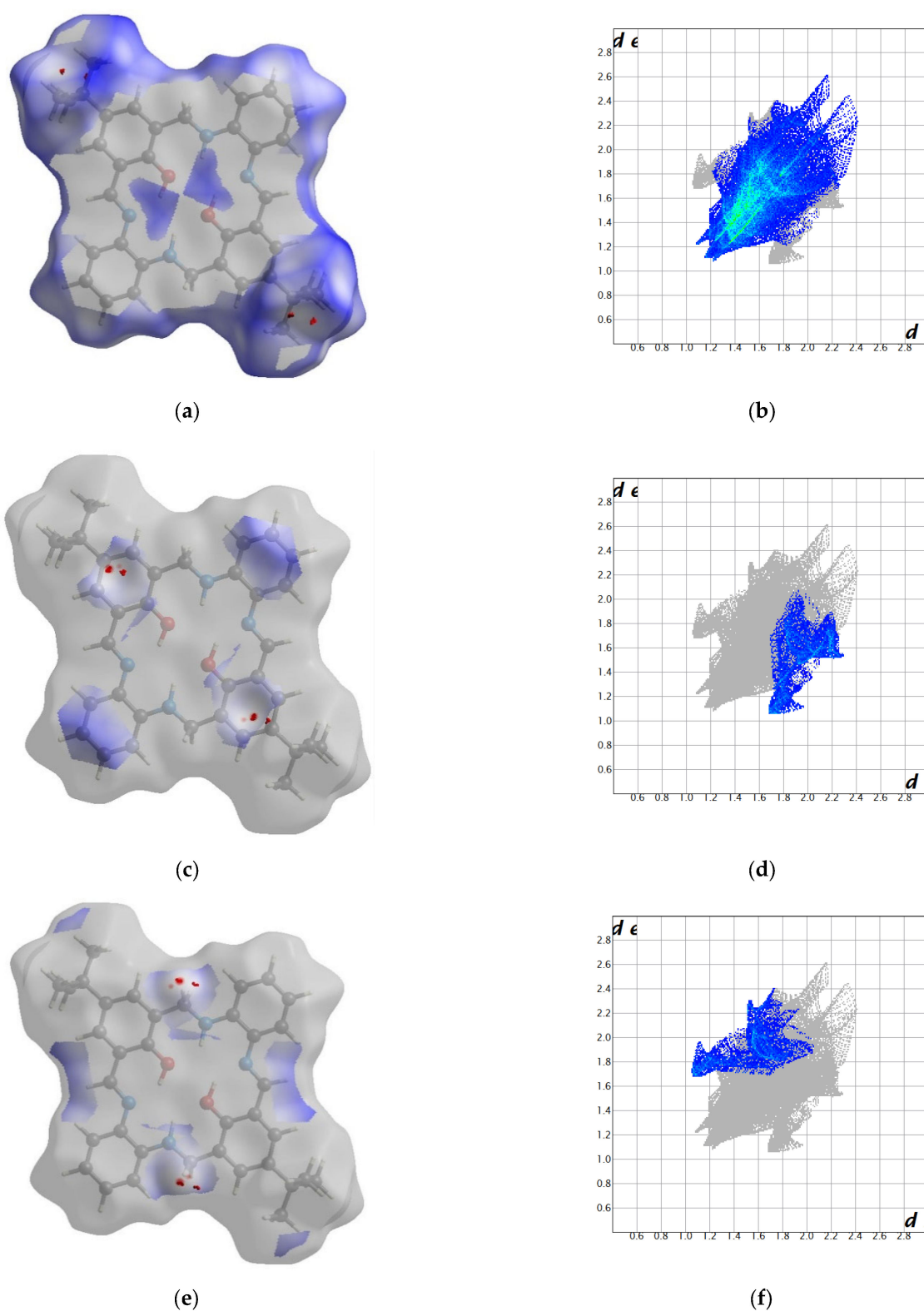


Figure 5. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of L2: (a) Hirshfeld surface for H...H (red markers correspond to the spike at 1.15, 1.1); (b) fingerprint for H...H (65.4%); (c) Hirshfeld surface for C...H (red markers correspond to the spike at 1.7, 1.1); (d) fingerprint for C...H (12.4%); (e) Hirshfeld surface for H...C (red markers correspond to the spike at 1.1, 1.7); (f) fingerprint for H...C (10.6%) for O14 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

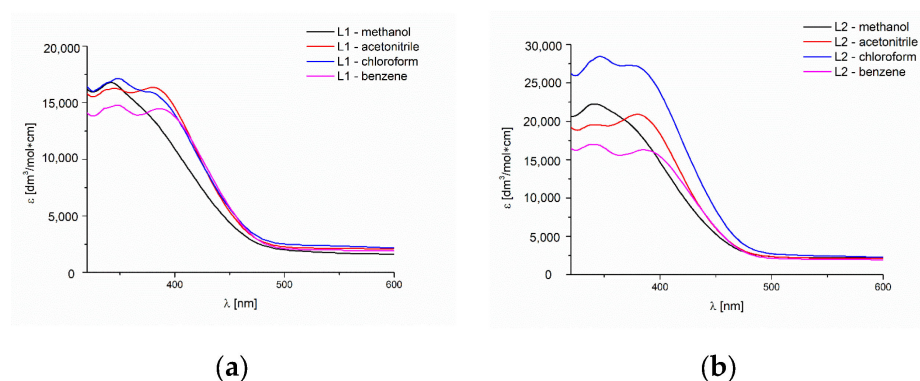


Figure 6. Solution absorption spectra of (a) **L1** (b) **L2** in chloroform, acetonitrile, benzene (1.7×10^{-5} mol/dm³, RT) and methanol (2×10^{-5} mol/dm³, RT) for **L1**, (1.4×10^{-5} mol/dm³, RT) for **L2**.

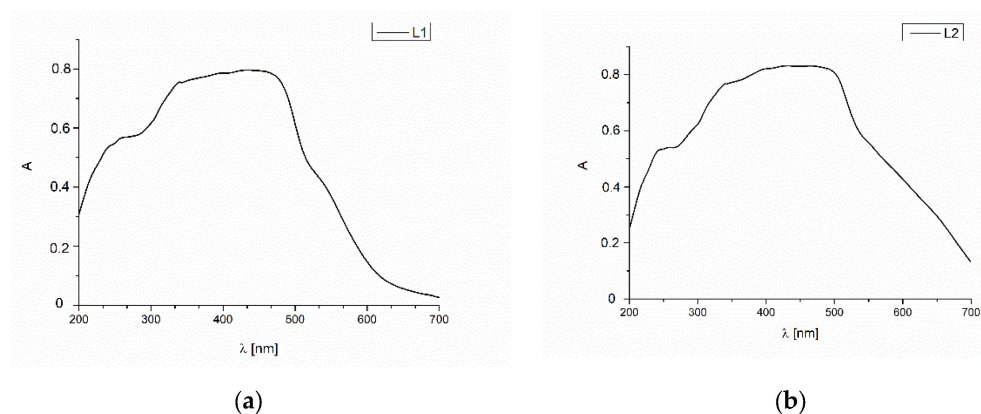


Figure 7. Solid state absorption spectra of (a) **L1** and (b) **L2**.

The interpretation of the experimental spectra of both Schiff bases was additionally confirmed by the DFT calculations (Table S4, Figures S11–S13). Theoretical results indicate that the absorption spectra for **L1** and **L2** are comparable to each other due to a similar structure of the molecular skeleton of both molecules and the nature of the consequent excitations. **L1** exhibits the longest wavelength signal at 420 nm. This transition corresponds to the HOMO→LUMO excitation of the $\pi \rightarrow \pi^*$ character (compare the orbital shapes in Figure S11). In the shorter wavelength range, additional multiple transitions are present, contributing to the intensive band below 320 nm (Figure S12). For **L2**, the most intensive band is hypsochromically shifted with respect to the **L1** spectrum and appears at 403 nm. The frontier molecular orbitals for **L2** are presented in Figure S13.

The studies of the fluorescence properties of the compounds showed that the excitation of **L1** at 295 nm leads to the emission in the range of 454–516 nm, and of **L2** to the emission between 452 and 517 nm in dependence on the solvent polarity. However, when excitation was set at $\lambda_{em} = 350$ nm, the stronger intensity of the emission bands was noted ($\lambda_{em} = 459$ –514 nm for **L1** and $\lambda_{em} = 453$ –514 nm for **L2**). (Figure 8 and Table S3). In the **L1** and **L2**, hypsochromic shifts of the emission bands, together with the increase in the solvent polarity, were recorded. It can be related to the geometry distortion in the excited state, which implies a decrease in the resonance energy. This feature is important, because the tailored emission can lead to potential applications as optical sensors. Similar behavior was noted for the ligands obtained also from o-phenylenediamine [30].

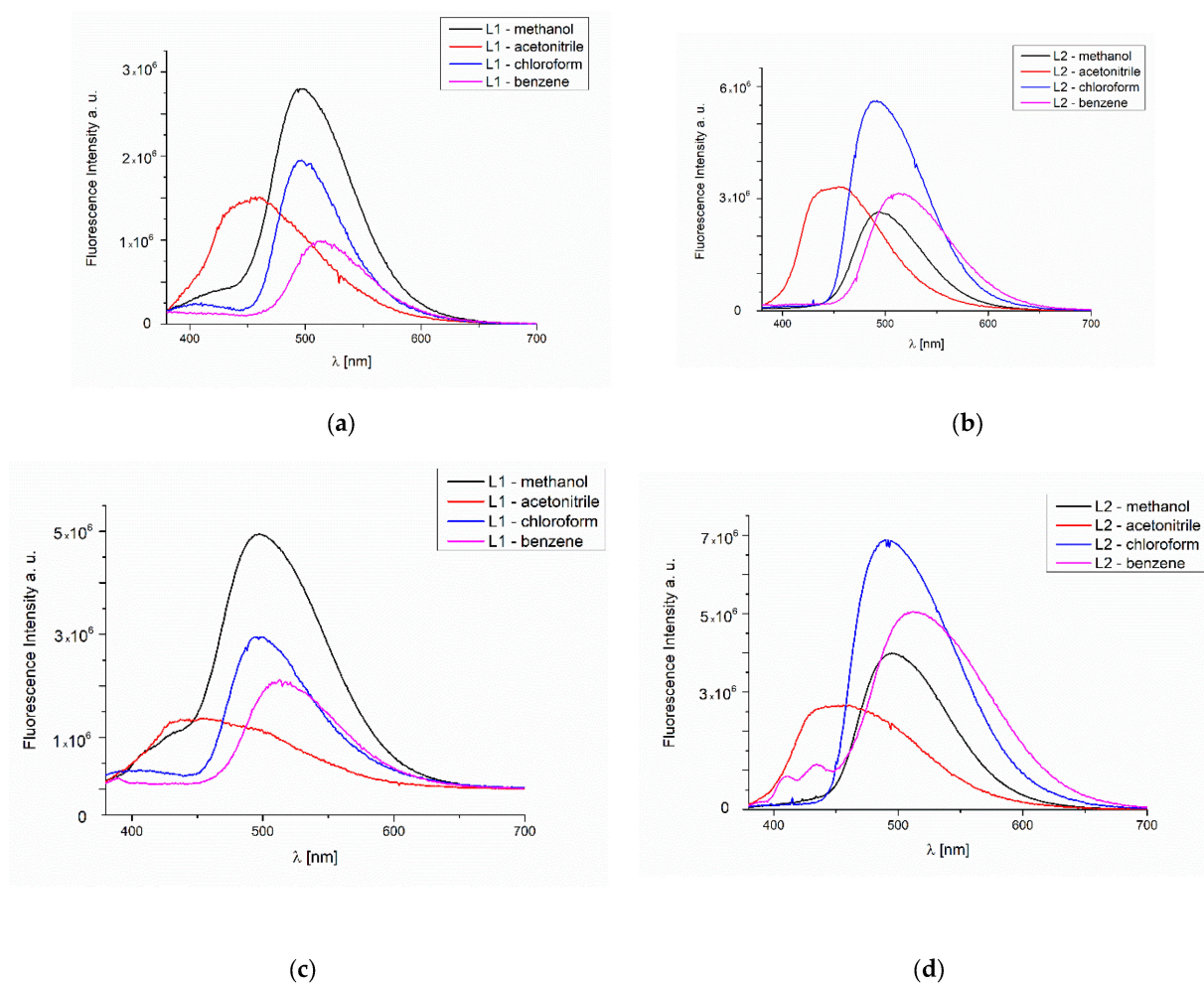


Figure 8. Solution emission spectra of **L1** and **L2**. (a) **L1** (b) **L2** $\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm, (c) **L1** (d) **L2** $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, (chloroform, acetonitrile, benzene (1.7×10^{-5} mol/dm³, RT) and methanol (2×10^{-5} mol/dm³, RT) for **L1**, (1.4×10^{-5} mol/dm³, RT) for **L2**.

The emission bands in **L2** spectrum registered after excitation at 350 nm were split into two components in benzene.

The quantum yields of studied ligands are high or very high: 0.70 for **L1** in MeOH and 0.59 **L2** in acetonitrile. In general, the quantum efficiency is between 0.14 and 0.70. The lowest values of ϕ in MeOH for **L1** and benzene for **L2** were registered. The increase in the quantum efficiency with the solvent polarity in the case of **L1** was noted ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm). For **L2**, this trend is similar, except for the chloroform. The opposite trend was observed by us in the series of complexes obtained from *o*-phenylenediamine and a series of various aldehydes. This tendency was connected with the loss of planarity in the excited state in polar solvent owing to an increase in the non-radiative processes [40]. The emission spectra of the ligands in the solid state exhibited emission bands at 548 nm for **L1** and 549 nm for **L2** ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm). Moreover, excitation at 350 nm led to the emission band at 552 nm for **L1** and 561 nm for **L2**, respectively. For both ligands, a bathochromic shift of the emission bands in comparison with the solution was registered. (Figure 9, Table S5). Red shifting of emission maxima was observed for many fluorescent compounds in the solid state due to π – π stacking of the aromatic rings in the molecules [41]. When the emission spectra registered in a solution and in the solid state are compared, it is possible to infer that the solvent destroys the π – π interactions, so the transition energy is increased in the solution.

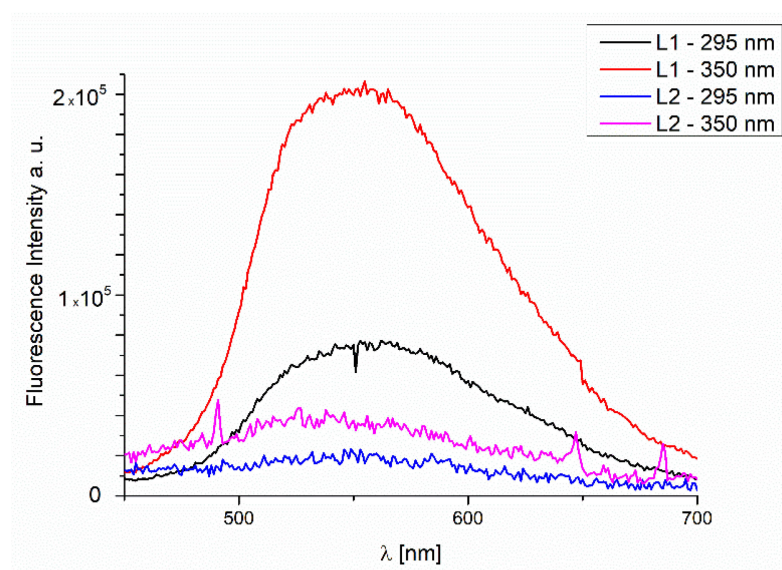


Figure 9. Solid state emission spectra of ligands **L1** and **L2**; $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$.

Finally, the compounds are luminescent, both in the solution and in the solid state, which could be of significance in the search for new LEDs and can be considered as candidates for optical devices.

2.4. Thin Materials of Macrocyclic Ligands

The thin materials were obtained in two ways: by spin coating and by thermal evaporation. The morphology and the surface roughness of the thin films were investigated by SEM and AFM techniques. In order to study the chemical composition of the films, EDS analyses were conducted for all the samples.

2.4.1. Thin Layers Obtained by Spin Coating

The optimum parameters of the layers (roughness, thickness, and homogeneity) obtained in the multistage spin coating process, were as follows: the spin speed 3000 rpm, time of coating 5 s for **L1**, (Figure 10) and 2500 rpm and 10 s for **L2**. (Figure 11) The two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images scanned over a surface area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ are shown in Figures 10 and 11. The root-mean-square (RMS) parameters were calculated from the AFM images. The AFM images of the films indicate thin, amorphous layers of compounds deposited on the silicon surfaces with roughness parameters (of the deposited film) in the range $R_a = 0.62\text{--}5.14 \text{ nm}$ and $R_q = 0.99\text{--}6.50 \text{ nm}$ for **L1/Si**, and $R_a = 0.39\text{--}3.76 \text{ nm}$ and $R_q = 1.70\text{--}6.36 \text{ nm}$ for **L2/Si**. Occasionally, small crystallites appeared in the layer of **L2/Si**.

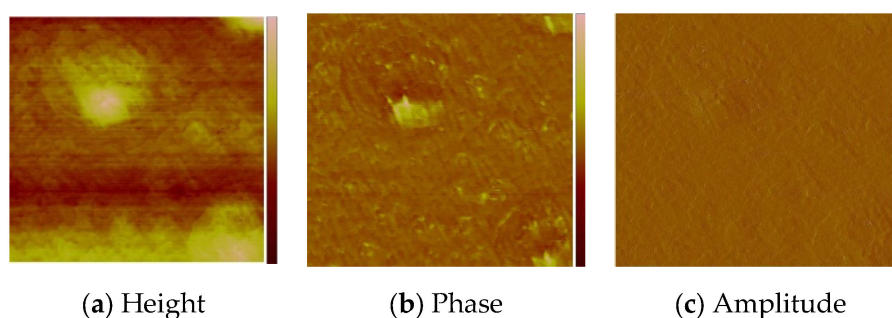


Figure 10. AFM of **L1/Si**; 3000 rpm, $5 \text{ s} \times 10$, scan size $1 \mu\text{m}$, $R_a = 0.62 \text{ nm}$, $R_q = 0.99 \text{ nm}$.

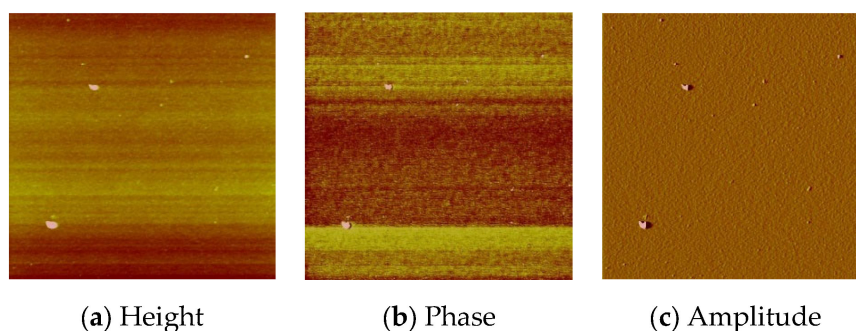


Figure 11. AFM of L2/Si; 2500 rpm, 10s $\times$ 15, scan size 10 μ m, $R_a = 1.75$ nm, $R_q = 2.22$ nm.

The EDS mapping confirmed the presence of the carbon, hydrogen, and oxygen on the entire silicon surface. (Figure 12—L1/Si and Figure 13—L2/Si).

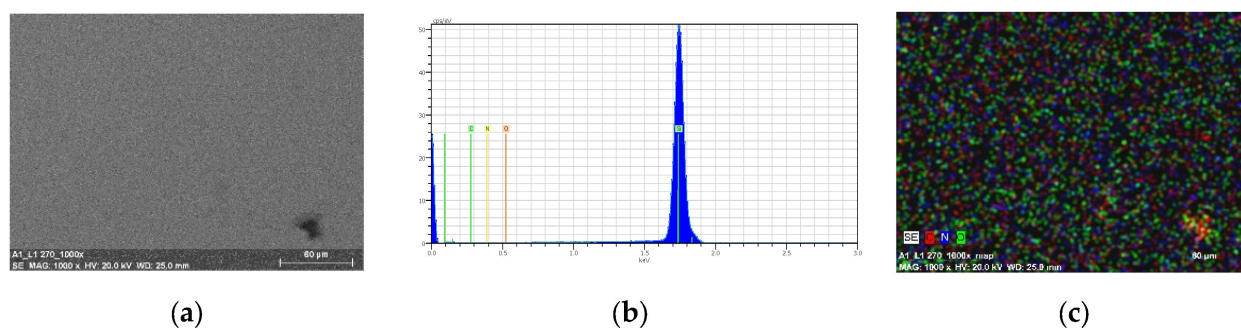


Figure 12. SEM of L1/Si (a) L1/Si; 3000 rpm 5s $\times$ 10 (b) EDS and (c) mapping of L1/Si, 3000 rpm 5s $\times$ 10, scan size 1 μ m.

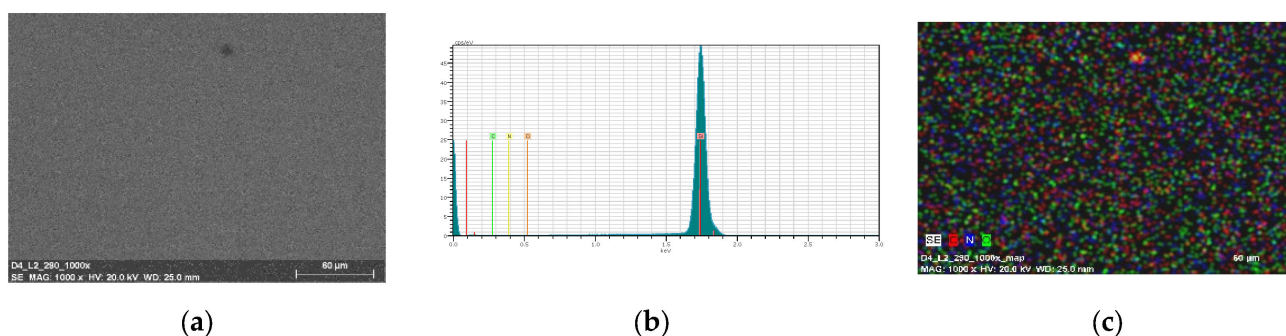


Figure 13. SEM of L2/Si spin coating (a) L2/Si, 2500 rpm 10s $\times$ 15 (b) EDS and (c) mapping of L2/Si, 2500 rpm 10s $\times$ 15, scan size 1 μ m.

2.4.2. Thin Layers Obtained by Thermal Vapor Method

Materials obtained by thermal evaporation were thicker than those acquired by the spin coating technique. (Figures 14–16) Results of SEM/EDS and AFM analysis reveal the presence of regular, thin, homogenous Schiff base materials, with height in the range of 5.8 and 6.5 nm. Moreover, SEM/EDS analysis showed the presence of carbon, nitrogen, and oxygen in the layer. (Figure 16 and Figure S14) SEM/EDS, together with mapping analysis, confirmed the composition of the material.

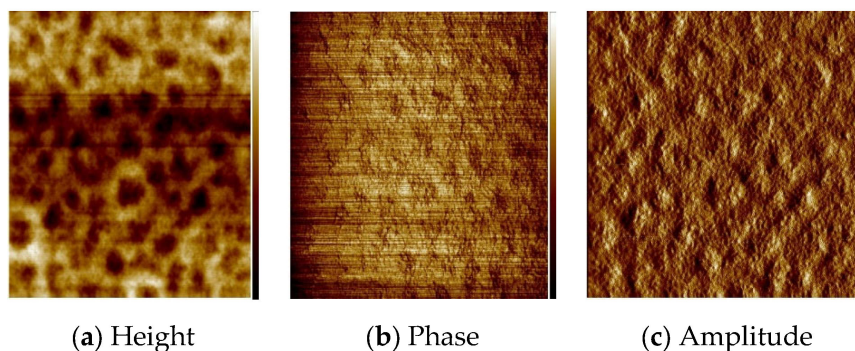


Figure 14. AFM of L1/Si, $R_a = 1.32$ nm, $R_q = 1.78$ nm, thermal vapor deposition, scan size 5 μ m.

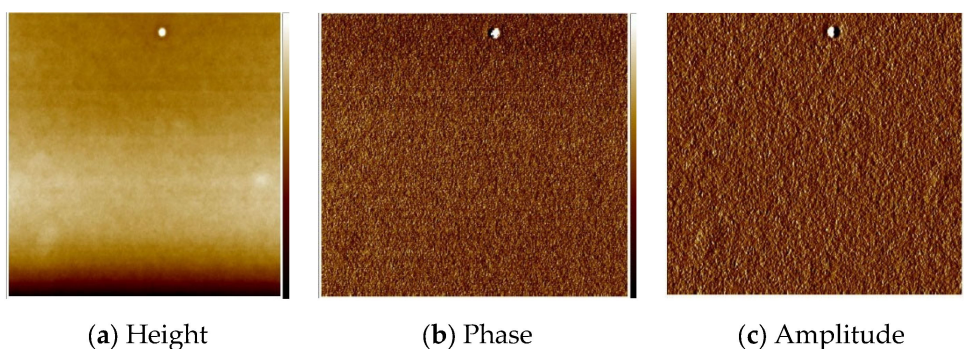


Figure 15. AFM of L2/Si, $R_q = 4.87$ nm, $R_a = 3.63$ nm, thermal vapor deposition, scan size 10 μ m.

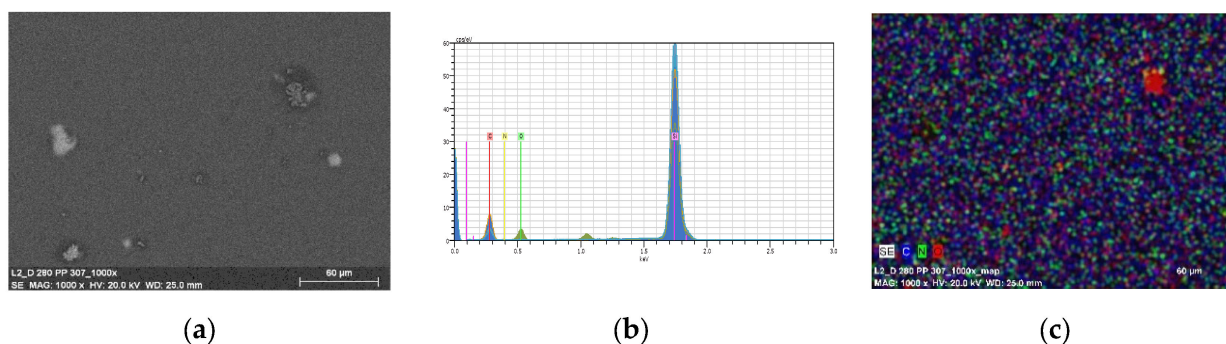


Figure 16. (a) SEM of L2/Si from thermal vapor deposition; (b) EDS and (c) mapping.

The new films were also characterized by IR DRIFT (Figure S15). The analysis of the IR DRIFT data showed the presence of the characteristic for the Schiff bases peaks between 1600 and 1594 cm^{-1} from stretching frequencies of the azomethine group, and bands from $\nu_{\text{Ph-O}}$ in the range of 1300 – 1275 cm^{-1} . Moreover, the bands from stretching vibrations of aromatic rings $\nu_{\text{C=CAr}}$ in the region 1525 – 1425 cm^{-1} were registered. The above-described bands confirmed the presence of the deposited compounds in the obtained materials.

2.4.3. Spectroscopic Ellipsometry Results of the Thin Materials

The optical constants and thicknesses of the deposited films were determined based on spectroscopic ellipsometry measurements using a four medium, optical model of a sample (from bottom to top): Si/native SiO_2 /layer (L1 or L2) / ambient. The refractive index (nI) is a complex quantity $nI = n - ik$. Quantities n and k are the real part of nI and the extinction coefficient, respectively. Optical constants of silicon and silicon dioxide were taken from the database of optical constants [42].

The complex refractive index of the layer was parameterized using the sum of Gaussian oscillators [42,43]:

$$\epsilon^2 = \epsilon_\infty + \sum_j \text{Gauss}(A_j, B_j, \text{Br}_j) \quad (1)$$

In Equation (1) ϵ_∞ is a high-frequency dielectric constant, while A_k , E_k , and Ba_{rk} are the amplitude, energy and broadening of an oscillator. The model parameters were adjusted to minimise the mean squared error (χ^2), which is defined as [42,43]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_j \left((\Psi_j^{\text{mod}} - \Psi_j^{\text{exp}})^2 + (\Delta_j^{\text{mod}} - \Delta_j^{\text{exp}})^2 \right) \quad (2)$$

where N and P are the total number of data points and the number of fitted model parameters,

$$\Psi_j^{\text{mod}}, \Psi_j^{\text{exp}}, \Delta_j^{\text{mod}} \text{ and } \Delta_j^{\text{exp}}$$

respectively, while the quantities are experimental (the quantities with superscript “exp”) and calculated (the quantities with superscript “mod”) ellipsometric azimuths.

An example of measured Ψ and Δ ellipsometric azimuths (for the **L1** sample) with model fits is presented in Figure 17a. The χ^2 value was calculated to be 2.65. The determined thickness of the **L1** layer is 437 ± 2 nm, while for the **L2** film 772 ± 6 nm.

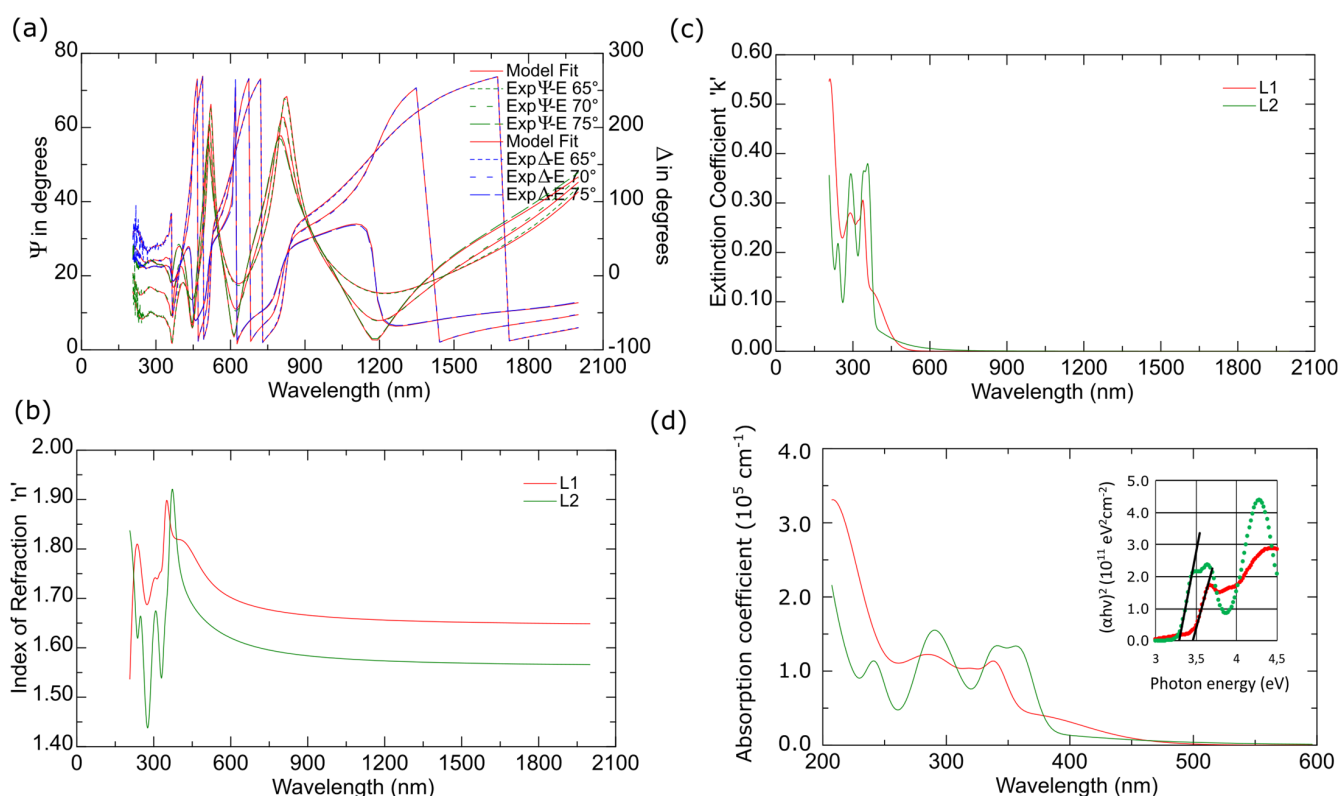


Figure 17. (a) Experimental and calculated Ψ and Δ azimuths for the **L1** sample; (b) The refractive index (n); (c) the extinction coefficient (k); (d) the absorption coefficient of evaporated **L1** and **L2** layers (inset: the Tauc plot).

The optical constants (n and k) determined for the **L1** and **L2** films exhibit semiconducting behaviour (see Figure 17b,c). We did not observe such kind of feature in the materials obtained previously by us. For longer wavelengths (IR and partially vis), the extinction coefficient is equal to 0. The abundant absorption features are visible in the UV spectral range (see Figure 17c,d). In the non-absorbing spectral range, the refractive index shows

normal dispersion relation. The band-gap energy (E_g) was determined using the Tauc plot [44]. According to the following relation:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

to obtain the value of E_g , the quantity $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}}$ should be plotted as a function of $h\nu$. The exponent m depends on the type of transition and equals $m = 1/2$ for direct allowed transition, $m = 3/2$ for direct forbidden transition, $m = 2$ for indirect allowed transition and $m = 3$ for indirect forbidden transition [44]. The values of the absorption coefficient at the level of 10^5 cm^{-1} suggest the direct transition [45] ($m = 1/2$). The Tauc plot for the obtained films is presented in Figure 17d. The band-gap energy is $3.45 \pm 0.02 \text{ eV}$ ($359 \pm 2 \text{ nm}$) and $3.29 \pm 0.02 \text{ eV}$ ($377 \pm 2 \text{ nm}$) for **L1** and **L2** samples, respectively. It should be noted that the absorption coefficient (and the extinction coefficient) for energies smaller than the value of E_g exhibits relatively low or non-zero values (intra-ligand transitions). Considering this fact, the value of the band-gap energy should be treated as a value above, which a significant increase in the absorption coefficient takes place. The absorption features at about 340–350 nm (see Figure 17c,d) are bands related to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions associated with the azomethine group. The bands for wavelengths below 300 nm are $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions from the aromatic rings.

2.4.4. Fluorescence of Thin Materials

The fluorescence properties of the **L1**/Si and **L2**/Si films were also studied. The observed emission at 560 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) was connected to the IL transitions (Figure 18) and $\pi \rightarrow \pi^*$ stacking interactions. The bathochromic shift of the fluorescence bands of the films in comparison to the solution was registered. Therefore, an influence of molecular packing in the solid phase on the optical properties can be concluded. The same was noted for the previous series of other compounds synthesized by us. The ligand layers **L1**/Si and **L2**/Si exhibited high fluorescence intensity.

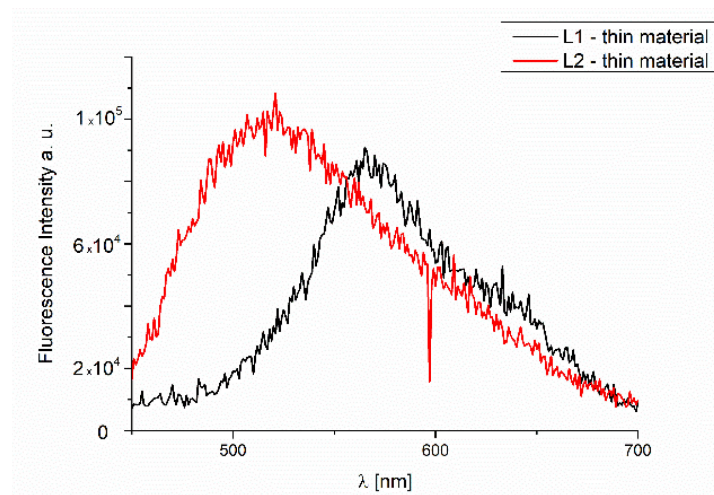


Figure 18. Fluorescence of **L1** and **L2** materials obtained via thermal vapor deposition.

Furthermore, the materials of the **L1**/Si and **L2**/Si exhibited broad emission. This feature can allow for using these compounds in LED diodes.

3. Materials and Methods

2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (97%), o-phenylenediamine (analytical grade), 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (97%) were purchased from Aldrich, Poland and used without further purification.

3.1. Methods and Instrumentation

^1H , ^{13}C , ^1H ^{13}C hmqc and hmbc NMR spectra of the Schiff bases were collected with a Bruker Avance III 400 MHz, Fallanden, Switzerland (**L2**) or a Bruker Avance 500 MHz spectrometer MA, USA (**L1**) in CDCl_3 . UV-vis absorption spectra were recorded on a Hitachi spectrophotometer, Fallanden, Switzerland in chloroform, acetonitrile, benzene ($1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) and methanol ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ and $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) (grating 1, bandpass 8, integration time 100 ms). The fluorescence spectra were recorded on a spectrofluorometer Gildenplotonics 700, Dublin, Ireland, in the range 700–200 nm (MeCN, chloroform, methanol and benzene solutions of compounds the same as in the case of UV-vis studies or silicon slides). The IR spectra were performed on the Bruker, MA, USA, using the ATR technique in the range of 400–4000 cm^{-1} .

3.2. Crystal Structure Determination

The diffraction data of the studied compounds were collected for the single crystal at room temperature using an Oxford Sapphire CCD diffractometer, Oxford, UK, MoK α radiation $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ for **L1** and on Oxford Diffraction SuperNova DualSource diffractometer with monochromated Cu K α X-ray source Oxford, UK, ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for **L2**. For **L1**, the twinned data were processed with two domains using CrysAlis Pro [46]. Subsequently, the refinement cycles for **L1** were performed using HKLF 5 flag to take into account both domains. CCDC 2046259 and 2047048 contain the supplementary crystallographic data for **L1** and **L2**, respectively.

3.3. Computational Details

The theoretical calculations have been performed for the crystal structures, for **L1** and **L2**. The absorption spectra for all the systems have been calculated in a vacuum and in solvents (acetonitrile, methanol and chloroform) described with the polarizable continuum model in the linear response formalism. The B3LYP/6-311++G(d,p) approach has been applied for the geometry optimization, while for the vertical absorption calculations, the PBE0 functional has been applied. In the main text of the manuscript, only the results obtained in acetonitrile are given. The remaining results, together with corresponding numerical values of absorption wavelengths and oscillator strengths, are available in Supplementary Materials. All the calculations were performed with Gaussian16 program (Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, UK, 2016). [47].

3.4. Thin Materials

3.4.1. Spin Coating

Layers of the compounds **L1** and **L2** were deposited on Si(111) wafers (10 nm $\times$ 10 mm) ~500 nm thick using the spin coating technique. Precursors were dissolved in DMSO and deposited on Si using a spin coater (Laurell 650 SZ, USA). The spin speed varied from 2500 rpm to 3000 rpm, the coating time was 5 or 10 s.

3.4.2. Thermal Vapor Deposition

The thin layer of **L1** and **L2** was deposited on n-type silicon substrate. The orientation of the silicon substrate was (100) with electrical resistivity (ρ) equal to $6.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. The silicon wafer was first degreased in acetone, ethanol, and finally in deionized water using an ultrasonic bath. On the front side (polished side) of the silicon wafer, a **L1** and **L2** layer of 4–5 nm thickness were deposited in a vacuum ($p = 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) by a thermal evaporation method, with an evaporation rate of 0.2 nm/s, without heating of the substrate.

3.5. Spectroscopic Ellipsometry

Ellipsometric measurements were performed using the V-VASE device (from J.A. Woollam Co., Inc.; Lincoln, NE, USA). Ellipsometric azimuths (Ψ and Δ) were recorded in the spectral

range from 0.6 eV (2000 nm) to 6.0 eV (225 nm) for three angles of incidence (65 °C, 70 °C and 75 °C).

3.6. Morphology and Composition of the Materials

The morphology and composition of the obtained films were analyzed with a scanning electron microscope (SEM), LEO Electron Microscopy Ltd., England, the 21430 VP model equipped with secondary electrons (SE) detectors and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) Quantax with an XFlash 4010 detector (Bruker AXS microanalysis GmbH, England). The layers morphology was also studied using SEM/FIB (scanning electron microscope/focused ion beam) Quanta 3D FEG equipped with gold and palladium sputter SC7620, Czechoslovakia. The atomic force microscopy (AFM) images were taken in the tapping mode with a Multi Mode Nano Scope IIIa (Veeco Digital Instrument, SB, USA) microscope.

3.7. Synthesis of Compounds

3.7.1. L1

0.1636 g (0.001 mol) of 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde was added to 0.1083 g (0.001 mol) of o-phenylenediamine dissolved in 50 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 2 h; the product was filtered off. The product was dried under air; orange single crystals were received, and the yield of the synthesis was 50%. The melting point of the obtained product was 270–273 °C. C₃₀H₂₈N₄O₂ (calc./found %): C 75.61/75.64, N 11.76/11.52, H 5.92/5.95.

¹H [ppm]: 2.30 (s, 6H) (H1), CH₃, 4.40 (s, 4H) (H6), CH₂, 6.31 (s, 2H) Ar-H (3), 6.75–6.78 (td, 2H, *J* = 1.16 Hz, *J* = 7.5 Hz) Ar-H (9), 6.92–6.94 (dd, 2H, *J* = 8.2 Hz, 1 Hz) Ar-H (10), 7.01–7.03 (dd, 2H, *J* = 8 Hz, 1.5 Hz) Ar-H (8), 7.13–7.14 (d, 2H, *J* = 1.5 Hz) Ar-H (15), 7.17–7.18 (d, 2H, *J* = 1.9 Hz) Ar-H (11), 8.55 (s, 2H) -N=CH-, 13.5 (s, 2H) -OH, (Figure S1) ¹³C [ppm]: 20.36 (C1), 46.91 (C6), 111.78 (C8), 117.44 (C14), 117.99 (C9), 119.55 (C10), 125.33 (C4), 128.18 (C11), 128.30 (C3), 131.57 (C15), 134.28 (C7), 136.11 (C12), 143.49 (C2), 157.36 (C5), 161.76 (C13) [33,34] (Figure S2). Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{−1}) 3405 ν_{OH}, 3070, 2634 ν_{C-HAr}, 1600, 1587 ν_{C=N}, 1508 ν_{C=CHAr}, 1467, 1367 ν_{C=CAr}, 1323 ν_{C-NHA}, 1288 ν_{Ph-O}. (Figure S5) UV-vis (MeCN, 1.7 × 10^{−5} mol/dm³): 338 (16,176), 346 (16,294), 382 (16,353) (chloroform, 1.7 × 10^{−5} mol/dm³): λ/nm 338 (ε/dm³ mol^{−1} cm^{−1} 16,765), 350 (17,117), 382 (15,823), (MeOH, 2 × 10^{−5} mol/dm³): λ/nm 342 (ε/dm³ mol^{−1} cm^{−1} 16,800), (benzene, 1.7 × 10^{−5} mol/dm³): λ/nm 336 (ε/dm³ mol^{−1} cm^{−1} 14,529), 350 (14,765), 390 (14,412).

3.7.2. L2

0.1080 g (0.001 mol) of o-phenylenediamine was added to 0.2055 g (0.001 mol) of 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde dissolved in 50 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 2 h, the product was filtered off. The product was dried under the air. Brown single crystals were received. (Yield: 60%). m.p.: 275–280 °C. C₃₆H₄₀N₄O₂ (calc./found %): C 77.11/77.26, N 9.99/10.31, H 7.19/7.29.

¹H [ppm]: 1.35 (s, 18H) (H1), CH₃, 4.48 (s, 4H) (H7), CH₂, 6.81–6.82 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz) Ar-H (4), 7.00–7.01 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz) Ar-H (11), 7.08–7.09 (dd, 2H, *J* = 7.6 Hz, 1.3 Hz) Ar-H (10), 7.27–7.28 (dd, 2H, *J* = 15.5 Hz, 1.6 Hz) Ar-H (9), 7.37 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz) Ar-H (12), 7.45 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz) Ar-H (16), 8.65 (s, 2H) -N=CH-, 13.57 (s, 2H) -OH, (Figure S3) ¹³C [ppm]: 31.42 (C1), 34.05 (C2), 47.37 (C7), 111.90 (C9), 117.56 (C15), 117.98 (C10), 119.21 (C11), 124.99 (C16), 128.05 (C4, C6, C5), 128.24 (C12), 130.88 (C8), 136.24 (C13), 141.89 (C3), 157.26 (C6), 162.15 (C14) (Figure S4) [33,34].

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{−1}) 3423 ν_{OH}, 2958, 2861 ν_{C-HAr}, 1600, 1587 ν_{C=N}, 1508 ν_{C=CHAr}, 1455, 1364 ν_{C=CAr}, 1333 ν_{C-NHA}, 1289 ν_{Ph-O}. (Figure S6) UV-vis (MeCN, 1.7 × 10^{−5} mol/dm³): λ/nm 340 (ε/dm³ mol^{−1} cm^{−1} 19,529), 382 (20,882), (chloroform, 1.7 × 10^{−5} mol/dm³): λ/nm 338 (ε/dm³ mol^{−1} cm^{−1} 27,882), 346 (28,471),

380 (27,176), (MeOH, 1.4×10^{-5} mol/dm³): λ /nm 342 (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 22,214), (benzene, 1.7×10^{-5} mol/dm³): λ /nm 342 (ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 16,941), 390 (16,176).

4. Conclusions

Two macrocyclic Schiff bases, **L1** and **L2**, derived from *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2**, respectively, were obtained. The X-ray structures for the compounds were isolated.

The studies of the fluorescence properties of the compounds showed that the excitation of **L1** at 295 nm leads to the emission in the range of 454–516 nm, and of **L2** to the emission between 452 and 517 nm in dependence on the solvent polarity. In the **L1** and **L2**, hypsochromic shifts of the emission bands, together with the increase in the solvent polarity, were recorded.

For both compounds, the bathochromic shift of the emission bands in the solid state compared to the solution was registered. The materials obtained by thermal vapor exhibited fluorescence at 560 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm), which was connected to the IL transitions.

The high intensity of the fluorescence indicated **L1**/Si and **L2**/Si materials, which can be used in the optical devices. The ellipsometric analysis of the new materials obtained by the thermal vapor technique showed that the band-gap energy was 3.45 ± 0.02 eV (359 ± 2 nm) and 3.29 ± 0.02 eV (377 ± 2 nm) for **L1** and **L2** samples, respectively. Moreover, the **L1** and **L2** films exhibited semiconducting behaviour. The values of the roughness parameters indicate the achievement of smooth films of macrocyclic Schiff bases **L1**/Si and **L2**/Si. This is important because the layers which can be used, e.g., in OLEDs have to be smooth and thin. Our materials can be also used as semiconductors.

The computational procedure used allowed for the prediction of the relative tendencies in the absorption spectra for all the compounds and the determination of the character of the transitions in the spectra of all the isolated compounds.

Supplementary Materials: Supplementary materials can be found at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules27217396/s1>. Figure S1: ¹H NMR spectrum of **L1** (500 MHz, CDCl₃), Figure S2: ¹³C NMR spectrum of **L1** (500 MHz, CDCl₃), Figure S3: ¹H NMR spectrum of **L2** (700 MHz, CDCl₃), Figure S4: ¹³C NMR spectrum of **L2** (700 MHz, CDCl₃), Figure S5: IR spectrum of **L1**, KBr, Figure S6: IR spectrum of **L2**, Figure S7: Structure of **L1** with two crystallographically independent molecules resulting from two halves of the macrocyclic compound found in the asymmetric unit. There is given a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability, Figure S8: Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: a. Hirshfeld surface for H ... H (red markers correspond to the shortest H ... H interactions at 1.15, 1.1), b. fingerprint for H ... H (51.1%), c. Hirshfeld surface for C ... H, d. fingerprint for C ... H (19.3%), e. Hirshfeld surface for H ... C (red markers correspond mainly to the spike at 0.95; 1.5), f. fingerprint for H ... C (15.2%) for O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area. Figure S9: Structure of **L2** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability, Figure S10: Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2**: a. Hirshfeld surface for H ... H (red markers correspond to the large spike at 1.1; 1.15), b. fingerprint for H ... H (65.4%), c. Hirshfeld surface for C ... H, d. fingerprint for C ... H (12.4%), e. Hirshfeld surface for H ... C, f. fingerprint for H ... C (10.5%) for O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area. Figure S11: Frontier molecular orbitals of **L1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)), Figure S12: Absorption spectrum of **L1**, **L2** calculated with PBE0/6-311++G(d,p) approach in vacuum and in solvents, Figure S13: Frontier molecular orbitals of **L2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)), Figure S14: SEM images of **L1**/Si mapping scanning size 100 μ m, Figure S15: (a), (b) and (c) DRIFT spectra of **L1** and **L2** samples and **L1**/Si and **L2**/Si. Table S1: Crystal data and structure refinement for **L1** and **L2**, Table S2: Selected bond length [Å] and valence angles [°] for the **L1**. Table S3: Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, λ [nm] (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]), bp = 8, Table S4: Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths *f* and the orbital

contributions for investigated species, Table S5: Relevant fluorescent data of studied compounds in the solid state (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

Author Contributions: Perforation of all the theoretical calculations, description of the applied computational methodology and discussion of the obtained DFT results, A.K.-K.; Crystallography, T.M.M.; Crystallography, S.W.; performing the experiments, recording the UV-vis and fluorescence spectra in various solvents, UV-vis and fluorescence data collection, D.J.; spectroscopic ellipsometry measurements, T.R.; analysis of spectroscopic ellipsometry data, L.S.; thermal deposition of the films, P.P.; description of the obtained results and conceptualization, supervision, project administration, manuscript writing, M.B.; Manuscript editing (all authors). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The equipment in the Centre of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of the University of Białystok was funded by EU, project no. POPW.01.03.00-20-004/11. Part of this study was realized under grant4students IDUB project 4101.0000070.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: Wrocław Centre for Networking and Supercomputing is gratefully acknowledged for generous allotment of computational resources.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Samples of the compounds are not available from the authors.

References

1. Singh, D.; Kumar, K.; Sharma, C. Antimicrobial active macrocyclic complexes of Cr(III), Mn(III) and Fe(III) with their spectroscopic approach. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 3299–3304. [\[CrossRef\]](#)
2. Rajakkani, P.; Alagarra, A.; Thangavelu, S.A.G. Tetraaza macrocyclic Schiff base metal complexes bearing pendant groups: Synthesis, characterization and bioactivity studies. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *134*, 108989. [\[CrossRef\]](#)
3. Shalini, A.S.; Amaladasan, M.; Prasannabala, N.; Revathi, J.; Muralitharan, G. Synthesis, characterization and antimicrobial studies on 13-membered-N6-macrocyclic transition metal complexes containing trimethoprim. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 1176–1185. [\[CrossRef\]](#)
4. Urbani, M.; Torres, T. A Constrained and “Inverted” [3 + 3] Salphen Macrocyclic with an *ortho*-Phenylethynyl Substitution Pattern. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *26*, 1683–1690. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
5. Zhang, K.; Zhang, L.; Feng, G.-F.; Hu, Y.; Chang, F.-F.; Huang, W. Two Types of Anion-Induced Reconstruction of Schiff-Base Macrocyclic Zinc Complexes: Ring-Contraction and Self-Assembly of a Molecular Box. *Inorg. Chem.* **2015**, *55*, 16–21. [\[CrossRef\]](#)
6. Zheng, H.-W.; Yang, D.-D.; Liang, Q.-F.; Zheng, X.-J. Multi-stimuli-responsive Zn(II)-Schiff base complexes adjusted by rotatable aromatic rings. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16803–16809. [\[CrossRef\]](#)
7. Zhang, D.; Wang, Z.; Yang, J.; Yi, L.; Liao, L.; Xiao, X. Development of a method for the detection of Cu²⁺ in the environment and live cells using a synthesized spider web-like fluorescent probe. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *182*, 113174. [\[CrossRef\]](#)
8. Mayhugh, J.T.; Niklas, J.E.; Forbes, M.G.; Gorden, J.D.; Gorden, A.E.V. Pyrrophenes: Pyrrole-Based Hexadentate Ligands Tailor-Made for Uranyl (UO₂²⁺) Coordination and Molecular Recognition. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9560–9568. [\[CrossRef\]](#)
9. Lindeboom, W.; Fraser, D.A.X.; Durr, C.B.; Williams, C.K. Heterodinuclear Zn(II), Mg(II) or Co(III) with Na(I) Catalysts for Carbon Dioxide and Cyclohexene Oxide Ring Opening Copolymerizations. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 12224–12231. [\[CrossRef\]](#)
10. Chinnaraja, E.; Arunachalam, R.; Suresh, E.; Sen, S.K.; Natarajan, R.; Subramanian, P.S. Binuclear Double-Stranded Helicates and Their Catalytic Applications in Desymmetrization of Mesodiols. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4465–4479. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
11. Borisova, N.E.; Reshetova, M.D.; Ustynyuk, Y.A. Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases. *Chem. Rev.* **2006**, *107*, 46–79. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
12. Gennarini, F.; David, R.; López, I.; Le Mest, Y.; Réglie, M.; Belle, C.; Thibon-Pourret, A.; Jamet, H.; Le Poul, N. Influence of Asymmetry on the Redox Properties of Phenoxo- and Hydroxo-Bridged Dicopper Complexes: Spectroelectrochemical and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7707–7719. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
13. Roznyatovsky, V.V.; Borisova, N.E.; Reshetova, M.D.; Ustynyuk, Y.A.; Aleksandrov, G.G.; Eremenko, I.L.; Moiseev, I.I. Dinuclear and polynuclear transition metal complexes with macrocyclic ligands. 6. New dinuclear copper(II) complexes with macrocyclic Schiff bases derived from 4-tert-butyl-2,6-diformylphenol. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **2004**, *53*, 1208–1217. [\[CrossRef\]](#)
14. Liu, X.; Hamon, J.-R. Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *381*, 94–118. [\[CrossRef\]](#)

15. Sheoran, M.; Bhar, K.; Khan, T.A.; Sharma, A.K.; Naik, S.G. Phosphatase activity and DNA binding studies of dinuclear phenoxo-bridged zinc (II) complexes with an N, N, O-donor ligand and halide ions in a rare cis-configuration. *Polyhedron* **2017**, *129*, 82–91. [\[CrossRef\]](#)
16. Wang, K.; Chen, K.; Prior, T.J.; Feng, X.; Redshaw, C. Pd-Immobilized Schiff Base Double-Layer Macrocyclic: Synthesis, Structures, Peroxidase Mimic Activity, and Antibacterial Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *14*, 1423–1433. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
17. Gregoliński, J.; Ślepokura, K.; Klak, J.; Witwicki, M. Multinuclear Ni(II) and Cu(II) complexes of a *meso* 6 + 6 macrocyclic amine derived from *trans*-1,2-diaminocyclopentane and 2,6-diformylpyridine. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9735–9747. [\[CrossRef\]](#)
18. Vigato, P.; Tamburini, S.; Bertolo, L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. *Co-ord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1311–1492. [\[CrossRef\]](#)
19. Chang, F.-F.; Zhang, K.; Huang, W. Schiff-base macrocyclic Zn^{II} complexes based upon flexible pendant-armed extended dialdehydes. *Dalton Trans.* **2018**, *48*, 363–369. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
20. Mandal, L.; Majumder, S.; Mohanta, S. Syntheses, crystal structures and steady state and time-resolved fluorescence properties of a PET based macrocycle and its dinuclear ZnII/CdII/HgII complexes. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17365–17381. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Das, S.; Adhikary, J.; Chakraborty, P.; Chakraborty, T.; Das, D. Macrocyclization of N,N'-propylenebis(3-formyl-5-tert-butylsalicylaldehyde): A ratiometric fluorescence chemodosimeter for Zn^{II}. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 98620–98631. [\[CrossRef\]](#)
22. Chakraborty, T.; Mukherjee, S.; Parveen, R.; Chandra, A.; Samanta, D.; Das, D. A combined experimental and theoretical rationalization of an unusual zinc(II)-mediated conversion of 18-membered Schiff-base macrocycles to 18-membered imine–amine macrocycles with imidazolidine side rings: An investigation of their bio-relevant catalytic activities. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 2550–2562. [\[CrossRef\]](#)
23. Wang, K.; Chen, K.; Bian, T.; Chao, Y.; Yamato, T.; Xing, F.; Prior, T.J.; Redshaw, C. Emission and theoretical studies of Schiff-base [2+2] macrocycles derived from 2,2'-oxydianiline and zinc complexes thereof. *Dyes Pigments* **2021**, *190*, 109300. [\[CrossRef\]](#)
24. Ullmann, S.; Schnorr, R.; Handke, M.; Laube, C.; Abel, B.; Matysik, J.; Findeisen, M.; Rüger, R.; Heine, T.; Kersting, B. Zn²⁺ -Ion Sensing by Fluorescent Schiff Base Calix [4]arene Macrocycles. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 3824–3827. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Malthus, S.J.; Cameron, S.A.; Brooker, S. Improved Access to 1,8-Diformyl-carbazoles Leads to Metal-Free Carbazole-Based [2 + 2] Schiff Base Macrocycles with Strong Turn-On Fluorescence Sensing of Zinc(II) Ions. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2480–2488. [\[CrossRef\]](#)
26. Chang, F.-F.; Li, W.-Q.; Feng, F.-D.; Huang, W. Construction and Photoluminescent Properties of Schiff-Base Macrocyclic Mono-/Di-/Trinuclear Zn^{II} Complexes with the Common 2-Ethylthiophene Pendant Arm. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7812–7821. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
27. Ustyniuk, Y.A.; Borisova, N.; Nosova, V.M.; Reshetova, M.D.; Talismanov, S.S.; Nefedov, S.E.; Aleksandrov, G.A.; Eremenko, I.; Moiseev, I.I. Binuclear and polynuclear transition metal complexes with macrocyclic ligands. 2. New macrocyclic Schiff's base in the reaction of 4-tert-butyl-2,6-diformylphenol with 1,2-diaminobenzene. Synthesis and structural, spectroscopic, and theoretical study. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **2002**, *51*, 488–498. [\[CrossRef\]](#)
28. Chinna Ayya Swamy, P.; Solel, E.; Reany, O.; Keinan, E. Synthetic Evolution of the Multifarene Cavity from Planar Predecessors. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 15319–15328. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
29. Aguiari, A.; Bullita, E.; Casellato, U.; Guerriero, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. Macrocyclic and macroacyclic compartmental Schiff bases: Synthesis, characterization, X-ray structure and interaction with metal ions. *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *202*, 157–171. [\[CrossRef\]](#)
30. Barwiolek, M.; Jankowska, D.; Chorobinski, M.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Łakomska, I.; Wojtulewski, S.; Muzioł, T.M. New dinuclear zinc(ii) complexes with Schiff bases obtained from *o*-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 24515–24525. [\[CrossRef\]](#)
31. Berhanu, A.L.; Gaurav; Mohiuddin, I.; Malik, A.K.; Aulakh, J.S.; Kumar, V.; Kim, K.-H. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *116*, 74–91. [\[CrossRef\]](#)
32. Alorabi, A.Q.; Abdelbaset, M.; Zabin, S.A. Colorimetric Detection of Multiple Metal Ions Using Schiff Base 1-(2-Thiophenylimino)-4-(N-dimethyl)benzene. *Chemosensors* **2019**, *8*, 1. [\[CrossRef\]](#)
33. Biswas, S.; Chowdhury, T.; Ghosh, A.; Das, A.K.; Das, D. Effect of O-substitution in imidazole based Zn(II) dual fluorescent probes in the light of arsenate detection in potable water: A combined experimental and theoretical approach. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 7174–7187. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
34. Paul, S.; Maity, S.; Halder, S.; Dutta, B.; Jana, S.; Jana, K.; Sinha, C. Idiosyncratic recognition of Zn²⁺ and CN[−] using pyrazolyl-hydroxy-coumarin scaffold and live cell imaging: Depiction of luminescent Zn(II)-metallocryptand. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 3198–3212. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Mei, X.; Wen, G.; Wang, J.; Yao, H.; Zhao, Y.; Lin, Z.; Ling, Q. A Λ -shaped donor– π –acceptor– π –donor molecule with AIEE and CIEE activity and sequential logic gate behaviour. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7267–7271. [\[CrossRef\]](#)
36. Faure, M.D.M.; Lessard, B.H. Layer-by-layer fabrication of organic photovoltaic devices: Material selection and processing conditions. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *9*, 14–40. [\[CrossRef\]](#)
37. Rani, P.; Kiran; Chahal, S.; Priyanka; Kataria, R.; Kumar, P.; Kumar, S.; Sindhu, J. Unravelling the thermodynamics and binding interactions of bovine serum albumin (BSA) with thiazole based carbohydrazide: Multi-spectroscopic, DFT and molecular dynamics approach. *J. Mol. Struct.* **2022**, *127*, 133939. [\[CrossRef\]](#)
38. Lalhruaizela; Marak, B.N.; Hazarika, B.; Pandey, S.K.; Kataria, R.; Singh, V.P. Study of self-assembly features in 4H-pyran: Synthesis, Hirshfeld surface, and energy framework analysis. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1265*, 133361. [\[CrossRef\]](#)

39. Kitajgorodskij, A.I. *Molecular Crystals and Molecules*; Academic Press: New York, NY, USA, 1973; pp. 18–21.
40. Barwiolek, M.; Wojtczak, A.; Kozakiewicz, A.; Babinska, M.; Tafelska-Kaczmarek, A.; Larsen, E.; Szlyk, E. The synthesis, characterization and fluorescence properties of new benzimidazole derivatives. *J. Lumin.* **2019**, *211*, 88–95. [[CrossRef](#)]
41. Su, Q.; Wu, Q.-L.; Li, G.-H.; Liu, X.-M.; Mu, Y. Bis-salicylaldiminato zinc complexes: Syntheses, characterization and luminescent properties. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5053–5060. [[CrossRef](#)]
42. Woollam, J.A. *Guide to Using WVASE32®*; Wextech Systems Inc.: New York, NY, USA, 2010.
43. Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2009.
44. Tauc, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*; Plenum: New York, NY, USA, 1974; ISBN 978-1-4615-8707-1.
45. Gordillo, N.; Gonzalez-Arrabal, R.; Martin-Gonzalez, M.; Olivares, J.; Rivera, A.; Briones, F.; Agulló-López, F.; Boerma, D. DC triode sputtering deposition and characterization of N-rich copper nitride thin films: Role of chemical composition. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4362–4367. [[CrossRef](#)]
46. CrysAlis CCD. *CrysAlis Red and CrysAlis CCD*; Oxford Diffraction, Ltd.: Abingdon, UK, 2000.
47. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16*; Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, UK, 2016.

Supplementary Materials

Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine

Magdalena Barwiolek ^{1,*}, Dominika Jankowska ^{1,*}, Anna Kaczmarek-Kędziera ¹, Sławomir Wojtulewski ², Łukasz Skowroński ³, Tomasz Rerek ³, Paweł Popielarski ⁴ and Tadeusz M. Muziol ¹

- 1 Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland
- 2 Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciołkowskiego 1K, Białystok, 15-245, Poland
- 3 Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7, Poland, 85-796 Bydgoszcz, Poland
- 4 Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz, Poland

* Correspondence: mbarwiolek@umk.pl; Tel.: +48-56-611-4516;

Table of contents:

Figure S1. ¹H NMR spectrum of **L1** (500 MHz, CDCl₃-d₃).

Figure S2. ¹³C NMR spectrum of **L1** (500 MHz, CDCl₃-d₃).

Figure S3. ¹H NMR spectrum of **L2** (700 MHz, CDCl₃-d₃).

Figure S4. ¹³C NMR spectrum of **L2** (700 MHz, CDCl₃-d₃).

Figure S5. IR spectrum of **L1**, KBr.

Figure S6. IR spectrum of **L2**, KBr.

Figure S7. Structure of **L1** with two crystallographically independent molecules resulting from two halves of the macrocyclic compound found in the asymmetric unit. There is given a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability

Figure S8. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: a. Hirshfeld surface for H...H (red markers correspond to the shortest H...H interactions at 1.15, 1.1), b. fingerprint for H...H (51.1%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (19.3%), e. Hirshfeld surface for H...C (red markers correspond mainly to the spike at 0.95; 1.5), f. fingerprint for H...C (15.2%) for

O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

Figure S9. Structure of **L2** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.

Figure S10. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2**: a. Hirshfeld surface for H...H (red markers correspond to the large spike at 1.1; 1.15), b. fingerprint for H...H (65.4%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (12.4%), e. Hirshfeld surface for H...C, f. fingerprint for H...C (10.5%) for O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

Figure S11. Frontier molecular orbitals of **L1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile))

Figure S12. Absorption spectrum of **L1**, **L2** calculated with PBE0/6-311++G(d,p) approach in vacuum and in solvents.

Figure S13. Frontier molecular orbitals of **L2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

Figure S14. SEM images of **L1**/Si mapping scanning size 100 μm .

Figure S15. a), b) and c) DRIFT spectrum of **L1** and **L2** samples and **L1**/Si and **L2**/Si.

Table S1. Crystal data and structure refinement for **L1** and **L2**.

Table S2. Selected bond length [$\text{\AA}$] and valence angles [$^\circ$] for the **L1**.

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, $\lambda[\text{nm}]$ (ϵ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]), bp=8

Table S4. Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths f and the orbital contributions for investigated species.

Table S5. Relevant fluorescent data of studied compounds in the solid state (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

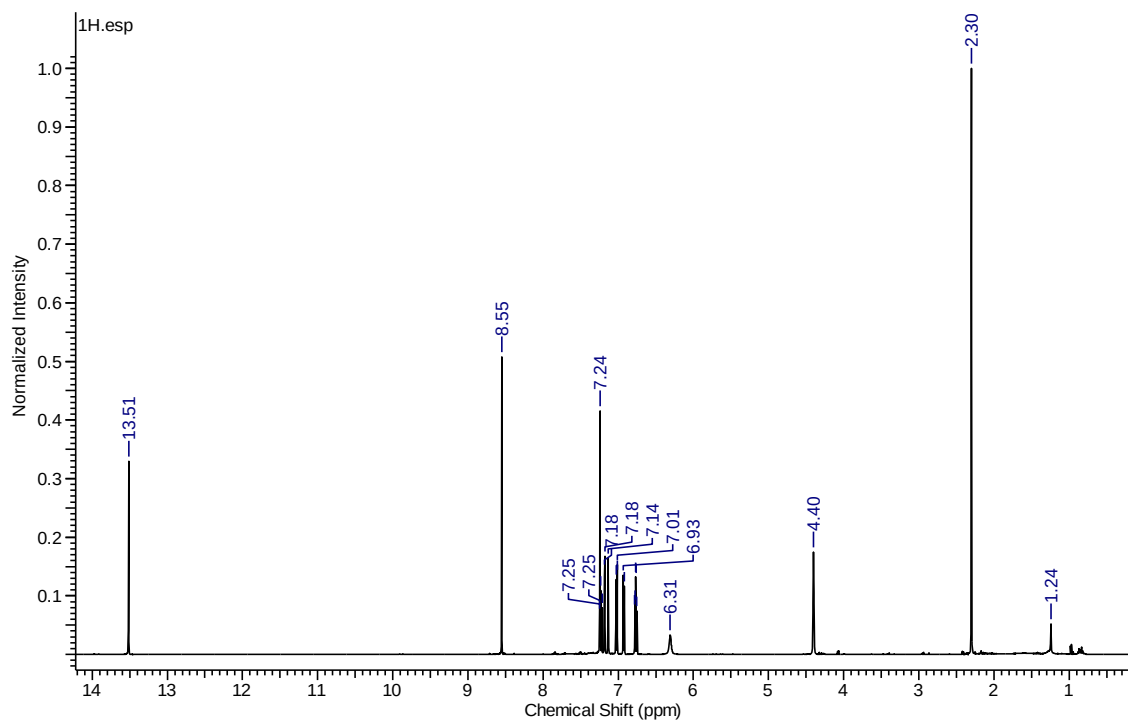


Figure S1. ¹H NMR spectrum of L1 (500 MHz, CDCl₃-d₃).

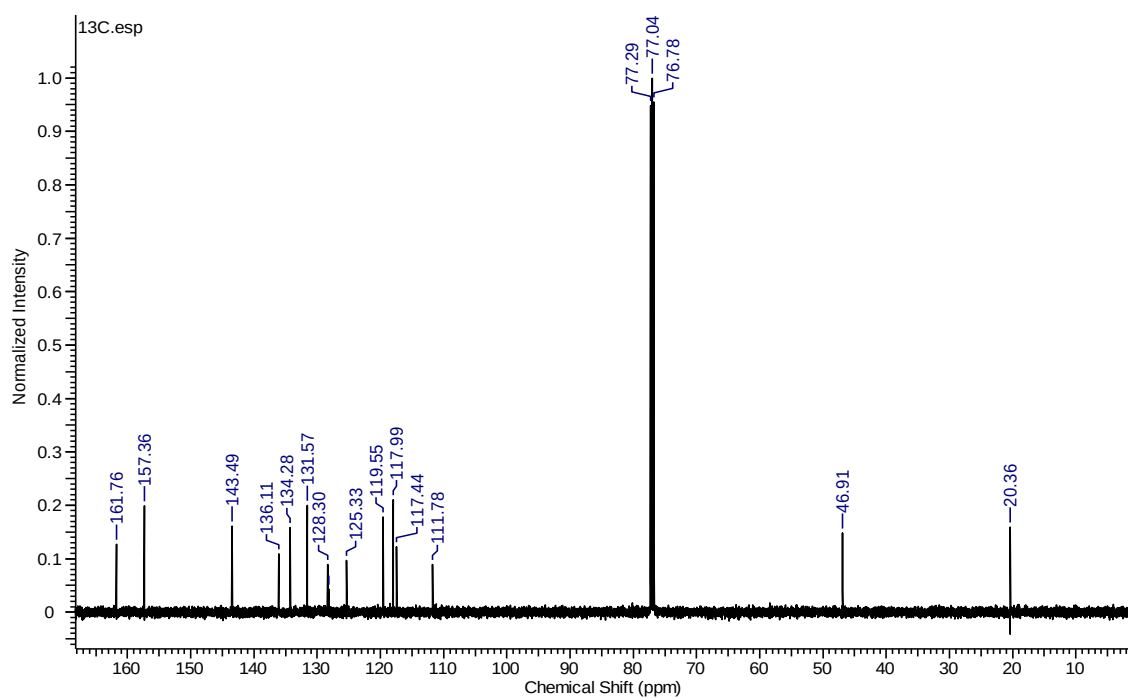


Figure S2. ¹³C NMR spectrum of L1 (500 MHz, CDCl₃-d₃).

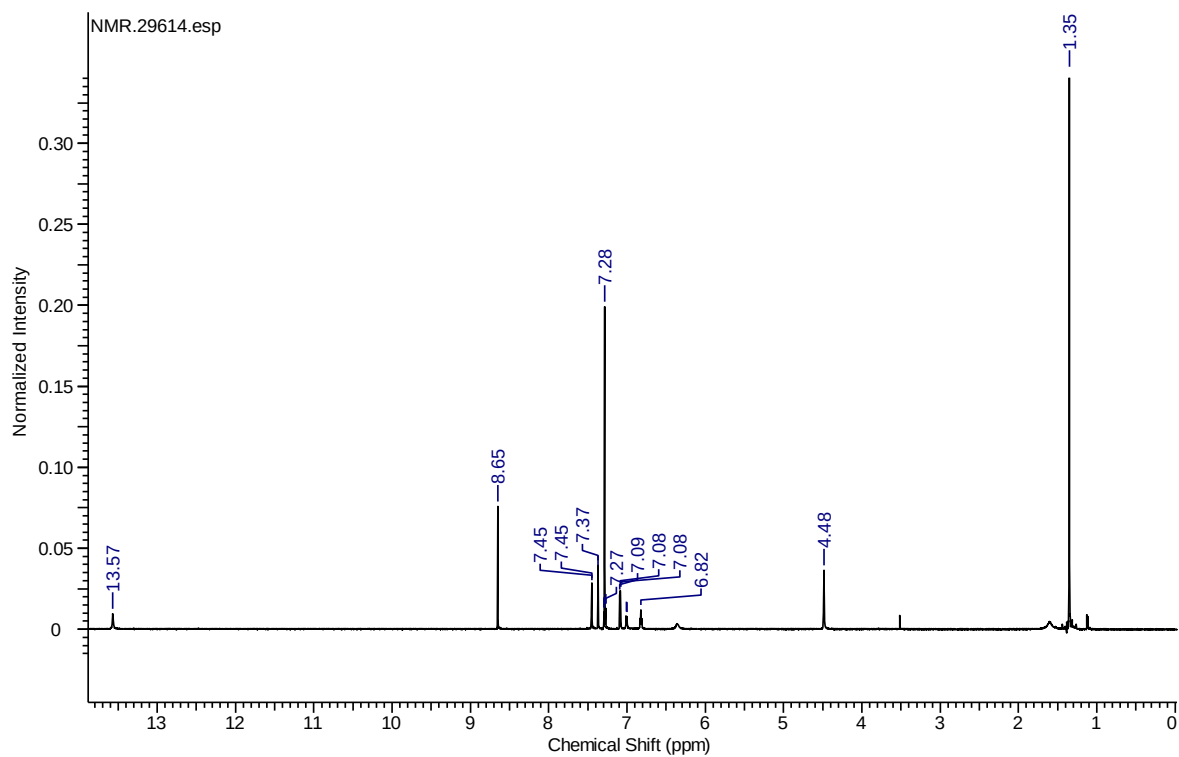


Figure S3. ^1H NMR spectrum of L2 (700 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_3$).

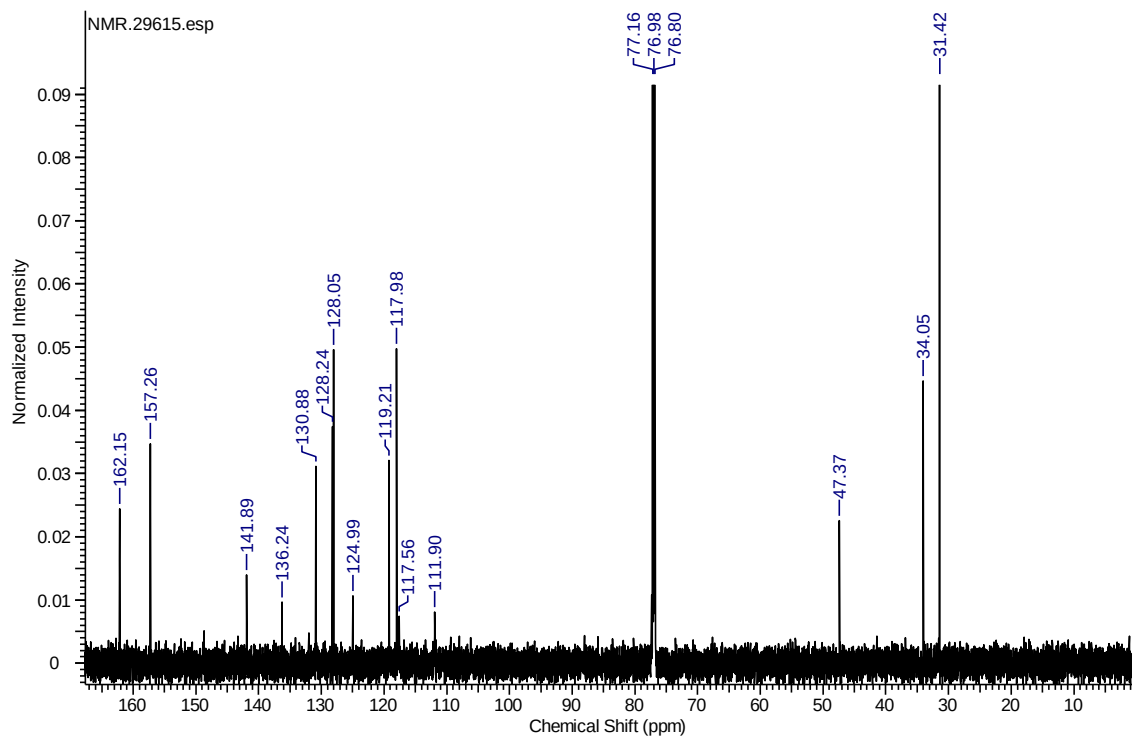


Figure S4. ^{13}C NMR spectrum of L2 (700 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_3$).

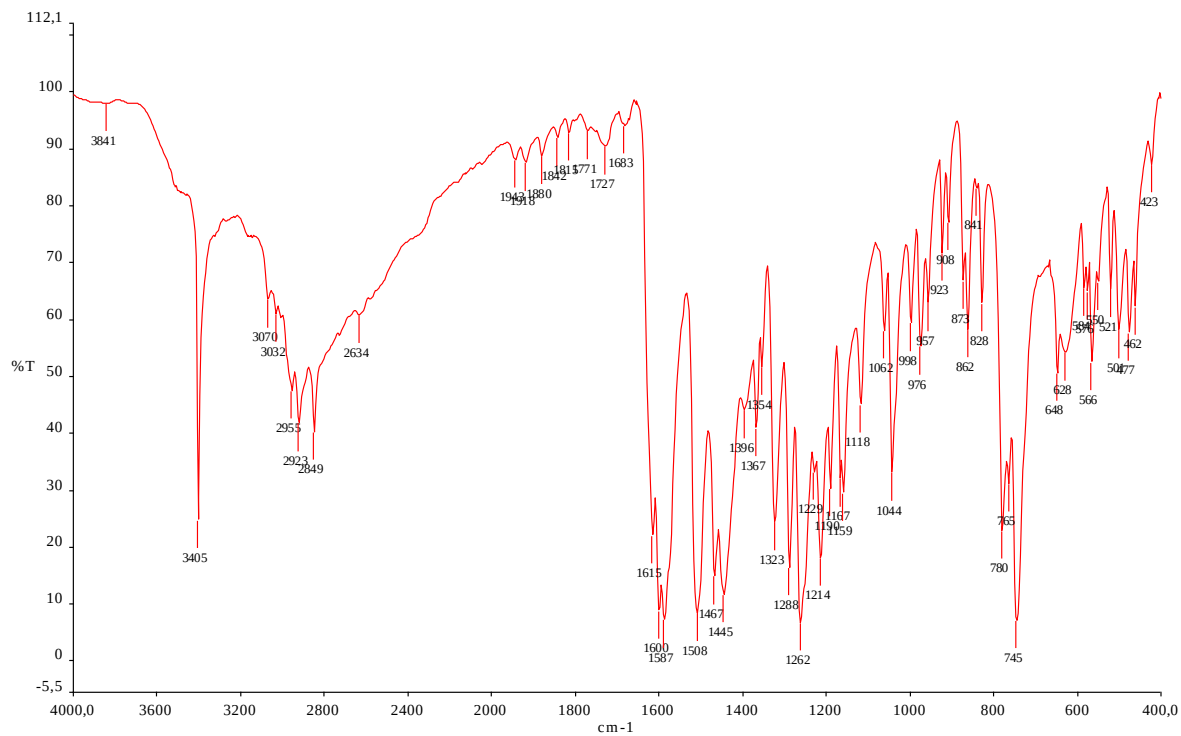


Figure S5. IR spectrum of L1, KBr.

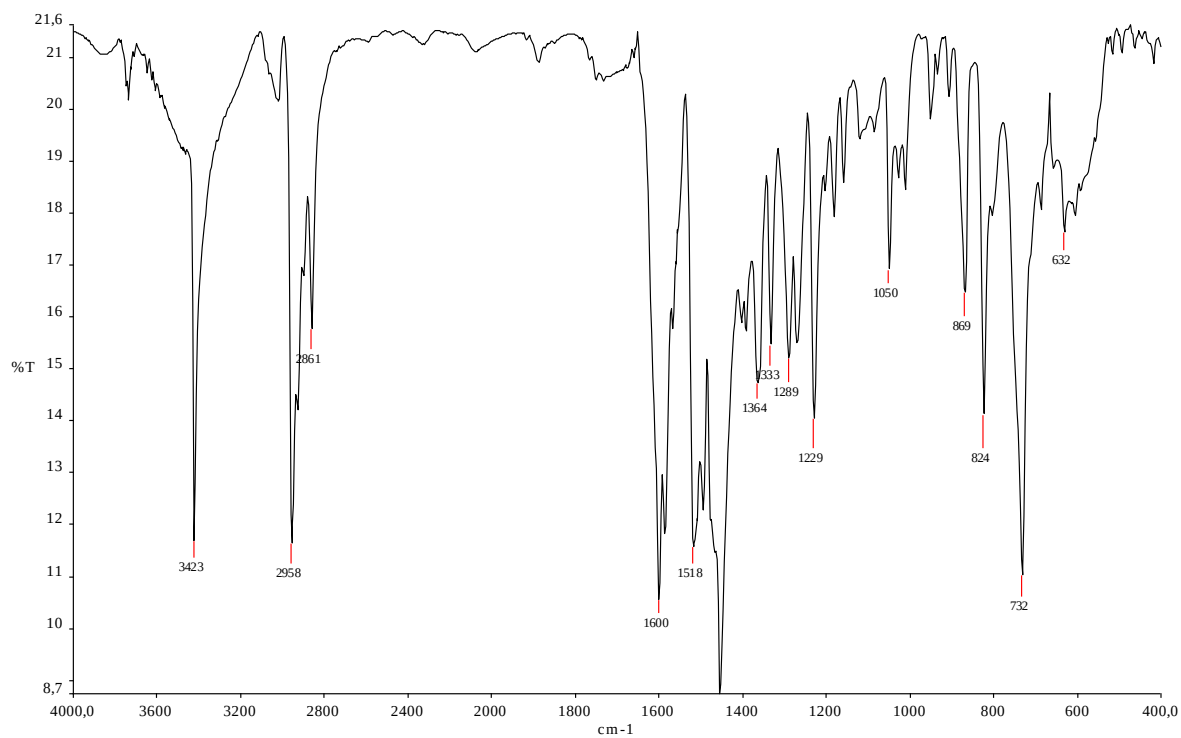


Figure S6. IR spectrum of **L2**, KBr.

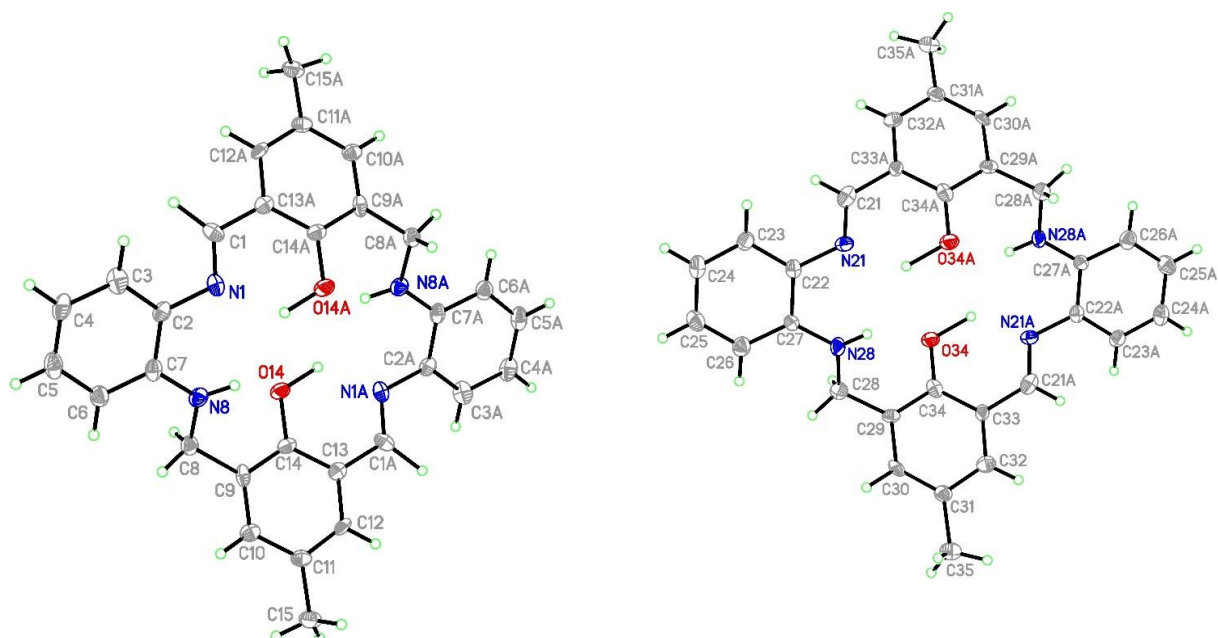
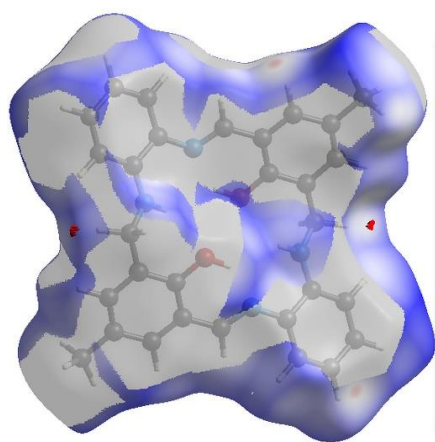
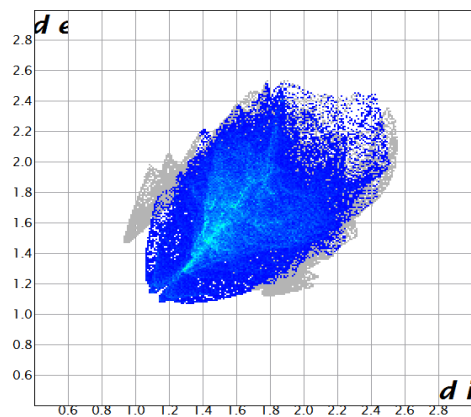


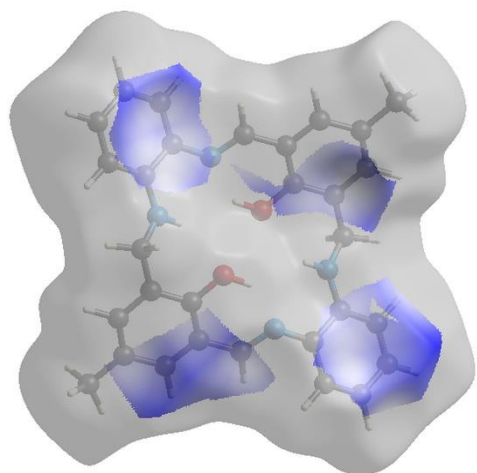
Figure S7. Structure of **L1** with two crystallographically independent molecules resulting from two halves of the macrocyclic compound found in the asymmetric unit. There is given a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability



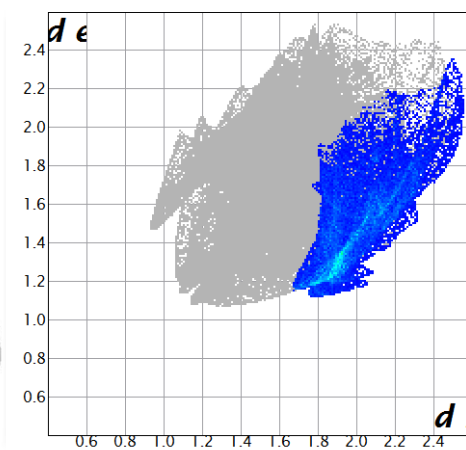
a



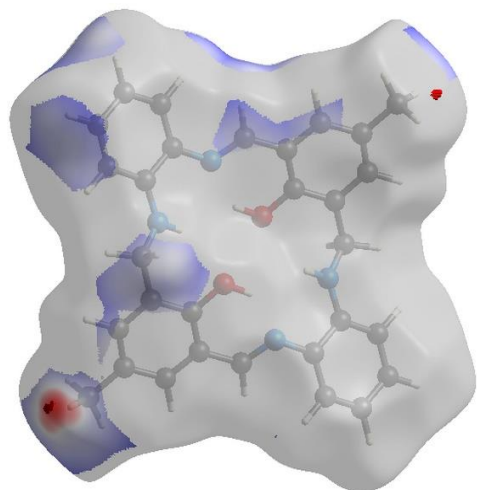
b



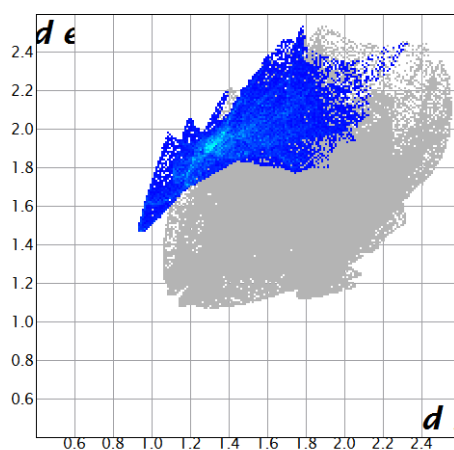
c



d



e



f

Figure S8. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: *a*. Hirshfeld surface for H...H (red markers correspond to the shortest H...H

interactions at 1.15, 1.1), b. fingerprint for H...H (51.1%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (19.3%), e. Hirshfeld surface for H...C (red markers correspond mainly to the spike at 0.95; 1.5), f. fingerprint for H...C (15.2%) for O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

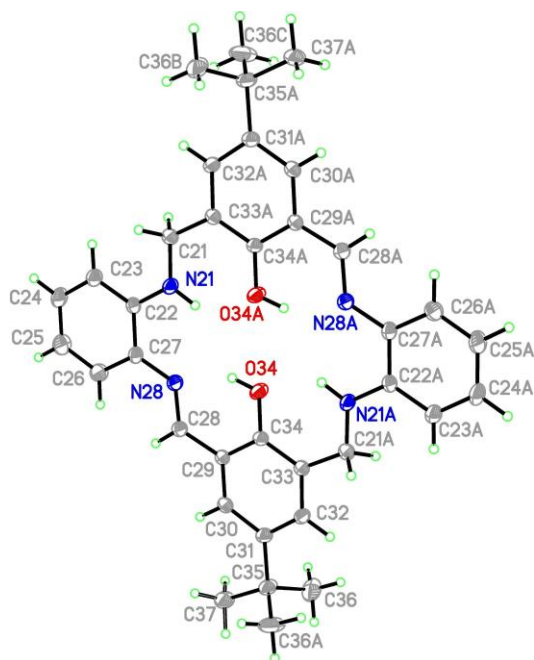
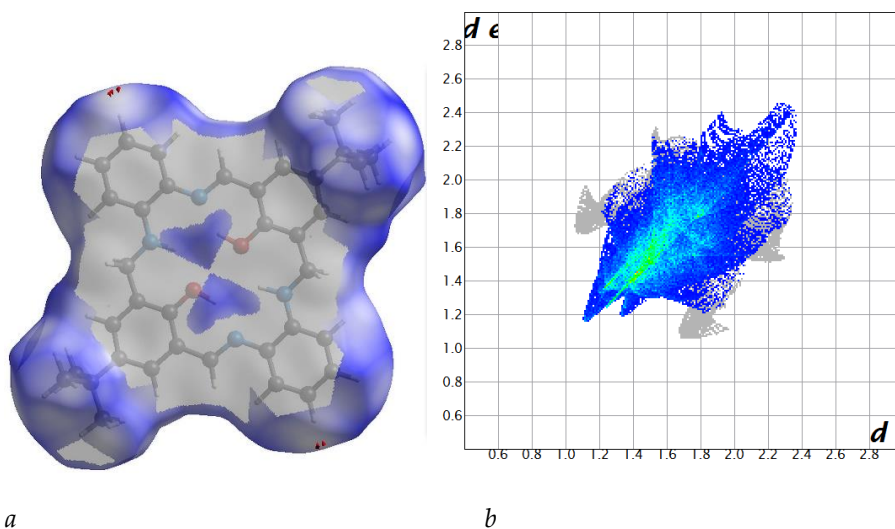


Figure S9. Structure of L2 with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.



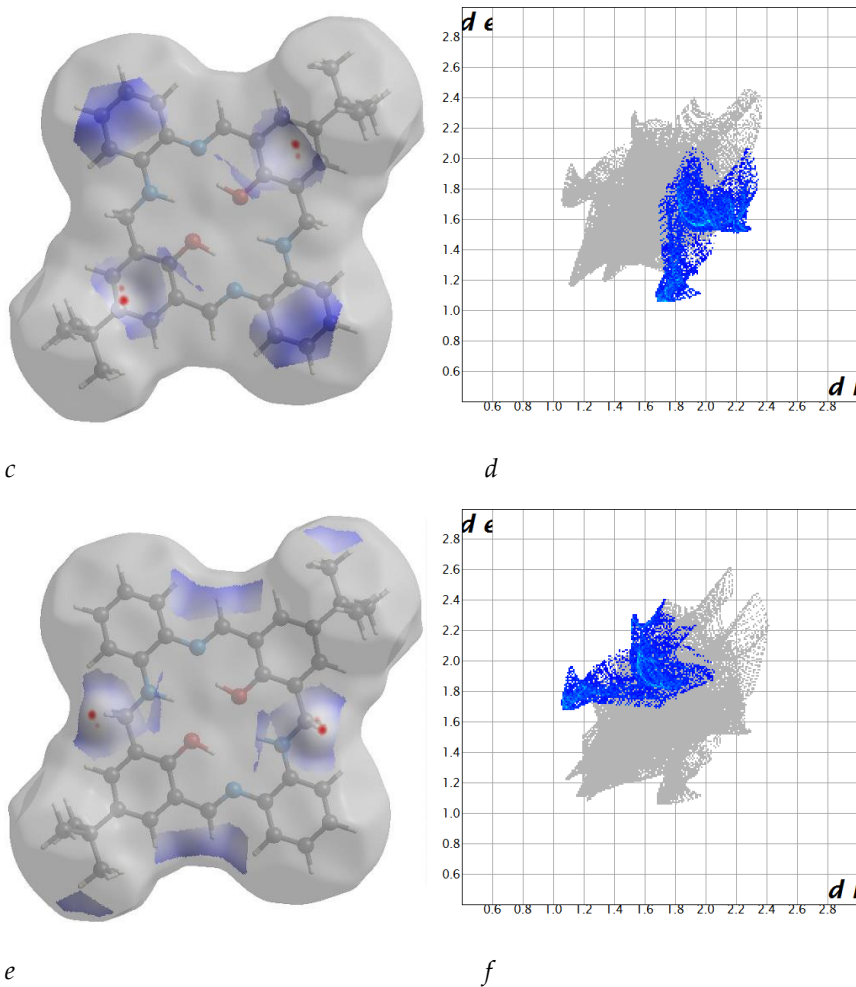


Figure S10. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of L2: a. Hirshfeld surface for H...H (red markers correspond to the large spike at 1.1; 1.15), b. fingerprint for H...H (65.4%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (12.4%), e. Hirshfeld surface for H...C, f. fingerprint for H...C (10.5%) for O34 molecule. In brackets, there is given surface area included as a percentage of the total surface area.

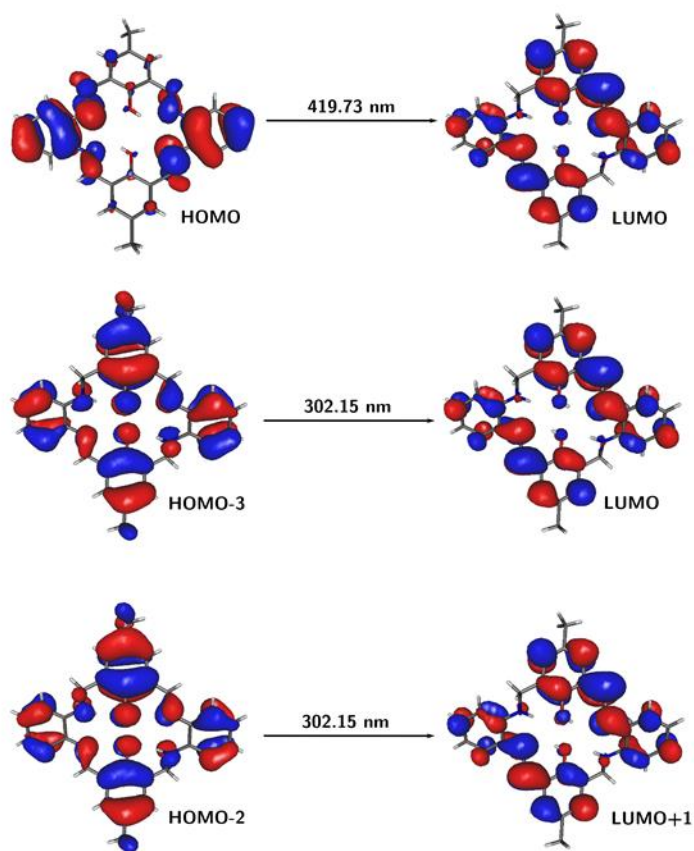


Figure S11. Frontier molecular orbitals of **L1** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

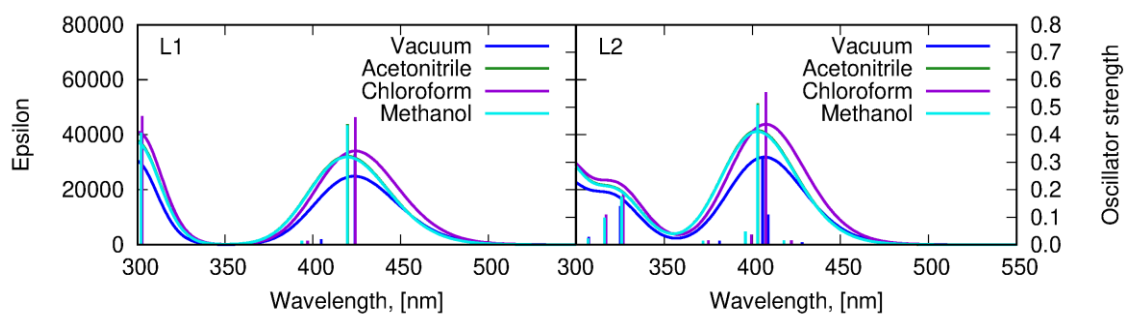


Figure S12. Absorption spectrum of **L1**, **L2** calculated with PBE0/6-311++G(d,p) approach in vacuum and in solvents

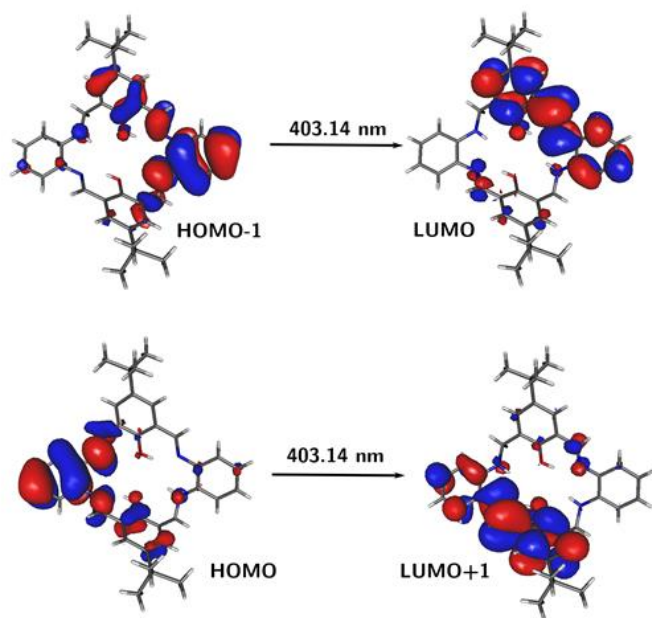


Figure S13. Frontier molecular orbitals of **L2** for the most intensive transitions (PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(acetonitrile)).

Table S1. Crystal data and structure refinement for **L1** and **L2**.

Identification code	L1	L2
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O ₂	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O ₂
Formula weight	476.56	560.72
Temperature [K]	293(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	1.54184
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c	Orthorhombic, Pbam

Unit cell dimensions [$\text{\AA}$] and [$^{\circ}$]	$a = 11.911(2)$ $\alpha = 90$ $b = 8.9920(15)$ $\beta = 93.153(19)$ $c = 22.463(5)$ $\gamma = 90$	$a = 28.2607(7)$ $\alpha = 90$ $b = 15.2760(3)$ $\beta = 90$ $c = 6.7643(2)$ $\gamma = 90$
Volume [$\text{\AA}^3$]	2402.3(8)	2920.22(13)
Z, Calculated density [$\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	4, 1.318 Mg/m^3	4, 1.275
Absorption coefficient [mm^{-1}]	0.084	0.625
F(000)	1008	1200
Crystal size [mm]	0.630 x 0.210 x 0.080	0.160 x 0.070 x 0.040
Theta range for data collection [$^{\circ}$]	2.427 to 26.364	3.289 to 74.463
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$ $-11 \leq k \leq 11$ $-28 \leq l \leq 28$	$-35 \leq h \leq 34$ $-19 \leq k \leq 19$ $-8 \leq l \leq 7$
Reflections collected/unique	5698 / 5698 [R(int) = 0.1042]	16898 / 3256 [R(int) = 0.0416]
Completeness to theta = 29.732 $^{\circ}$ [%]	99.9	100.0
Max. and min. transmission	0.993 and 0.949	0.975 and 0.907
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	5698 / 2 / 335	3256 / 2 / 251
Goodness-of-fit on F^2	0.887	0.987
Final R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^a = 0.0746$, $wR_2^b = 0.1856$	$R_1^a = 0.0538$, $wR_2^b = 0.1507$

R indices (all data)	$R_1^a = 0.1788$, $wR_2^b = 0.2247$	$R_1^a = 0.0657$, $wR_2^b = 0.1622$
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.318 and -0.241	0.366 and -0.361

$$^a R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

$$^b wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$$

Table S2. Selected bond length [Å] and valence angles [°] for the **L1**.

	L1		
C1-N1	1.282(7)	N8-C8	1.455(7)
N1-C2	1.436(8)	C7-N8	1.362(8)
C1-C13 ⁱ	1.460(9)	C8-C9	1.501(9)
C21-N21	1.295(7)	N28-C28	1.442(7)
N21-C22	1.416(7)	C27-N28	1.371(7)
C21-C33 ⁱⁱ	1.464(9)	C28-C29	1.508(9)
	Valence angles [°]		
C1-N1-C2	118.4(6)	C21-N21-C22	119.3(6)
N1-C1-C13 ⁱ	124.2(7)	N21-C21-C33 ⁱⁱ	124.1(7)

(**L1**) ⁱ -x+1,-y+1,-z ⁱⁱ -x+2,-y+2,-z

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, λ [nm] (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])). Bp=8

Compound	Solvent	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.	λ [nm] (ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])	A	C
L1	acetonitrile	295	454	1491630	338(16176)	0,275	1,7*10 ⁻⁵
		350	459	1349115	346(16294)	0,277	
					382(16353)	0,278	
	chloroform	295	498	1939430	338(16765)R	0,285	1,7*10 ⁻⁵
		350	500	2957245	350(17117)	0,291	
					382(15823)	0,269	

L2	methanol	295	497	2792725	342(16800)	0,336	2*10 ⁻⁵
		350	498	4940850			
	benzene	295	516	968195	336(14529)	0,247	1,7*10 ⁻⁵
		350	514	2100280	350(14765)	0,251	
					390(14412)	0,245	
	acetonitrile	295	452	3270265	340(19529)	0,332	1,7*10 ⁻⁵
		350	453	2621965	382(20882)	0,355	
	chloroform	295	492	5620800	338(27882)	0,474	1,7*10 ⁻⁵
		350	494	6858510	346(28471)	0,484	
					380(27176)	0,462	
	methanol	295	493	2646015	342(22214)	0,311	1,4*10 ⁻⁵
		350	495	3994280			
	benzene	295	517	3085945	342(16941)	0,288	1,7*10 ⁻⁵
		350	514	5024360	390(16176)	0,275	

Table S4. Theoretical PBE0/6-311++G(d,p)/PCM(ACN) vertical excitation wavelengths λ [nm] for most intensive transitions together with the corresponding oscillator strengths f and the orbital contributions for investigated species.

L1		
λ [nm]	f	Orbitals (contribution)
419.73	0.4374	HOMO->LUMO (63%)
302.15	0.4114	HOMO-3->LUMO (47%) HOMO-2->LUMO+1 (40%)
L2		
403.14	0.5140	HOMO-1->LUMO (63%)
325.87	0.1753	HOMO-2->LUMO (67%)

Table S5. Relevant fluorescent data of studied compounds in the solid state (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
L1	295	548
	350	552
L2	295	549
	350	561

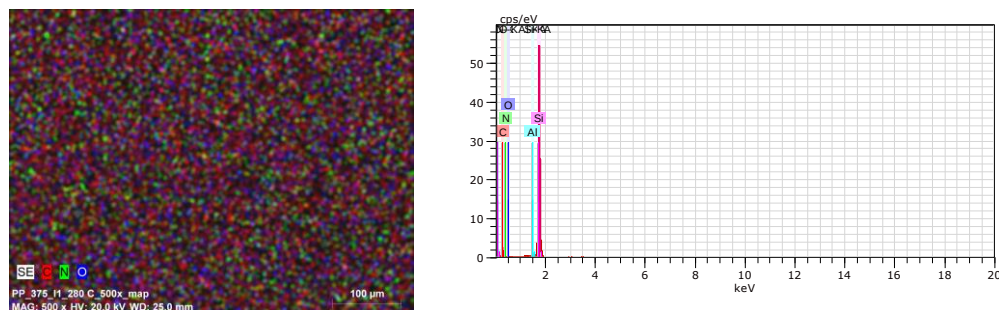
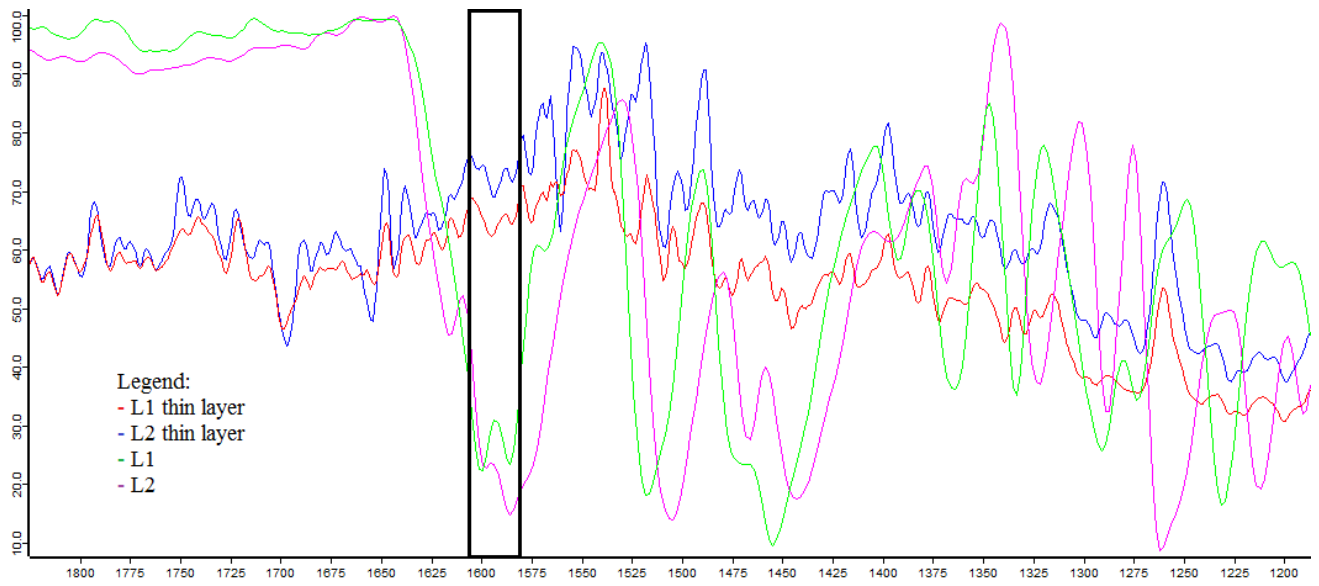
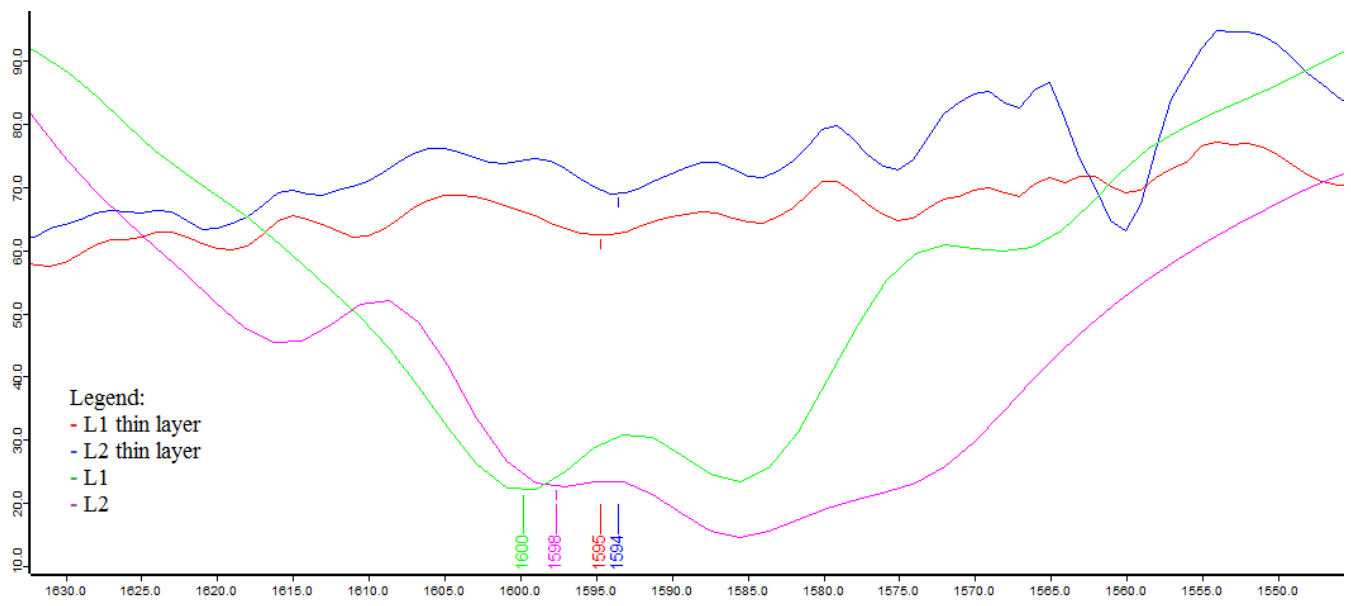


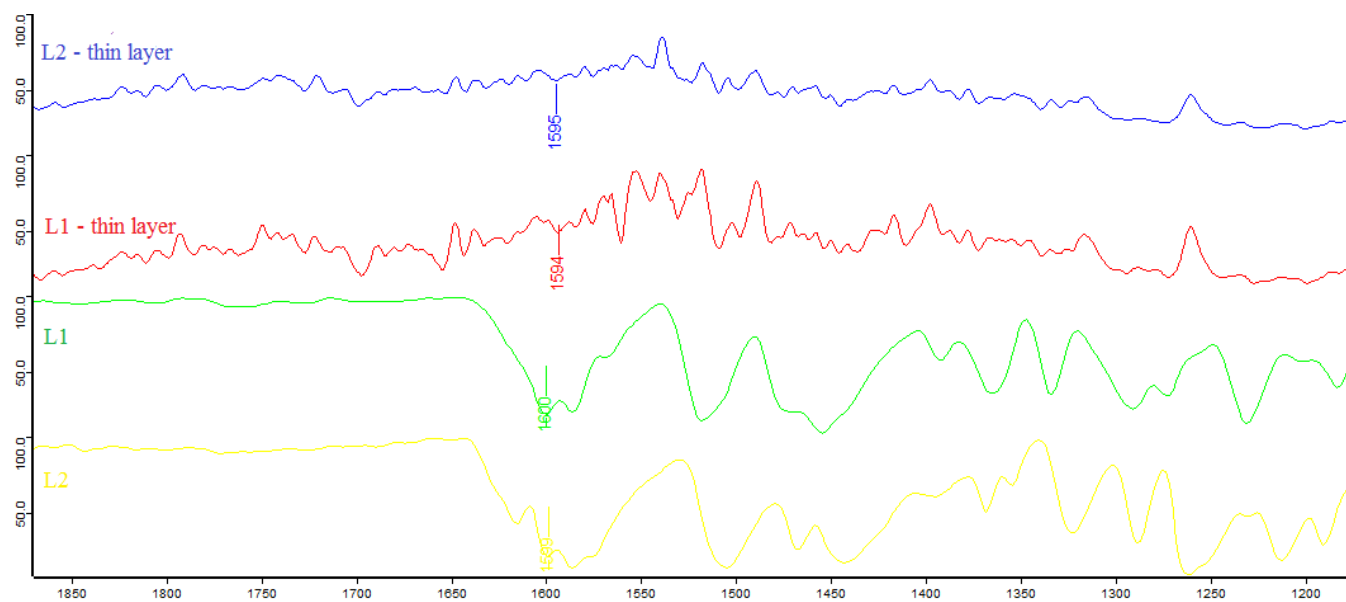
Figure S14. SEM images of **L1**/Si mapping scanning size 100 μm .



a)

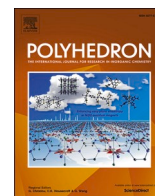


b)



c)

Figure S15. (a), (b) and (c) DRIFT spectra of **L1** and **L2** samples and **L1/Si** and **L2/Si**.



Structural and optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions[☆]

Magdalena Barwiolek^{*}, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muziol

Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 87-100 Toruń, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
2,6-bis(benzimidazol)phenoles
ESIPT
Keto-enol tautomerism
Fluorescence
DFT

ABSTRACT

Two compounds, 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (**L1**) and 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (**L2**), were obtained in the reaction between o-phenylenediamine and aldehydes. The X-ray crystal structure determination and DFT calculations aimed at the confirmation of the geometry of **L1** and **L2** in a solution and in the solid state were performed. The intermolecular interactions in the crystal structure of **L1**·0.5 CH₃COOC₂H₅, **L2**·MeOH and **L2**·0.25 n-hexane were analyzed using the 3D Hirshfeld surfaces and related 2D fingerprint plots. The x-ray and 3D Hirshfeld analyses show the importance of the presence of the solvent in the crystal lattice. In **L2**·0.25 n-hexane, the solvent is only weakly bound, and only a robust network of N—H...N and C—H...N hydrogen bonds that stabilise channels was noted. On the other hand, in the **L2**·MeOH, methanol forms a robust network of hydrogen bonds. The luminescence of **L1** and **L2** in various solvents and in the solid state was studied. In the solid state, emission was registered at 520 nm and 506 nm for **L1** and **L2**, respectively. DFT calculations of the fluorescence spectra indicate green luminescence of the keto form of the compounds. Thin layers of the obtained compounds were deposited on Si(111) by the spin coating method and examined with scanning electron microscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM) and fluorescence spectroscopy. The fluorescence sensing abilities of the compounds towards Zn²⁺ ions were evaluated. The experimental results showed that **L1** and **L2** could sensitively and efficiently detect Zn²⁺ ions (increase or decrease in the emission band at 443 nm for **L1** or 434 nm for **L2** ($\lambda_{\text{ex}} = 290$) was observed).

1. Introduction

Benzimidazole derivatives have attracted great interest among scientists dealing with luminescent materials, sensitized solar cells, and organic absorption in biology and pharmacology [1,2].

Within the variety of synthetic compounds, benzimidazoles are regarded as one of the most important groups of organic compounds as they contain both benzene and imidazole rings.

The benzimidazole derivatives combine the chemical, electronic, and optical properties with those of the organic materials. Hence, even subtle changes in the electronic or structural properties of benzimidazoles can result in obtaining a new group of interesting compounds which can be used as new functional materials with applicable mechanical, catalytic, thermal, chemical, and optoelectronic properties

[3,4].

In inorganic and coordination chemistry, a considerable part of compounds not only has a wide variety of possible donor atoms but can also tune their properties through possible modification of their molecular structures. The introduction of various substituents or rings into the benzimidazole skeleton allows for the modification of the structural and spectroscopic properties of the newly synthesized compounds [5].

Moreover, some of the compounds exhibit the ESIPT mechanism of the luminescence [6,7]. Proton transfers are one of the simplest and fundamental reactions, significant for many biological and chemical processes [8–10]. The migration of a hydrogen atom causes different structures to create a tautomeric equilibrium that plays an essential role in many organic and biochemical reactions. It influences the biological and chemical behaviors of several compounds [11,12]. The recognition

[☆] This paper is dedicated to Professor Antoni Grodzicki on the occasion of his 85th birthday.

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: mbarwiolek@umk.pl (M. Barwiolek), dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D. Jankowska), teoadk@chem.umk.pl (A. Kaczmarek-Kędziera), tadeuszmuziol@chem.umk.pl (T.M. Muziol).

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004>

Received 31 March 2022; Accepted 24 June 2022

Available online 28 June 2022

0277-5387/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

of their geometrical and electronic structures and the stability of their tautomeric forms leads to understanding their properties [13]. The excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism also provides an attractive material platform for the fabrication of optoelectronic devices [14–17].

Some of the benzimidazole derivatives exhibit various types of the tautomeric equilibrium, e.g., keto-enol; enamine-imine; acinitro-nitro, nitroso-oxime; and the transformations of the amide-iminole [18], thione, and thiol [19,20]. In the case of 2, 6-bis(benzothiazol-2-yl)phenol ESIPT fluorophore, modification with alkoxy groups at the 4-position was performed to obtain the OMe, OEt, OBt and OPr derivatives [21]. It was observed that they exhibit the same fluorescence spectra in the solvent, but in the solid state, a significant difference was noticeable (deeper red color for OMe and OEt derivatives, and orange - for OPr and OBt molecules).

Additionally, the design and synthesis of new sensors for the efficient detection of trace metal ions are among the most important research topics in environmental chemistry and biology [22]. On the one hand, it is commonly known that zinc is an abundant transition metal which exhibits catalytic, structural or redox properties. On the other hand, Zn^{2+} may contribute to developing neurological disorders such as Parkinson's disease, Alzheimer's disease, amyotrophic lateral sclerosis, and epileptic seizures. Therefore, the detection of Zn^{2+} in biological samples is essential.

The series of 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)phenols with different structural and electronic properties were ESIPT capable and additionally selective towards Cr^{3+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions [23]. Considering Zn^{2+} ions, the blue shift of the emission band was noted.

There are several applicable methods for Zn^{2+} ions detection, such as atomic absorption spectrometry, electrochemistry, potentiometry, and fluorescence spectroscopy [24–26]. For practical applications, it is necessary to develop Zn^{2+} -specific sensors that will present selectivity and sensitivity towards Zn^{2+} .

A thin film of organic luminescence compounds can be obtained in several ways, such as chemical vapour deposition, Langmuir Blodgett or spin and dip coating method [27]. Obviously, the use of wet coating methods leads to the formation of thin materials. Studies of their optical properties proved that they exhibit luminescence [28]. Choosing a suitable compound for designing new materials is one of the most important challenges in synthesising and applying new units with different and unusual properties. Herein, the synthesis, structure, and spectroscopic properties of two compounds derived from o-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2** are reported. We were able to obtain new compounds containing both nitrogen and oxygen groups, which were luminescent and sensitive towards metal ions. DFT calculations have been carried out to support the interpretation of the results concerning the optical properties of the studied molecules. The new compounds were used as precursors of thin layers deposited with the use of the spin coating technique. The morphology of the layers was analyzed by AFM, SEM microscopy, and ellipsometry; the fluorescence properties of the layers were also studied. Additionally, the sensory properties towards Zn^{2+} ions of the new compounds were studied.

2. Experimental

2.1. Materials

2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (97%), o-phenylenediamine (analytical grade) and 2-hydroxy-5-tert-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (97%) were purchased from Aldrich and used without further purification. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was purchased from POCH Gliwice.

2.2. Methods and instrumentation

^1H , ^{13}C , $^1\text{H} \ ^{13}\text{C}$ hmqc and $^1\text{H} \ ^{13}\text{C}$ hmbc NMR spectra of **L1** and **L2**

samples were recorded on a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer in acetone- d_6 , methanol- d_4 , DMSO- d_6 . UV-vis absorption spectra were recorded on a Hitachi spectrophotometer in DMSO (1.18×10^{-5} mol/dm³), MeOH (1.43×10^{-5} mol/dm³), acetone (1.7×10^{-5} mol/dm³) solutions. The fluorescence spectra were measured on a Gildenphotonics 700 spectrofluorometer in the range 900–200 nm (grating 1, bandpass 8, integration time 100 ms, solutions of compounds the same as in the case of the UV-vis studies or silicon slides). Anthracene ($Q = 0.27$) was used as a standard to calculate quantum yield. The IR spectra were performed on the FT-IR Vertex 70 V spectrometer using the ATR technique in the range 70–4000 cm⁻¹. The elemental analysis was carried out using a Vario EL III Elemental analyzer. Layers of the complexes were deposited on Si (1 1 1) wafers (10 nm × 10 mm) ~ 500 nm thick using the spin coating technique. Precursors were dissolved in DMSO and deposited on Si(1 1 1) using a spin coater (Laurell 650 SZ). The spin speed varied from 2500 rpm to 3000 rpm, the coating time was 5 or 10 s. The morphology and composition of the obtained films were analyzed with a scanning electron microscope (SEM), LEO Electron Microscopy Ltd, England, the 21,430 VP model equipped with secondary electrons (SE) detectors and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) Quantax with an XFlash 4010 detector (Bruker AXS microanalysis GmbH). The layers morphology was also studied using SEM/FIB (scanning electron microscope/focused ion beam) Quanta 3D FEG equipped with gold and palladium sputter SC7620. The atomic force microscopy (AFM) images were taken in the tapping mode with a Multi Mode Nano Scope IIIa (Veeco Digital Instrument) microscope. The absorption spectra of the **L1** and **L2** solid samples were recorded on the Jasco V-750 spectrophotometer in the range of 200–800 nm (bandwidth 1.0 nm, data interval 0.2 nm).

2.3. Crystal structure determination

The diffraction data of the studied compounds were collected for a single crystal at 100 K on a BL14.2 beamline (Helmholtz Zentrum Berlin, Bessy II) operating at $\lambda = 0.85506 \text{ \AA}$ for **L1-0.5 CH₃COOC₂H₅**, and on a Rigaku XtaLAB Synergy (Dualflex) diffractometer with HyPix detector with a monochromated $\text{CuK}\alpha$ X-ray source ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for **L2-n-hexane** and **L2-MeOH**. For **L1-0.5 CH₃COOC₂H₅**, data reduction and space group determination were performed with the *xdsapp* [29,30] software, and subsequently, the numerical absorption correction was applied in CrysAlis Pro [31]. All the structures were solved by direct methods and refined with the full-matrix least-squares procedure on F^2 (SHELX-97 [32]). All the heavy atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were located at the calculated positions with the thermal displacement parameters fixed to a value of 20% or 50% higher than those of the corresponding carbon atoms. Hydrogen atoms attached to nitrogen and oxygen atoms were found from the difference electron density synthesis. In **L2-n-hexane**, two methyl groups from the *tert*-butyl group show a disorder with partial occupancy (0.6/0.4). To assure stable refinement in **L1-0.5 CH₃COOC₂H₅**, DFIX geometrical restraints were imposed onto O—H distances for both hydroxyl groups, whereas in **L2-n-hexane** also, DFIX restraint was applied for the C26-C28 bond. All the figures were prepared in DIAMOND [33] and ORTEP-3 [34]. The results of the data collection and refinement are summarized in Table S1.

CCDC 2161027, 2161028 and 2161031 contain the supplementary crystallographic data for **L1-0.5 CH₃COOC₂H₅**, **L2-n hexane** and **L2-MeOH**, respectively. These data are available free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

2.4. Computational details

The full geometry optimization was carried out for several tautomeric forms of **L1** and **L2** within the ω B97X-D/def2-TZVP approach. Solvent effects were included within the PCM model for the following

solvents: acetone, DMSO, and methanol. The nature of the stationary points on the potential energy surface was confirmed by the harmonic frequency analysis. The transition state structures were verified with the reaction path calculations in the intrinsic reaction coordinate approach. The composition of the reaction mixture was estimated with the Boltzmann distribution. Absorption and emission spectra of the investigated systems were estimated in the state-specific approach for the continuum solvent model. Chemical shifts for the ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR spectra were calculated with the Gauge-Independent Atomic Orbital Method. All the calculations were performed with the Gaussian16 program.

2.5. Measurements of the spectroscopic sensing properties

Typically, a 10^{-4} (M) methanol solution of **L1** or **L2** and a 10^{-4} (M) methanol solution of a Zn(II) salt were prepared. The ligands solutions were placed in a quartz optical cell of the 1.0 cm optical path length, and emission spectra were measured. Then, the methanol solution of Zn^{2+} ions was added gradually to the methanolic solutions of **L1** or **L2** with a micropipette. The volume ratios of ligand:zinc(II) salt solvent were as follows: 02:10, 04:10, 06:10, 08:10 and 09:10 for **L1**, and 06:10, 07:10, 08:10, 09:10, 10:10 for **L2**.

2.6. Synthesis of ligands

2.6.1. L1 2,6-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-4-(methyl)phenol

1.64 mg (0.001 mol) of 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde was added to 1.08 mg (0.001 mol) of o-phenylenediamine dissolved in 80 cm^3 of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 2 h. Then, the yellow product was isolated in chloroform. Yield 30 %. m. p. 310–315 $^\circ\text{C}$. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ (calc./found %): C% 67.60/67.40, N% 14.33/13.98.

Single yellow crystals suitable for x-ray analysis were received by the column chromatographic method on silica gel using the AcOEt/*n*-hexane mixture as the eluent.

^1H NMR (Acetone- d_6) [ppm]: 2.44 (s, 3H) (H1) CH_3 , 7.27–7.30 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H10), 7.70–7.72 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H8, H11), 8.21 (s, 2H) (H3) (Fig. S1). (numbering scheme Fig. 1).

^{13}C NMR (Acetone- d_6) [ppm]: 19.58 (C1), 114.94 (C11), 115.57 (C4), 122.68 (C8), 128.57 (C3), 129.71 (C9, C10), 150.56 (C2), 150.57 (C7), 150.59 (C12), 154.56 (C6), 171.08 (C5) (Figs. S2, S3).

^1H NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 2.46 (s, 3H) (H1) CH_3 , 7.27–7.30 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H10), 7.68–7.72 (4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H8, H11), 8.14–8.18 (s, 2H) (H3) (Fig. S4).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 20.74 (C1), 115.89 (C11, nbC4), 123.07 (C8), 128.53 (C3), 130.29 (C9), 138.18 (C10), 150.58 (C2), 154.61 (C7, C12), 163.50 (C6), 206.98 (C5) (Figs. S5, S6).

^1H NMR (MeOH- d_4) [ppm]: 2.43 (s, 3H) (H1) CH_3 , 7.26–7.29 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H10), 7.61–7.64 (4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H8, H11),

7.97 (s, 2H) (H3) (Fig. S7).

^{13}C NMR (MeOH- d_4) [ppm]: 19.26 (C1), 114.31 (C11), 114.64 (C4), 122.85 (C8), 128.45 (C3), 129.52 (C9), 136.94 (C10), 150.26 (C2), 150.27 (C7), 150.29 (C12), 155.27 (C5, C6) (Figs. S8, S9). [35].

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{-1}) 3397 $\nu_{\text{OH}+\nu_{\text{NH}}}$, 2925 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1560 $\delta_{(\text{in plane NH})}$, 1416, 1311 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1347 $\nu_{\text{C-NHA}}$, 1265 $\nu_{\text{Ph-O}}$ (Fig. S10).

UV-vis (DMSO, 1.18×10^{-5} mol/ dm^3): λ/nm 294 ($\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 60884), 306 (44813), 352 (32483), 364 (28827), 418 (5612) (Table S2).

UV-vis (MeOH, 1.43×10^{-5} mol/ dm^3): λ/nm 292 ($\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 55353), 302 (42337), 344 (33870), 360 (30721) (Table S2).

UV-vis (Acetone, 1.7×10^{-5} mol/ dm^3): λ/nm 346 ($\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 38471), 358 (35176) (Table S2).

2.6.2. L2 2,6-bis(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-4-(tert-butyl)phenol

1.08 mg (0.001 mol) of o-phenylenediamine was added to 2.06 mg (0.001 mol) of 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde dissolved in 80 cm^3 of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 2 h. Then, the yellow product of **L2** was isolated in chloroform and dried under air. Yield 30 %. m. p. >340 $^\circ\text{C}$. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ (calc./found %): C 69.35/69.88, N 12.94/13.45. Single yellow crystals suitable for an x-ray analysis were received by the column chromatographic method on silica gel using the AcOEt/*n*-hexane mixture as the eluent.

^1H NMR (Acetone- d_6) [ppm]: 1.44 (s, 9H) (H1) $\text{-C(CH}_3)_3$, 7.27–7.30 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H10, H11), 7.70–7.72 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H12), 8.49 (s, 2H) (H4) (Fig. S11). (numbering scheme Fig. 2).

^{13}C NMR (Acetone- d_6) [ppm]: 30.88 (C1), 34.27 (C2), 122.66 (C5, C12), 122.67 (C9), 126.44 (C4), 126.47 (C10), 126.50 (C11), 142.18 (C8, C13), 150.88 (C3, C7), 154.55 (C6) (Figs. S12, S13).

^1H NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 1.42 (s, 9H) (H1) $\text{-C(CH}_3)_3$, 7.27–7.29 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H10, H11), 7.69–7.71 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H12), 8.37 (s, 2H) (H4) (Fig. S14).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) [ppm]: 31.78 (C1), 34.83 (C2), 115.20 (C5, C12), 123.19 (C9), 127.05 (C4), 137.74 (C10, C11), 142.13 (C8, C13), 150.78 (C3), 154.75 (C7), 189.61 (C6) keto form (Figs. S15, S16).

^1H NMR (MeOH- d_4) [ppm]: 1.47 (s, 9H) (H1) $\text{-C(CH}_3)_3$, 7.27–7.39 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H10, H11), 7.63–7.65 (dd, 4H, $J = 4$ Hz, 8 Hz) (H9, H12), 8.27 (s, 2H) (H4) (Fig. S17).

^{13}C NMR (MeOH- d_4) [ppm]: 30.48 (C1), 34.19 (C2), 114.28 (C5, C12), 122.93 (C9), 126.57 (C4), 136.81 (C10, C11), 142.16 (C8, C13), 142.17 (C3), 150.57 (C7), 155.22 (C6) (Figs. S18, S19, S21) [35].

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{-1}) 3399 $\nu_{\text{OH}+\nu_{\text{NH}}}$, 2957 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1618 $\nu_{\text{C=N}}$, 1664 $\nu_{\text{C=O}}$, 1630 $\nu_{\text{C=C}}$, 1522 $\nu_{\text{C=CHA}}$, 1365, 1313 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1418 $\nu_{\text{C-NHA}}$, 1203 $\nu_{\text{Ph-O}}$ (Fig. S20).

UV-vis (DMSO, 1.18×10^{-5} mol/ dm^3): λ/nm 294 ($\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

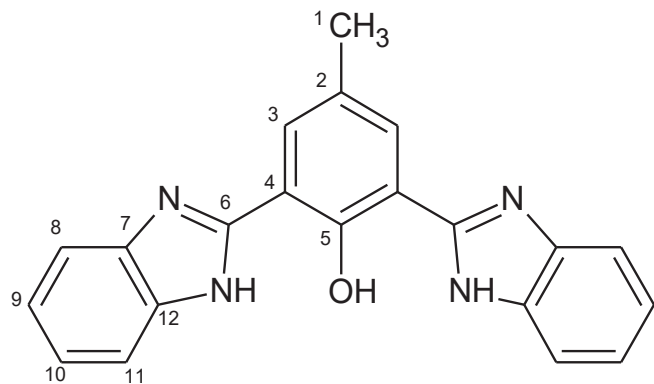


Fig. 1. Structural formula of the **L1** ligand with numbering scheme – enol tautomer.

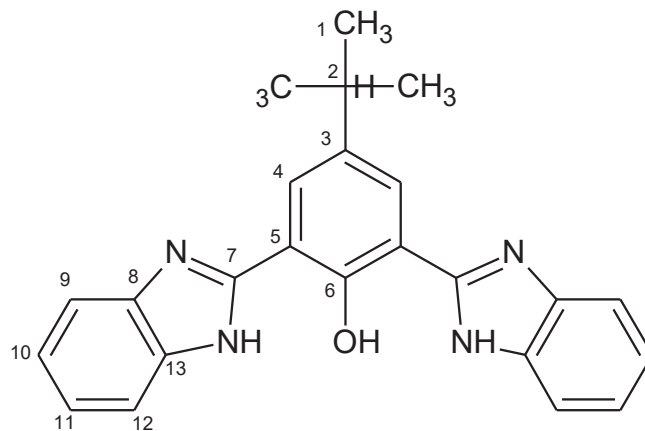


Fig. 2. Structural formula of the **L2** ligand with numbering scheme – enol tautomer.

66412), 306 (50085), 350 (35969), 360 (32483), 418 (5017) (Table S2).

UV-vis (MeOH, 1.43×10^{-5} mol/dm³): λ /nm 292 (ϵ /L mol⁻¹ cm⁻¹ 44857), 304 (34500), 348 (28341), 358 (26382) (Table S2).

UV-vis (Acetone, 1.7×10^{-5} mol/dm³): λ /nm 344 (ϵ /L mol⁻¹ cm⁻¹ 42941), 356 (38647) (Table S2).

3. Results and discussion

3.1. Tautomeric equilibrium

Considering the keto-enol tautomerism of the investigated systems in a solution, the four neutral isomeric forms were analyzed theoretically for both **L1** and **L2**, namely, one keto tautomer and three enol tautomers differing in the placement of the protons in the heterocyclic rings. The optimized structures in the ground electronic state and the corresponding relative energies are presented in Fig. 3 for the acetone solution. The lowest energy is exhibited in all the solvents for the both ligands by the enol tautomer, with the two intramolecular hydrogen bonds stabilizing the structure (see Fig. 3, S22). This structure is consistent with the one found in the crystal (see section 3.2 - Crystal structure description). The keto tautomer with the relative energy of about 2 kcal/mol can be achieved by crossing the energy barrier of 4.63

kcal/mol for **L1** or 4.73 kcal/mol for **L2**. According to the Boltzmann distribution, these two tautomers constitute more than 99% of the reaction mixture at room temperature for both **L1** and **L2** in acetone. The rotation of the benzimidazole moiety around the C–C bond leads to another enol tautomer, exhibiting the strong destabilizing effect arising from the mutual repulsion of the lone pairs on the enolic oxygen atom and the neighboring nitrogen from the heterocyclic ring. Thus, the energy of this enol form is of the order of 4.7 kcal/mol and can be obtained by crossing the barrier of almost 5 kcal/mol. The rotation of the OH group in this enol tautomer produces its mirror image by transferring the high energy barrier of 15 kcal/mol. An additional enol form arising from the proton transfer between the nitrogen and oxygen in the keto tautomer is possible; however, it generates the tautomer of a zwitterionic character – unlikely to occur due to the similar pKa values for all the involved groups, and thus, of significantly higher relative energy (more than 12 kcal/mol) Fig. 4. Therefore, from this systematic investigation, one can conclude that under standard conditions, only the lowest energy enol form will be present in a significant amount in the ground state and traces of keto tautomer can occur, though they will be hardly detectable experimentally. Similar conclusions can be drawn for the equilibrium of **L1** and **L2** in DMSO and methanol.

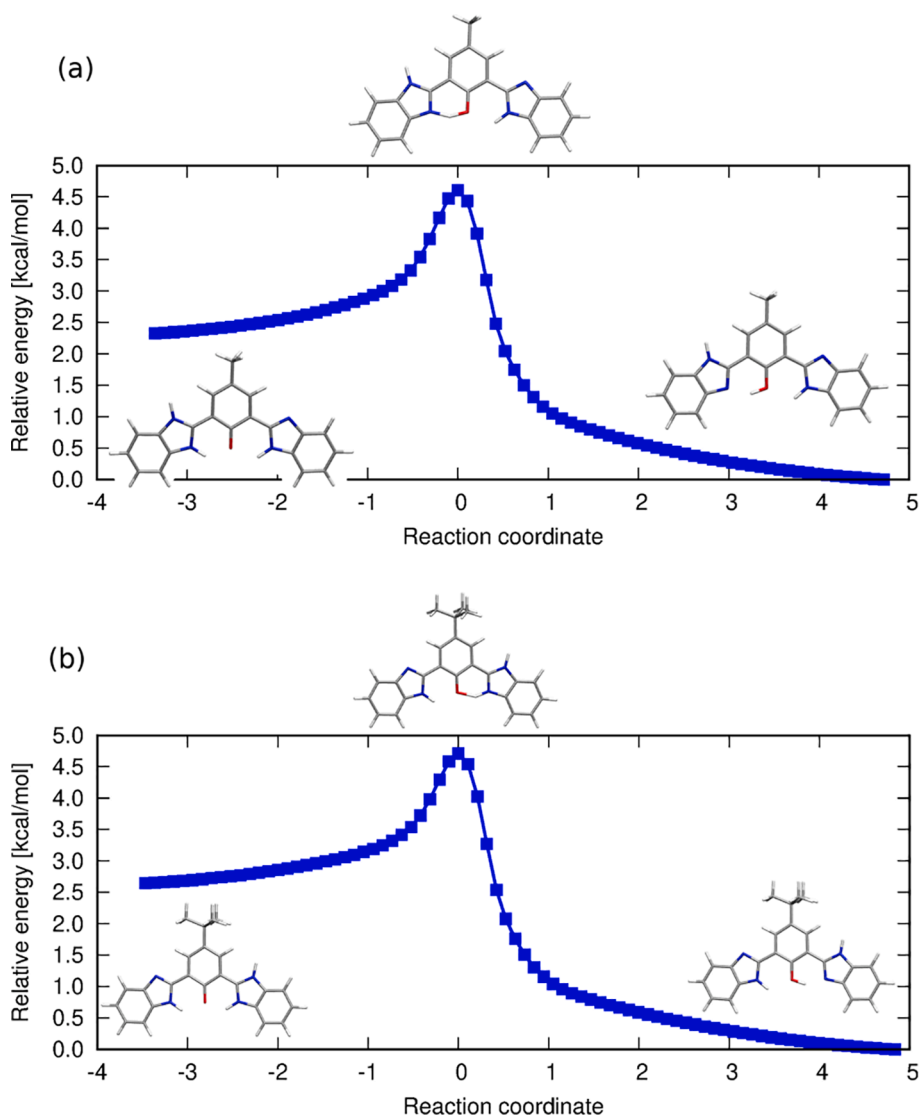


Fig. 3. Tautomeric forms present in acetone solution and the corresponding transition states: (a) **L1**, (b) **L2** (relative energy in kcal/mol estimated within the ω B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach).

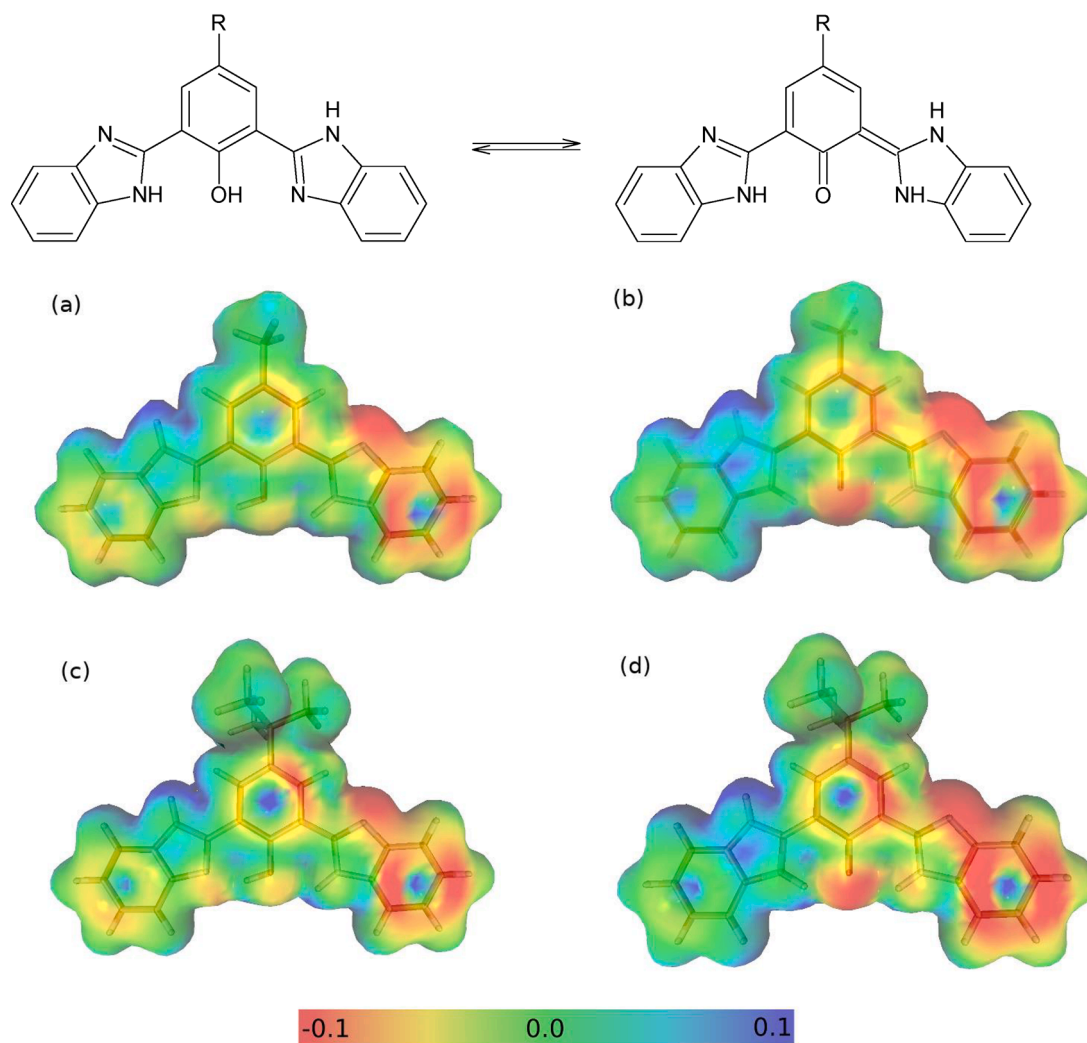
Keto-enol tautomerism

Fig. 4. Multipole-derived electrostatic potential for (a) enol and (b) keto tautomer of **L1** and (c) enol and (d) keto tautomer of **L2**, estimated with the omega-B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach.

3.2. Crystal structure description – Hirshfeld analysis

3.2.1. Description of **L1**·0.5 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

L1 crystallizes in a monoclinic $P2_1/n$ space group with two independent molecules in the asymmetric unit completed by one molecule of ethyl acetate. The dihedral angles between the central phenyl ring and the benzimidazole moieties inside the molecule are 12.3 and 5.1° for the O24 molecule and 4.0 and 10.5° for the O54 molecule (Fig. 5). Hence, these rings are almost coplanar, and bigger angles are observed for rings involved in intramolecular O—H...N hydrogen bonds. It should be noted that all the rings are planar, with the biggest esd being 0.010 Å. The molecules forming the crystal network are maintained by some intermolecular N—H...N, N—H...O and C—H...N hydrogen bonds, C—H... π interactions, and numerous π - π interactions (Fig. 6). In packing along the *b* axis, layers of molecules connected by N—H...N hydrogen bonds and π - π interactions are observed, whereas interlayer contacts are mainly assured by π - π interactions. The intermolecular interactions projected onto the Hirshfeld surface show that both molecules from the asymmetric unit form substantially different interactions [36,37] (Fig. 6, S23). In the O24 molecule, there are three significant spikes in the fingerprint corresponding to N...H (1.15, 0.75), H...N (0.75, 1.15) and H...O (0.9, 1.2) interactions related to red spots on the Hirshfeld surface

[38]. The H...O spike results from interactions between the O24 molecule and ethyl acetate present in the crystal network. Hence, the solvent molecules are involved in intermolecular interactions stabilizing the crystal network. On the contrary, the O54 molecule forms very weak H...O interactions, and two spikes come from H...N and N...H interactions. For the both molecules, H...H and H...C contacts are most numerous.

3.2.2. Description of **L2**·0.25*n*-hexane

L2·0.25*n*-hexane crystallizes in a monoclinic $I2/a$ space group with two independent molecules in the asymmetric unit completed by half of the *n*-hexane in the extended conformation. The dihedral angles between the central phenyl ring and the benzimidazole moieties inside the molecule are 14.5 and 2.9° for the O25 molecule and 8.7 and 6.6° for the O54 molecule (Fig. 7). Hence, in contrast to **L1**, smaller angles are observed for rings involved in an intramolecular O—H...N hydrogen bond. In the reported structure with ethanol as a solvent crystallizing in the monoclinic $P2_1/n$ space group, these angles are 4.2 and 7.5° [39]. Hence, these molecules in all the three structures adopt the same conformation due to N—H...O and O—H...N intramolecular hydrogen bonds showing the coplanar arrangement of aromatic rings. It should be noted that in **L2**·0.25*n*-hexane, all rings are planar, with the biggest esd

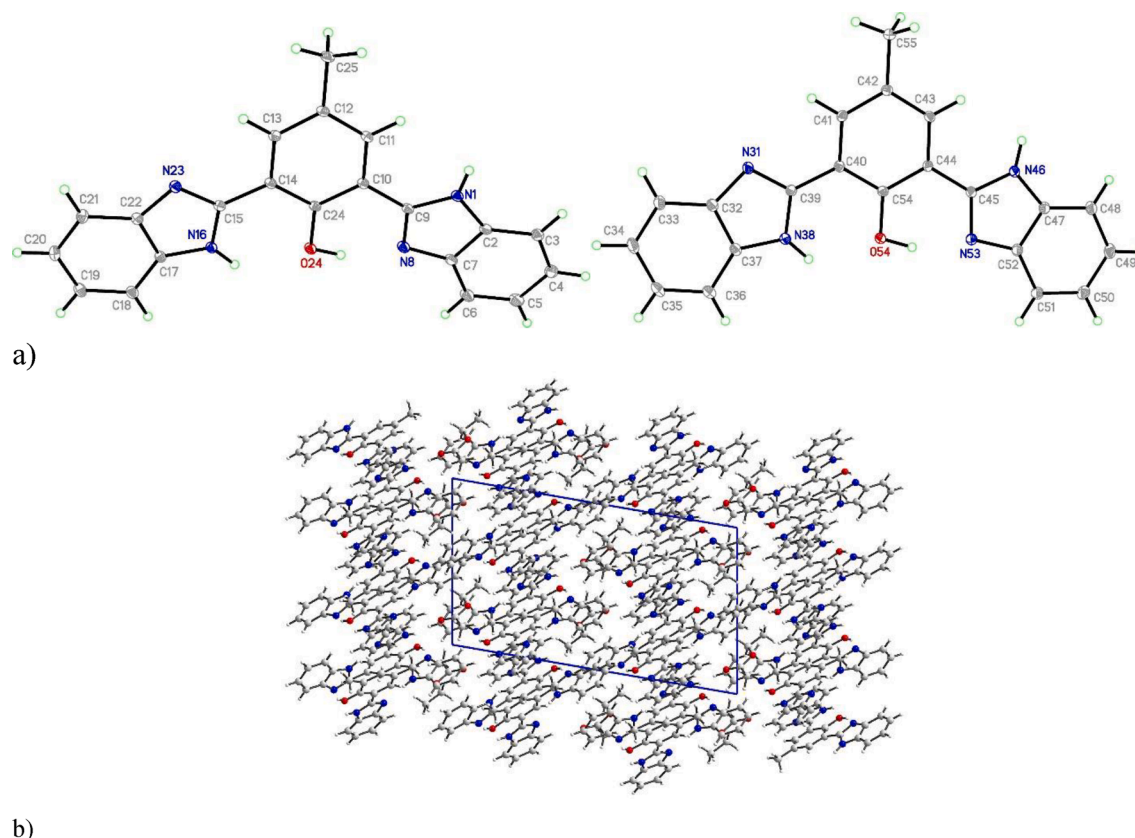


Fig. 5. The structure of **L1** with ellipsoids at the level of 30% probability. a) The crystal network of **L1** along the *b* axis shows layers connected by π - π interactions. b).

being 0.018 Å. In packing along the *a* axis, we observe empty voids accounting for 1440 Å³/cell volume (15.3%) (Fig. 7). However, the electron density map does not show any additional features bigger than 0.66e/Å³. Therefore, any additional *n*-hexane could not be located in those voids. For this reason, also the Hirshfeld surface spans far from the molecule (Fig. 8., S24a,g). The molecules forming the crystal network are maintained by a few intermolecular N—H...N and C—H...N hydrogen bonds, C33-H33... π interactions with the C2 phenyl ring, and numerous π - π interactions. The intermolecular interactions projected onto the Hirshfeld surface show that each molecule from the asymmetric unit forms different interactions. In O25 and O55 molecules, there are two significant spikes in the fingerprint corresponding to N...H and H...N, whereas there are no short H...O interactions are found (Fig. S24). It shows the meaning of the solvent for crystal network creation. In **L2-0.25n-hexane**, the organic solvent is only weakly bound. It seems to be conceivable that some molecules can be easily evacuated without a collapse of the crystal structure due to a robust network of N—H...N and C—H...N hydrogen bonds stabilizing channels. It results in the empty cavities observed in the packing. For the both molecules, H...H and H...C contacts are most numerous.

3.2.3. Description of L2-MeOH

L2-MeOH crystallizes in the monoclinic *P2₁/c* space group with all the atoms in the asymmetric unit. The dihedral angle between the phenyl ring and the benzimidazole moiety involved in the intramolecular O—H...N hydrogen bond is 5.2°, and between the phenyl ring and the N1 ring, it is 10.4°. Hence, these hydrogen bonds (O—H...N and N—H...N) impose some rigidity on the ring system. It results in the coplanar arrangement of these flat rings, with esd being 0.006, 0.008 and 0.006 Å for C14, N1 and N16 rings, respectively (Fig. 9). The crystal network is composed of densely packed **L2** moieties with methanol molecules involved in strong N—H...O and O—H...N hydrogen bonds located in the crystal network cavities. They can be observed as red spots

on the Hirshfeld surface (Fig. 10 ac) and spikes on fingerprint plots (Fig. 10 bd). It shows that, in contrast to the usually observed features (e. g. in **L2-0.25 hexane**), the fingerprint is not symmetrical along the diagonal and the both spikes are related to distinct interactions. These interactions are the only intermolecular hydrogen bonds found in this structure. Hence, two important features should be noted: (i) benzimidazole aromatic ring molecules interact solely *via* numerous π - π interactions between slightly inclined aromatic rings and C—H... π interactions created by *tert*butyl groups and (ii) the methanol molecule is an important part of the crystal network forming the robust network of hydrogen bonds. In the former case, it can be observed by numerous H...H and H...C contacts (Figure S25 abcd).

3.3. UV-Vis and fluorescence spectroscopy

The UV-Vis and fluorescence spectra of the compounds were recorded at room temperature in DMSO, MeOH, and acetone (Fig. 11, Tables S2, S3).

The UV-Vis spectra of the **L1** and **L2** showed bands in the range of 292–294 nm with the shoulder between 302 and 306, from the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic rings. This band was not observed in acetone. The bands registered at higher wavelengths in the range of 344–352 nm with the shoulder between 356 and 364 nm were assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions from the phenyl to the benzimidazole moiety, as it was observed previously [28] (Fig. 11, Table S2). The presence of the shoulders can be ascribed to the keto-enol tautomeric forms of the compounds. To estimate the molecular basis of the observed absorbance and fluorescence, the DFT calculations were performed (see chapter 3.4). The polarity of the solvents had a subtle influence on the position of the bands (2–8 nm).

Additionally, the UV-Vis spectra of the ligands were recorded at room temperature in the solid state (Fig. 12, Table S3). The presence of the bands from the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic group in the range

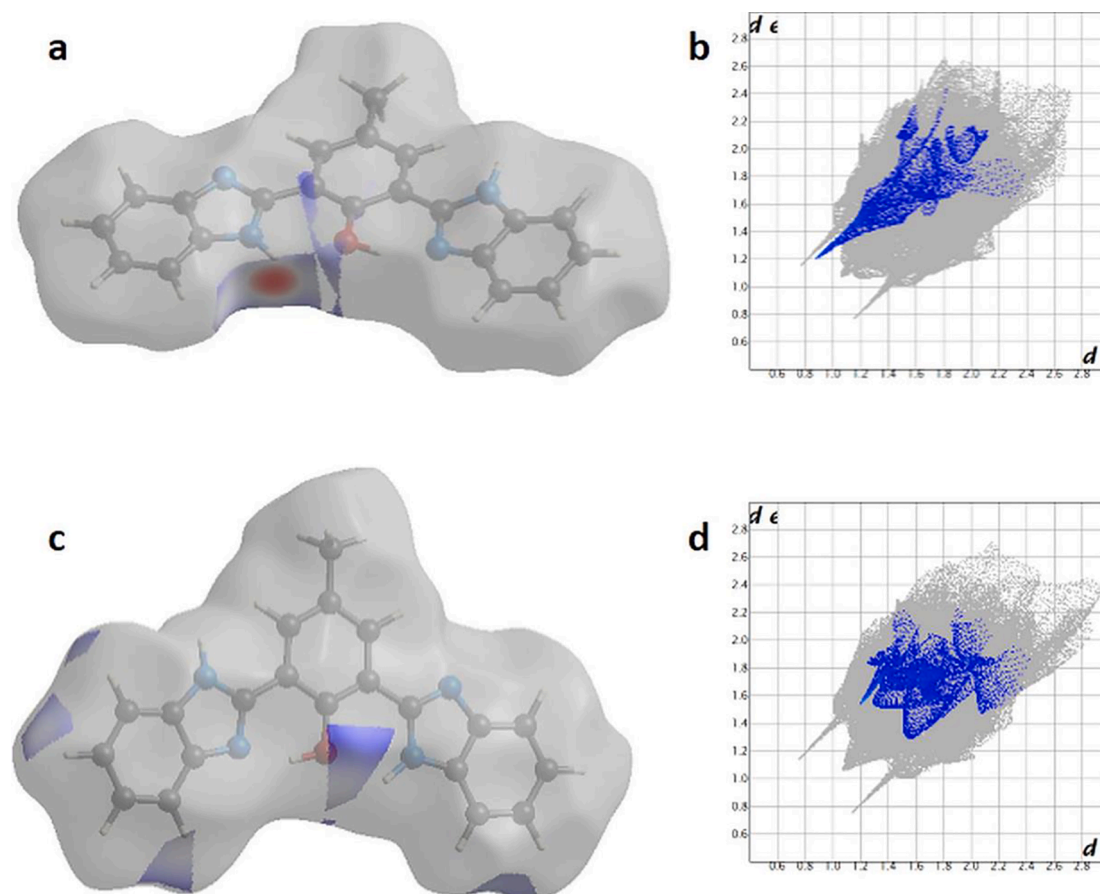


Fig. 6. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: a. Hirshfeld surface for O...H, b. fingerprint for O...H (3.6%), c. Hirshfeld surface for O...H, d. fingerprint for O...H (4.6%). In brackets, there is a given surface area included as a percentage of the total surface area.

of 252–300 nm was noted, whereas the bands from the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions from the phenyl to the benzimidazole moiety between 341 and 358 nm were registered (Fig. 12, Table S3) [28]. Moreover, in the range of 442–461 nm, the long wavelength bands related to the intra-ligand transitions, which were not observed in the solutions, appeared. This appearance can be connected with the increase in the rigidity of the molecules skeleton and different way of energy absorption. The bands were attributed based on the extinction coefficients.

The studies of the ligands fluorescence properties showed that the excitation at 290 nm leads to the emission in the range of 500–505 nm or 491–507 nm in dependence on the solvent polarity for **L1** and **L2**, respectively. However, when excitation was set at $\lambda_{em} = 360$ nm, the stronger intensity of the luminescence bands was noted ($\lambda_{em} = 541$ –550 nm for **L1** and $\lambda_{em} = 538$ –558 nm for **L2**). (Figs. 13–15, Table S2). In the case of **L1**, a slight hypsochromic shift of the emission bands together with the decrease in the solvent polarity was recorded. It can be related to the geometry distortion in the excited state, which implies a decrease in the resonance energy. Additionally, the emission bands registered after excitation at 360 nm were split into two parts for both **L1** and **L2** in all the solvents. In the case of **L2**, the quantum yield of the fluorescence in methanol was highest ($\phi = 0.39$) (Table S2). In the remaining solvents, it stayed at the same level in the range of 0.28–0.32. Moreover, the ϕ values in all the solvents were comparable to the ϕ values noted for **L1**. The large Stokes shift around 200 nm ($\lambda_{ex} = 290$ nm) for the both compounds, together with the DFT results, confirms the probability of the ESIP process occurrence. Similarly, like it was observed for the series of 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)phenols, in which Stokes shift between 113 and 160 nm was noted [23].

Moreover, the presence of active protons (two from the NH of imidazoles and one from the phenolic OH) influences the fluorescence

properties of the studied compounds by multiple fast proton exchange processes [28]. The difference between emission spectra in the intensity of the emission bands (lower in the solid state) registered in a solution and in the solid state was observed. Despite the lower fluorescence intensity in the solid state, the values are very high, so the compounds can be considered as promising candidates for use in the optical devices.

The lower intensity value can be connected with the intermolecular interactions between the adjacent molecules and, consequently, a different emission pathway. Interestingly, the excitation in the broad range between 400 and 440 nm for **L1** and 400–460 nm for **L2** resulted in the emission at 520 nm for **L1** and 505 nm for **L2**. The compounds with a broad emission can be used in LEDs. For the both ligands, a bathochromic shift of the emission bands in comparison with the solution was registered. (Fig. 16, Table S4). The red shift of the emission maxima was observed for most fluorescent compounds in the solid state, probably due to the π - π stacking of the aromatic rings in the molecules [40,41]. When the emission spectra registered in a solution and in the solid state are compared, it is possible to infer that the solvent destroys the π - π interactions, so the transition energy is increased in the solution, as it was observed previously [41].

3.4. Theoretical absorption and emission spectra

For the investigated tautomers of **L1** a) and **L2** b), the absorption and emission spectra were estimated in the state-specific approach for acetone, DMSO, and methanol. The full optimization of the singlet excited state geometry for the both ligands unequivocally shows the greater stability of the keto tautomer, which is obtained by the barrierless transition from the enol form. Thus, one can assume that while the absorption of the sample arises mainly from the enol tautomer

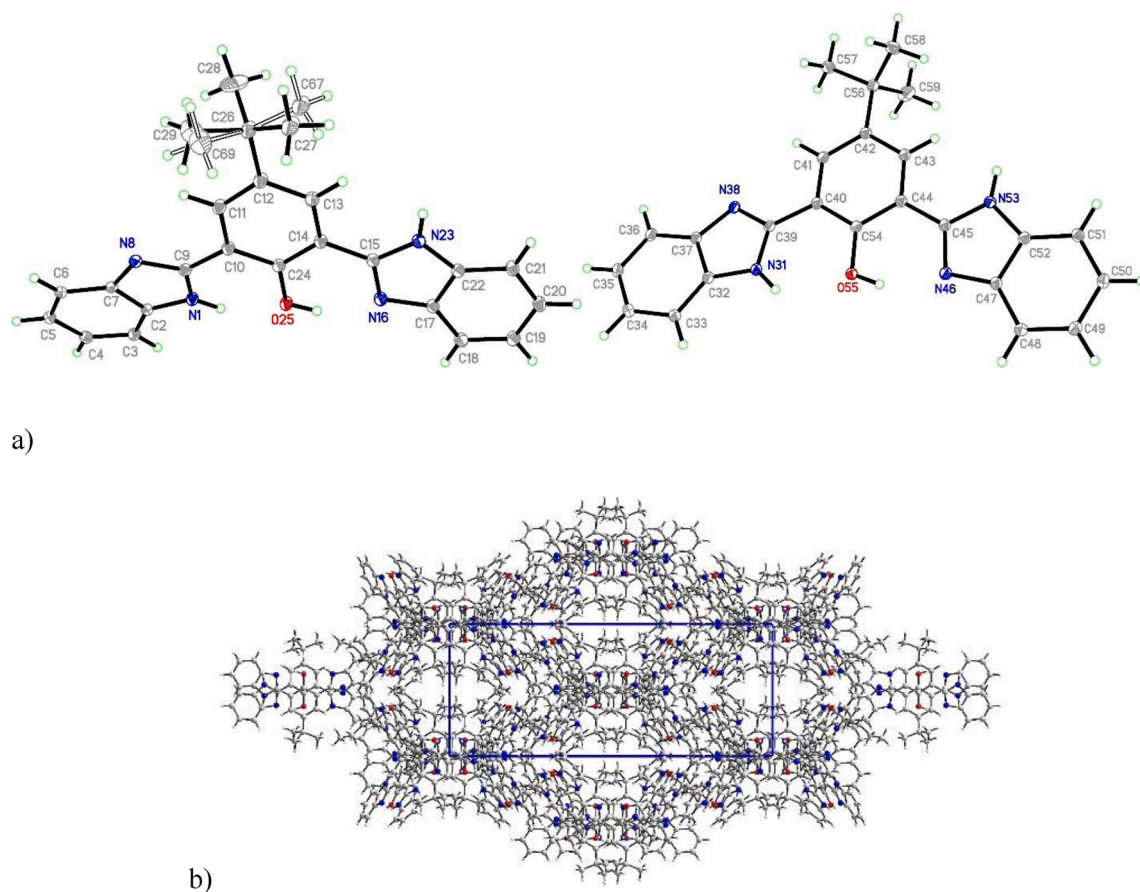


Fig. 7. The structure of **L2** 0.25 *n*-hexane with ellipsoids at the 30% probability level. For the O25 molecule, a rotational disorder of *tert*-butyl group is presented with two atom sets (0.6/0.4). a) The crystal network of **L2** 0.25 *n*-hexane.

dominating in the ground electronic state, the emission will occur mainly from the keto form generated upon the excited state proton transfer. The absorption spectrum for **L1** isomers in acetone is presented in Fig. 17. The most intensive transitions for both **L1** and **L2** in the enolic form occur at 306–308 nm in acetone. Their $\pi \rightarrow \pi^*$ character is determined by the shape of the HOMO and LUMO orbitals presented in the insets of Fig. 17. HOMO for the ligands is localized mostly on the benzimidazole moiety, which plays the role of a donor in the intramolecular hydrogen bond, while the LUMO orbital features the more symmetric electron density distribution, condensed predominantly on the central phenyl ring. The contribution from the corresponding occupied orbitals centered on the benzimidazole, which acts as a hydrogen bond acceptor can be noticed in the short wavelength range, at 277 nm for the both ligands.

3.5. Spectrofluorometric titration sensitivity of the compounds to the zinc (II) ions

To further investigate the sensing properties of the **L1** and **L2** compounds, the fluorescence titration with the Zn(II) salt was performed. Various volumes of the zinc(II) salts were added to the methanolic solutions of 2,6-bis(benzimidazol)phenoles. The position of the fluorescence emission peaks for each compound did not change in methanol, but the fluorescence intensity varied with different volumes of the zinc (II) salt. Therefore, we could conclude that in the Zn^{2+} -ligand species the ESIPT possibility was preserved as evidenced by the existence of a large Stoke's shift after the addition of Zn^{2+} (144–153 nm) [28]. The further addition of Zn^{2+} resulted in a gradual reduction of intensity of **L2** emission band registered at 443 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm). The successive addition of the Zn(II) salt in the volume ratio from 06:10 to 10:10

decreased the intensity of the emission band at 443 nm of the **L2**. Surprisingly, in the case of **L1**, the opposite behavior was observed. The intensity of the emission band at 434 nm increased (volume ratio **L1**: Zn^{2+} = 02:10 to 09:10) (Fig. 18). Also, the linear dependence of the emission intensity on the volume ratio of compound: zinc(II) salt was noted (Fig. S26).

Therefore, the preliminary studies of the emission properties of **L1** and **L2** showed that they can be applicable as sensitive fluorescent Zn^{2+} ions sensors. The formation of a rigid structure between 2,6-bis(benzimidazol)phenoles and Zn^{2+} inhibits the isomerization and ESIPT mechanism, thus leading to fluorescence enhancement.

3.6. Thin materials of 2,6-bis(benzimidazol)phenoles

The morphology and surface roughness of thin films were investigated by SEM and AFM techniques. In order to study the chemical composition of the films, EDS analyses were conducted for all the samples. The optimum parameters of the layers (roughness, thickness, and homogeneity) were obtained in the multistage spin coating process, at the spin speed 2500 rpm to 3000 rpm, and the coating time 5 or 10 s.

The two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images scanned over a surface area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ are shown in Fig. 19. The root-mean-square (RMS) parameters were calculated from the AFM images. The AFM images of the films indicate thin, amorphous layers of compounds deposited on the silicon surfaces with roughness parameters (of the deposited film) in the range $R_a = 0.562$ –21.3 nm and $R_q = 0.452$ –121 nm for **L1** (Fig. 19). For a series of **L2** materials, the roughness parameters equaled $R_a = 0.372$ –2.18 nm and $R_q = 0.52$ –3.09 nm. The values of the roughness parameters indicate the achievement of smooth films of 2,6-bis(benzimidazol)phenoles.

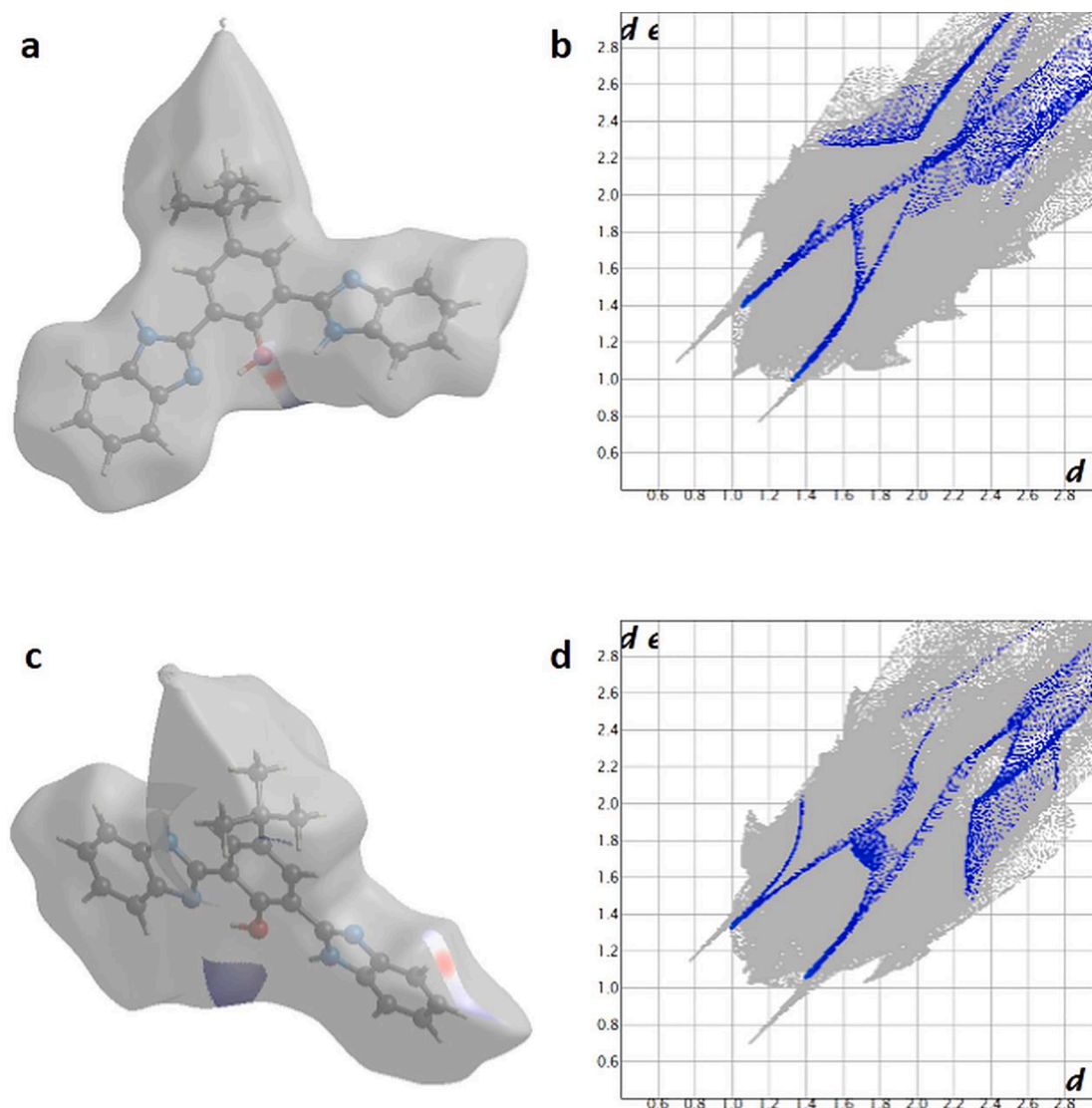


Fig. 8. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2·0.25 n-hexane**: a. Hirshfeld surface for O...H, b. fingerprint for O...H (2.8%), c. Hirshfeld surface for O...H, d. fingerprint for O...H (2.1%). In brackets, there is a given surface area included as a percentage of the total surface area.

The films have a uniform and dense morphology with the depth of the films between 2.61 and 67 nm. The EDS results indicate the presence of the compound on the silicon substrate. Moreover, the EDS mapping confirmed the presence of the 2,6-bis(benzimidazol)phenols over the entire silicon surface (Figs. 19, S27).

3.7. Fluorescence properties of the materials

The thin, homogeneous, fluorescent layers obtained by spin coating can be used as optical materials in the future. The thin materials exhibit fluorescence in the range of 503–533 nm for the **L1/Si** and **L2/Si** materials (Fig. 20, Table S5). The intensity of the emission bands is much lower in the case of thin films in comparison with solutions as well as the solid samples. This can result from different ways of energy dissipation in a solution and in the solid state. The solid powder samples are highly emissive, but in the case of thin materials, the emission bands intensity is much lower. It, in turn, can result from a much lower amount of the compound in the thin material in comparison with that in the solid powder.

4. Conclusions

Two compounds, **L1** and **L2**, derived from *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2**, respectively, were obtained and fully characterized. The X-ray structures for all the compounds were isolated. In all the molecules, the dependence of the crystal network on the solvent present in the crystal structure was noted.

Finally, the compounds are luminescent, both in the solution and in the solid state, which could be of significance in search for new LEDs. 2,6-bis(benzimidazol)phenols exhibit enol-keto tautomerism, which determines their emission properties. For the both ligands, the bathochromic shift of the emission bands in the solid state in comparison with the solution was registered. The results of DFT calculations, dual emission bands, large Stokes shift and the observed dependence of the emission bands on the solvent polarity suggest that the luminescence is connected with the ESIPT mechanism. Therefore due to the above observations, our compounds can be considered as very promising candidates as fluorescence sensors or components of the organic light emitting diodes. Using a spin coating process thin layers of the 2,6-bis(benzimidazol)phenols were obtained. The thin materials exhibit fluorescence in

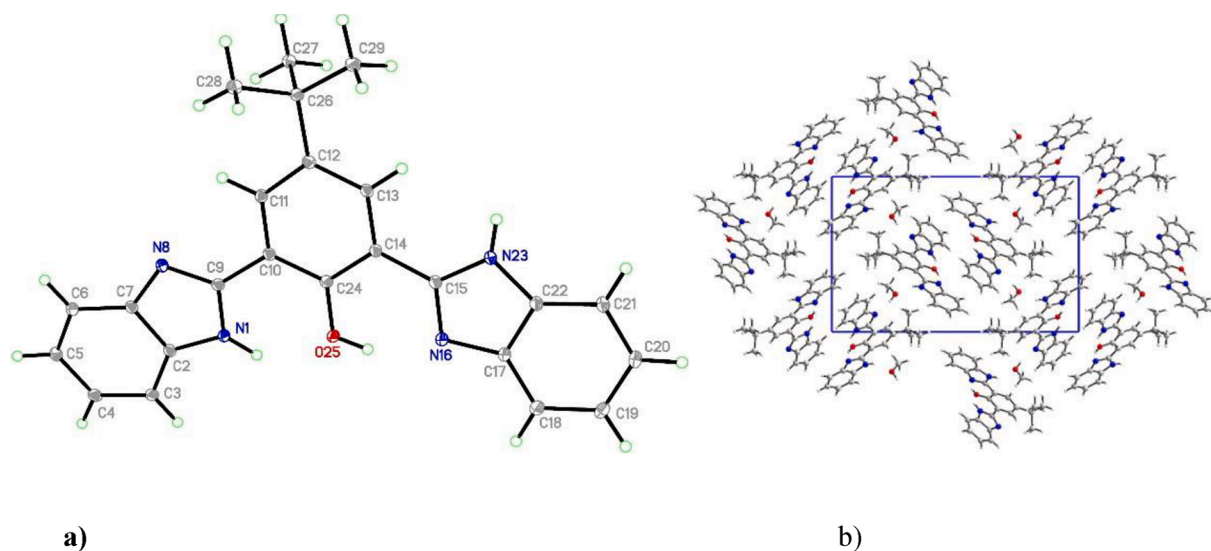


Fig. 9. The structure of **L2-MeOH** with the numbering scheme and ellipsoids at the 30% probability level a). The packing of **L2-MeOH** along the *a* axis shows stacking interactions between the aromatic rings in **L2** units. Methanol molecules are located in the crystal network cavities b).

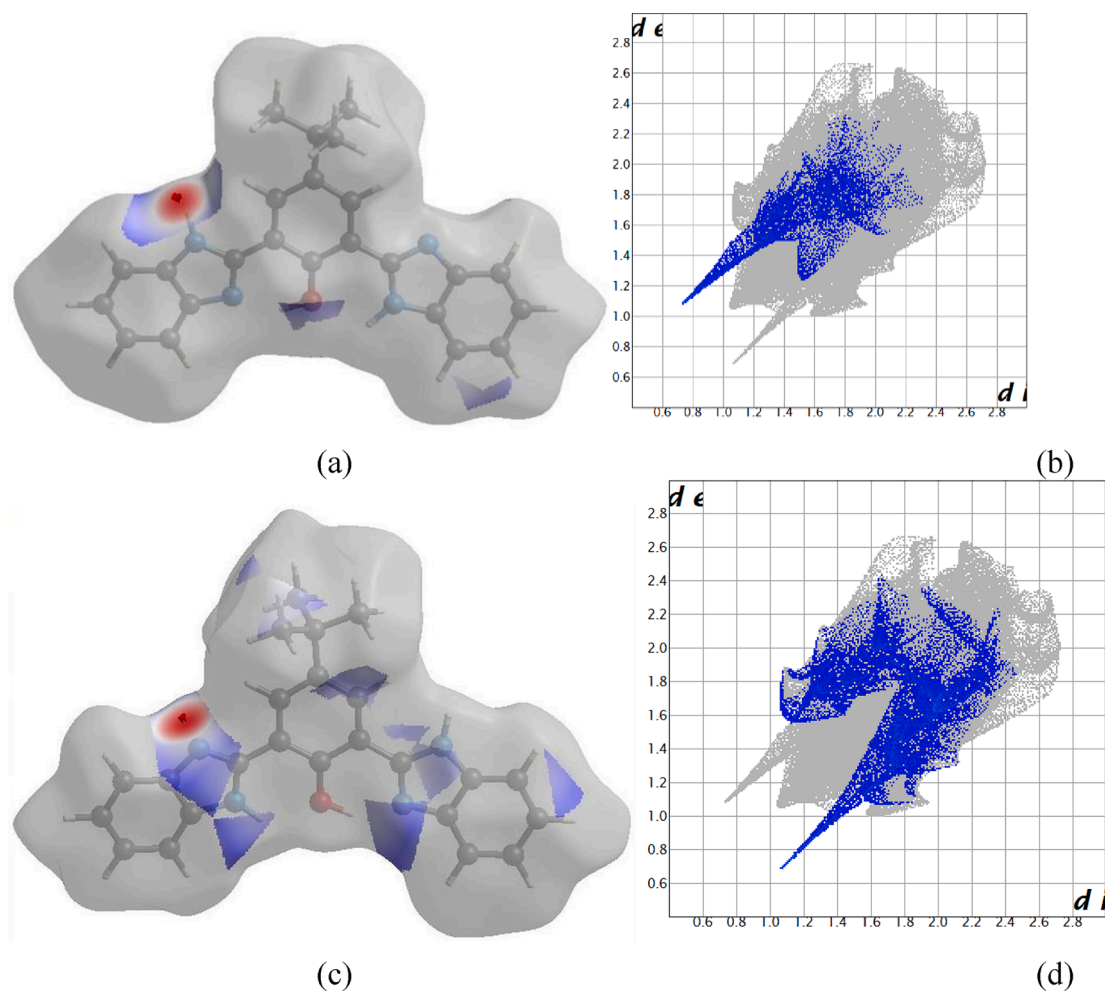


Fig. 10. The Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2-MeOH**: a. the Hirshfeld surface for O...H, b. fingerprint for O...H (4.3%), c. the Hirshfeld surface for N...H, d. fingerprint for N...H (9.3%). The surface area included as the percentage of the total surface area is given in brackets. The tips of the spikes observed at the fingerprint are marked as red arrows on the Hirshfeld surface.

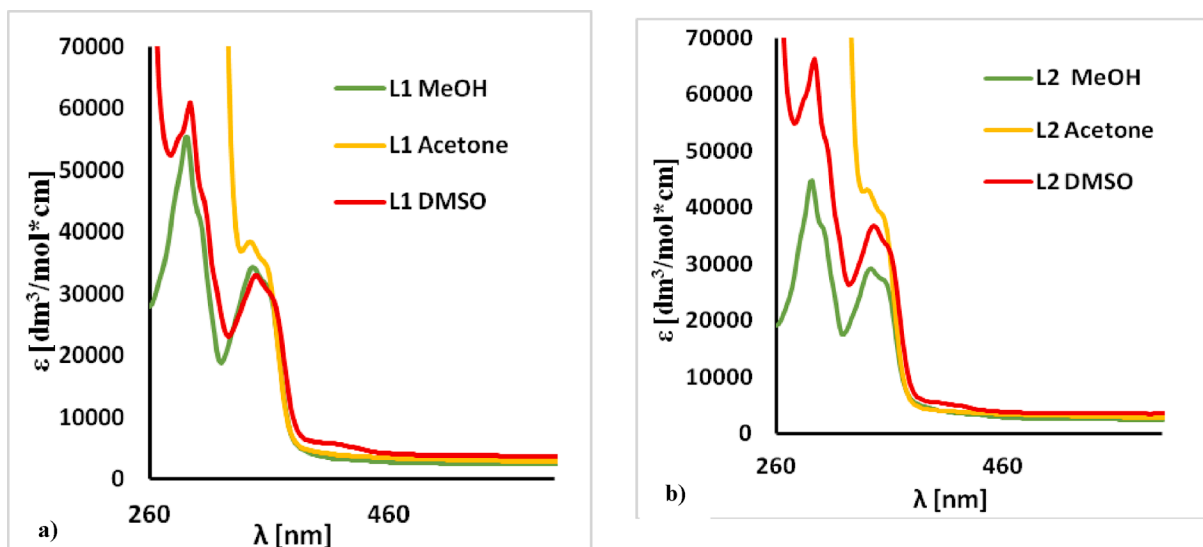


Fig. 11. Solution absorption spectra of a) L1 b) L2 in (MeOH, 1.43×10^{-5} mol/dm³), (Acetone, 1.7×10^{-5} mol/dm³), (DMSO, 1.18×10^{-5} mol/dm³), RT.

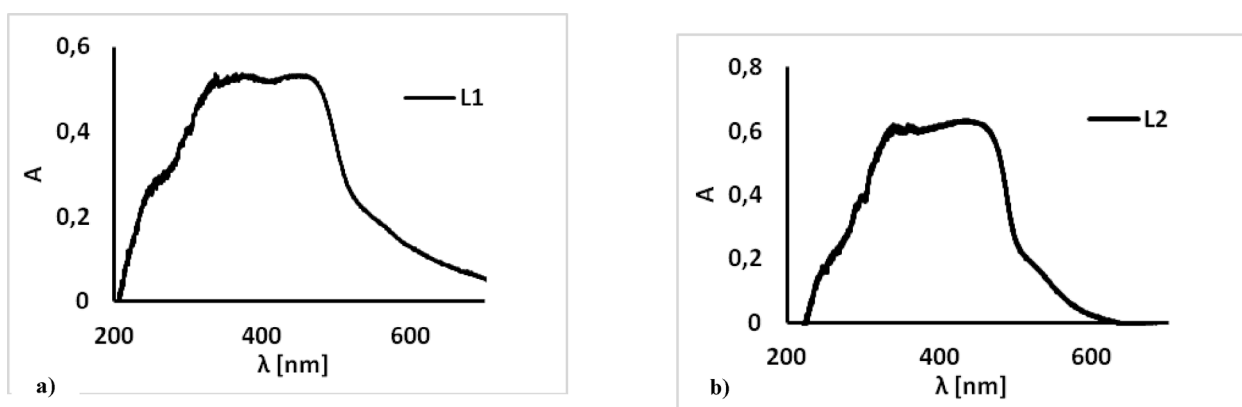


Fig. 12. Solid state absorption spectra of a) L1 and b) L2.

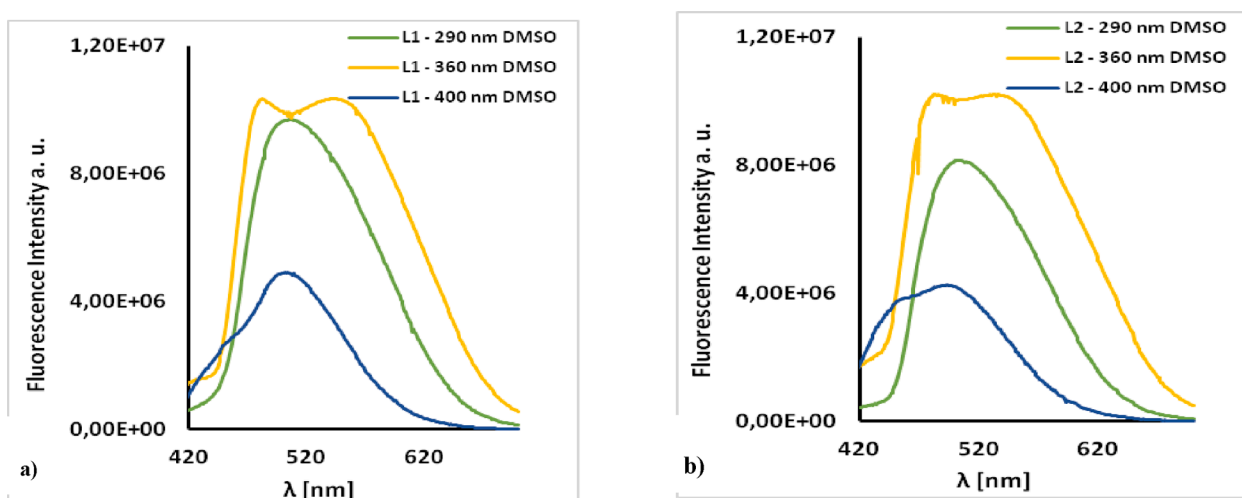


Fig. 13. Solution emission spectra of a) L1 and b) L2. λ_{ex} = 295 nm, 360 nm, 400 nm (DMSO, 1.18×10^{-5} mol/dm³ RT).

the range of 503–533 nm. Moreover, the preliminary studies showed that L1 and L2 are sensitive towards Zn²⁺ ions from the Zn(II) salt. The linear dependence on the emission intensity towards the zinc(II) salt concentration was noted.

Author contributions

Performance of all the theoretical calculations, description of the applied computational methodology and discussion of the obtained DFT

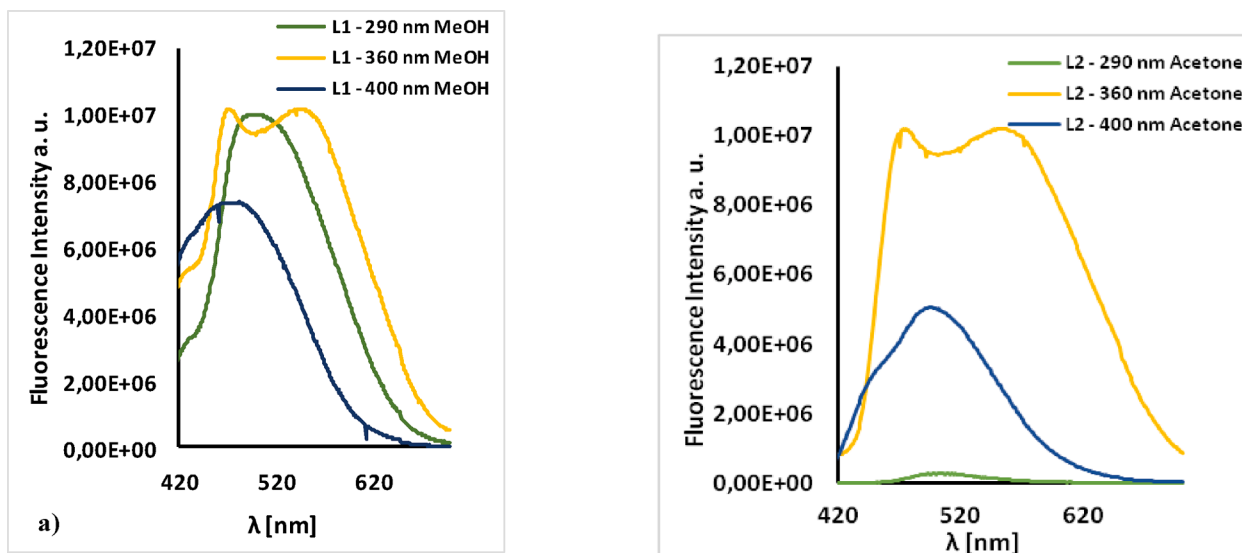


Fig. 14. Solution emission spectra of a) L1 and b) L2. $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}, 360 \text{ nm}, 400 \text{ nm}$ (MeOH, $1.43 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), RT.

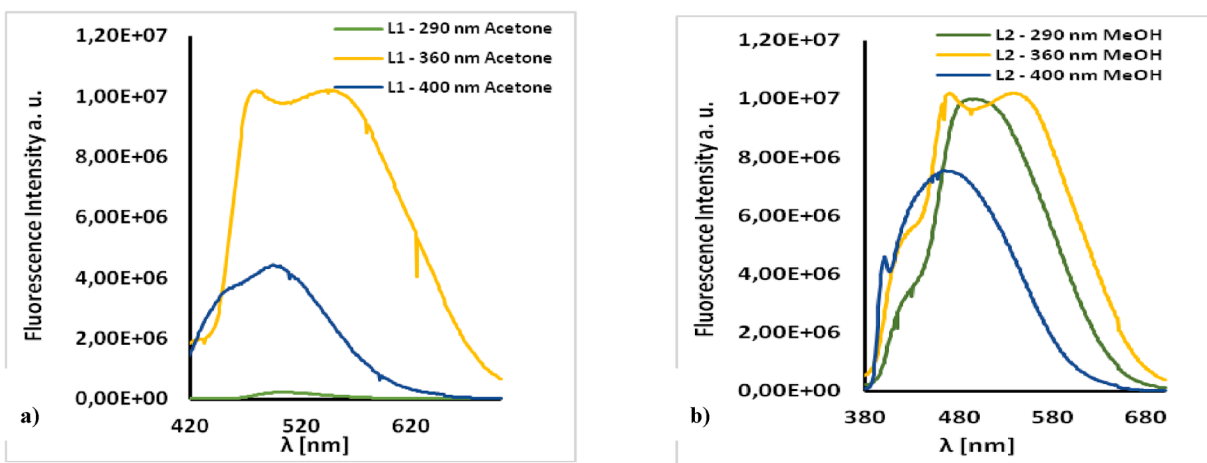


Fig. 15. Solution emission spectra of a) L1 and b) L2. $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}, 360 \text{ nm}, 400 \text{ nm}$ (Acetone, $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) RT.

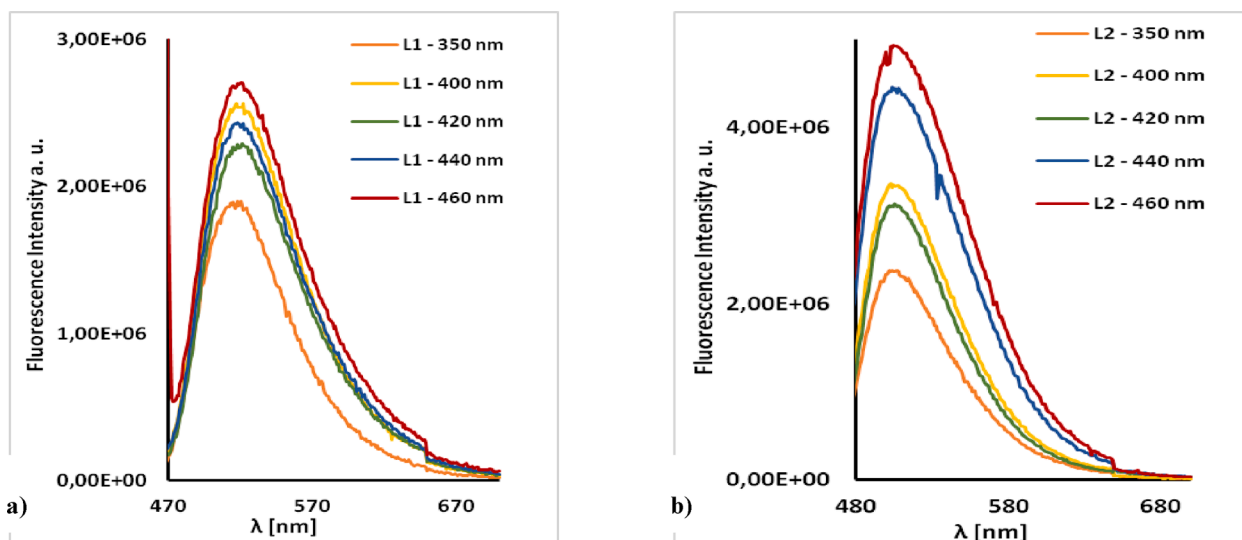


Fig. 16. Solid state emission spectra of ligands L1 a) and L2 b); $\lambda_{\text{ex}} = 350, 400, 420, 440, 460 \text{ nm}$.

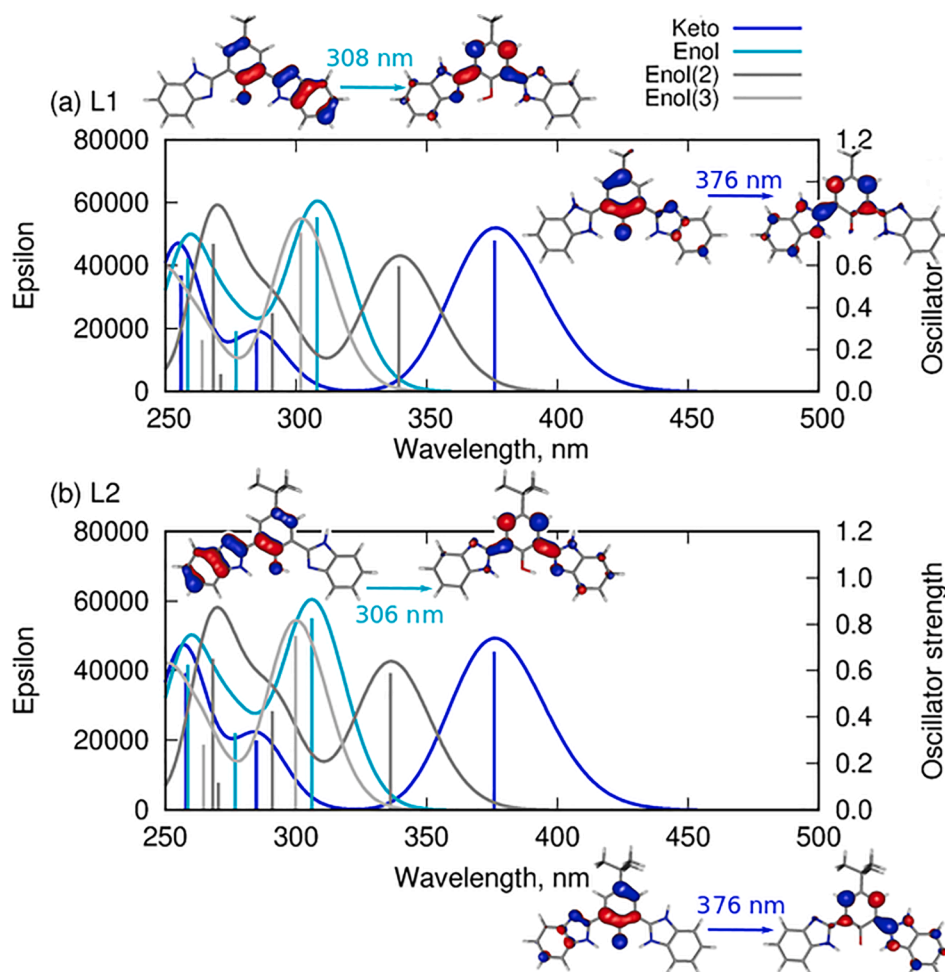


Fig. 17. Vertical absorption spectrum of L1 and L2 isomers within the ω B97X-D/def2-TZVP/PCM-SS(acetone): cyan line for the lowest energy enol tautomer, which is most abundant, blue for keto and grey for higher energy enol forms. The corresponding HOMO and LUMO orbitals for keto and enol tautomers, most important for the intensive transitions, are presented in the insets.

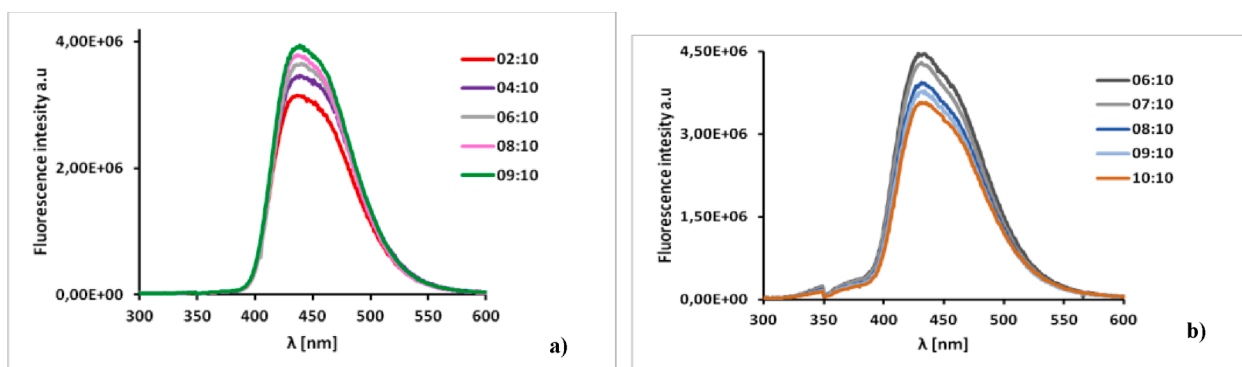


Fig. 18. Fluorescence spectra of a) L1 or b) L2 (5×10^{-4} M) with addition of increasing amount of Zn^{2+} (300 μl $c = 5.46 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) in a methanol, $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm a) $\lambda_{\text{em}} = 443$ nm L1, b) $\lambda_{\text{em}} = 434$ nm L2.

results, A.K.K.; Crystallography, Hirshfeld analysis, T.M.M.; performing the experiments, recording the UV-Vis and fluorescence spectra in various solvents, UV-Vis and fluorescence data collection, Hirshfeld analysis, D.J.; description of the obtained results and conceptualization, supervision, project administration, manuscript writing, M.B.; Manuscript editing (all authors). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

CRediT authorship contribution statement

Magdalena Barwiolek: description of the obtained results and conceptualization, formal analysis, funding acquisition, supervision, project administration, manuscript writing and manuscript editing. **Dominika Jankowska:** performing the experiments, recording the UV-Vis and fluorescence spectra in various solvents, UV-Vis and fluorescence data collection, Hirshfeld analysis, manuscript editing. **Anna Kaczmarek-Kędziera:** Conceptualization of the theoretical

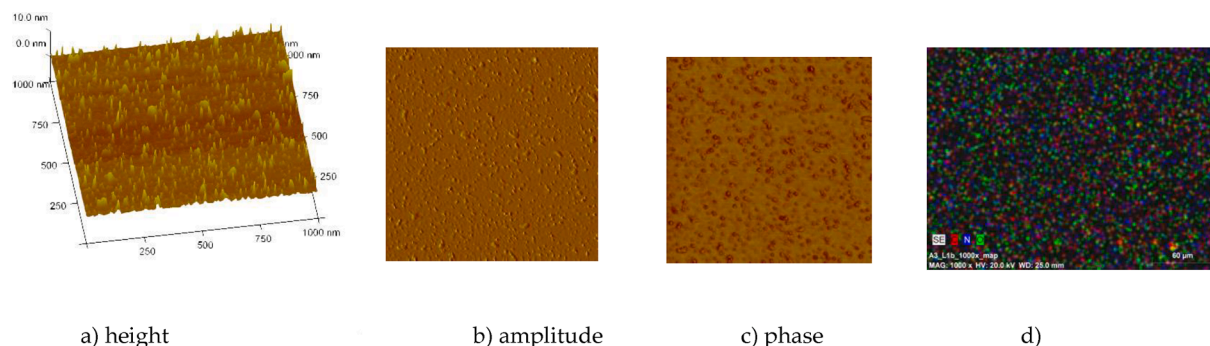


Fig. 19. AFM of L1/Si, 2000 rpm, 5 s, 15×3000 ppm, 20×2500 ppm time 5 s DMSO scan size $10 \mu\text{m}$, height (thickness) 67 nm and d) EDS mapping of L1/Si.

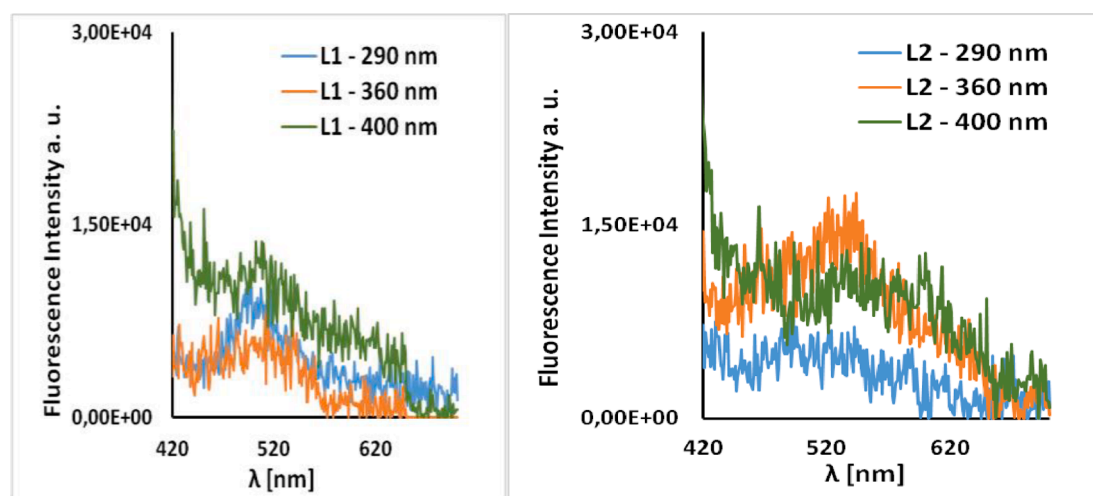


Fig. 20. Solid state emission spectra of a) L1 material - L1- 15×3000 ppm, 20×2500 ppm time 5 s DMSO b) L2- 15×3000 ppm, 20×2500 ppm, time 5 s, DMSO, $\lambda_{\text{ex}} = 290, 360$ and 400 nm.

calculations, description of the computational methodology and discussion of the DFT results, manuscript writing. **Tadeusz M. Muziol:** Crystallography-investigation, methodology, Hirshfeld analysis, manuscript writing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements:

Wrocław Centre for Networking and Supercomputing is gratefully acknowledged for the generous allotment of computational resources. The authors are indebted to Prof. Borys Ośmiałowski for support and discussions. Part of this studies was realized under grant4students IDUB project 4101.0000070.

The authors thank BA Dominika Kłos and BA Marta Guzera for recording fluorescence titration spectra.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004>.

[org/10.1016/j.poly.2022.116004](https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004).

References

- [1] W.Y. Su, R.K. Pan, J.L. Song, G.B. Li, S.G. Liu, Synthesis, crystal structures and cytotoxic activity of two zinc(II) complexes derived from benzimidazole derivatives, *Polyhedron* 161 (2019) 268–275, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.012>.
- [2] X. Zhang, J.Y. Liu, Solvent dependent photophysical properties and near-infrared solid-state excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence of 2,4,6-trisbenzothiazolylphenol, *Dyes Pigm.* 125 (2016) 80e88, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.10.002.
- [3] M.C. Davis, T.J. Groshens, 6-Dialkylaminobenzimidazole nonlinear optical dyes, *Synth. Commun.* 42 (18) (2012) 2664–2675, <https://doi.org/10.1080/00397911.2011.564342>.
- [4] T.R. Chen, Luminescence and electroluminescence of bis (2-(benzimidazol-2-yl) quinolinato) zinc. Exciplex formation and energy transfer in mixed film of bis (2-(benzimidazol-2-yl) quinolinato) zinc and N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, *J. Mol. Struct.* 737 (2005) 35–41, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.015>.
- [5] X. Wang, X. Fang, X. Yuan, F. Zhang, J. Yang, N. Ling, H. Yang, Synthesis, structure and photocatalytic properties of two novel Cd (II) coordination polymers based on 1-[(2-methyl-1H-benzimidazol-1-yl) methyl]-1H-benzotriazole, *J. Mol. Struct.* 1255 (2022), 132436, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132436>.
- [6] S. K. Panja J-type aggregation and thermochromic behavior of a Schiff base in solution: Role of keto-enol tautomerization, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 229 (2020) 117860, doi: 10.1016/j.saa.2019.117860.
- [7] H. Yin, B. Li, X. Zhao, Y. Liu, Y. Shi, D. Ding, Restriction of intramolecular torsion induces abnormal blue-shifted fluorescence in the aggregate state, *Dyes Pigm.* 201 (2022), 110192, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110192>.
- [8] D. Yang, W. Yang, Y. Tian, R. Zheng, Regulating the excited state behaviors of 2-benzoxazol-2-yl-4,6-di-*tert*-butyl-phenol fluorophore by solvent polarity: A theoretical simulation, *J. Chem. Phys.* 558 (2022), 111513, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111513>.
- [9] S. Kayal, K. Roy, Y.A. Lakshmana, S. Umapathy, Probing the effect of solvation on photoexcited 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole via ultrafast Raman loss

- spectroscopic studies. *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 044310. doi.org/10.1063/1.5028274.
- [10] P. Nag, N. Anand, S.R. Vennapusa, Ultrafast nonadiabatic excited-state intramolecular proton transfer in 3-hydroxychromone: a surface hopping approach, *J. Chem. Phys.* 155 (2021), 094301, <https://doi.org/10.1063/5.0060934>.
- [11] D. Tahmassebi, Theoretical studies of the tautomerism in oxazolidine and thiazolidine heterocyclic systems, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 638 (2003) 11–20, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00239-2).
- [12] K. Uzarevic, M. Rubcic, V. Stilinovic, B. Kaitner, M. Cindric, Keto–enol tautomerism in asymmetric Schiff bases derived from p-phenylenediamine, *J. Mol. Struct.* 984 (2010) 232–239, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.09.034>.
- [13] A. Kumar, S.K. Jain, R.C. Rastogi, A PM3 study of tautomerism in some 3,3'-methylenebis[4-hydroxycoumarin] systems, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 678 (2004) 55–61, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.02.041>.
- [14] W. Yin, Y. Li, N. Li, W.Y. Yang, H. An, J.R. Gao, Hybridization of triphenylamine and salicylaldehyde: a facile strategy to construct aggregation-induced emission luminogens with excited-state intramolecular proton transfer for specific lipid droplets and gram-positive bacteria imaging, *Adv. Opt. Mater.* 8 (2020) 1902027, <https://doi.org/10.1002/adom.201902027>.
- [15] B. Li, D.T. Zhang, Y.R. Li, X.B. Wang, H. Gong, Y.Z. Cui, A reversible vapor-responsive fluorochromic molecular platform based on coupled AIE-ESIPT mechanisms and its applications in anti-counterfeiting measures, *Dyes Pigm.* 181 (2020), 108535, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108535>.
- [16] W.Y. Zhang, T. Sakurai, M. Aotani, G. Watanabe, H. Yoshida, V.S. Padalkar, Y. Tsutsui, D. Sakamaki, M. Ozaki, S. Seki, Highly fluorescent liquid crystals from excited-state intramolecular proton transfer molecules, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1801349. doi: 10.1002/adom.201801349.
- [17] R.Q. Long, C. Tang, J.J. Xu, T. Li, C.Y. Tong, Y. Guo, S. Shi, D. Wang, Novel natural myricetin with AIE and ESIPT characteristics for selective detection and imaging of superoxide anions in vitro and in vivo, *ChemComm.* 55 (2019) 10912–10915, <https://doi.org/10.1039/c9cc05212g>.
- [18] G. Mohammadnezhad, H. Farrokhpour, H. Görls, W. Plass, Tautomerism in carbohydrate-derived salicylidene Schiff bases: Solution, solid-state, and theoretical investigations, *J. Mol. Struct.* 1230 (2021), 129853, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129853>.
- [19] E.I. El Ashry, Y. El Kilany, N. Nahas, A. Barakat, N. Al-Qurashi, H. Ghabbour, H.-K. Fun, Fun synthesis and crystal structures of benzimidazole-2-thione derivatives by alkylation reactions, *Molecules* 21 (1) (2015) 12.
- [20] A. Chowdhury, S. Dasgupta, A. Datta, Deprotonation-induced enhancement in fluorescence of 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)phenol, a Schiff base, *J. Chem. Phys. Impact* 3 (2021), 100057, <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100057>.
- [21] H. K-i Sakai, N. Kawamura, T. Kobayashi, C. Ishikawa, T. Ikeda, T.A. Kikuchi, Highly efficient solid-state red fluorophores using ESIPT: crystal packing and fluorescence properties of alkoxy-substituted dibenzothiazolylphenols, *CrystEngComm* 16 (2014) 3180–3185, <https://doi.org/10.1039/C3CE42109K>.
- [22] B. Suh, D. Gil, S. Yoon, K.T. Kim, C. Kim, A Practical Hydrazine-Carbothioamide-Based Fluorescent Probe for the Detection of Zn²⁺: Applications to Paper Strip, Zebrafish and Water Samples. *Chemosensors* 10 (2022) 32.m. doi: 10.3390/chemosensors10010032.
- [23] A.O. Eseola, H. Görls, M. Bangesh, W. Plass, ESIPT-capable 2,6-di(1H-imidazol-2-yl)phenols with very strong fluorescent sensing signals towards Cr(III), Zn(II), and Cd(II): molecular variation effects on turn-on efficiency, *New J. Chem.* 42 (2018) 7884, <https://doi.org/10.1039/c8nj01265b>.
- [24] R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, D.S. Russell, Determination of iron, manganese, and zinc by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1767–1770, <https://doi.org/10.1021/ac50061a054>.
- [25] G.A. Antunes, H.S. Dos Santos, Y.P. Da Silva, M.M. Silva, C.M.S. Piatnicki, D. Samios, Determination of iron, copper, zinc, aluminum, and chromium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry using a microemulsion preparation method, *Energy Fuels* 31 (2017) 2944–2950, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03360>.
- [26] A. Khan, E.S. Salama, Z. Chen, H. Ni, S. Zhao, T. Zhou, R.K. Yaxin Pei, Z. Sani, P. Ling, X Li Liu, A novel biosensor for zinc detection based on microbial fuel cell system, *Biosens. Bioelectron.* 147 (2020), 111763, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111763>.
- [27] M. Barwiolek, A. Kaczmarek-Kedziera, T. Muziol, D. Jankowska, J. Jezierska, A. Bieńko, Dinuclear copper(II) complexes with Schiff bases derived from 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde and histamine or 2-(2-aminoethyl)pyridine and their application as magnetic and fluorescent materials in thin film deposition, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (13) (2020) 4587, <https://doi.org/10.3390/ijms21134587>.
- [28] M. Barwiolek, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, M. Babinska, A. Tafelska-Kaczmarek, E. Larsen, E. Szlyk, The synthesis, characterization and fluorescence properties of new benzimidazole derivatives, *J. Lumin.* 211 (2019) 88–95, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.026>.
- [29] W. Kabsch, XDS, *Acta Crystallogr. D.* 66 (2) (2010) 125–132.
- [30] M. Krug, M.S. Weiss, U. Heinemann, U. Mueller, XDSAPP: A graphical user interface for the convenient processing of diffraction data using XDS, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 568–572, <https://doi.org/10.1107/S0021889812011715>.
- [31] CrysAlis Red and CrysAlis CCD. Oxford Diffraction Ltd. Abingdon, Oxfordshire, CrysAlis Red and CrysAlis CCD, (2000).
- [32] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [33] K. Brandenburg, Diamond, Release 4.6.8, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. No Title, (2022).
- [34] L.J. Farrugia, WinGX and ORTEP for windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854, <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [35] H. Gunther, NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry. 2nd ed.; John Wiley&Sons Ltd: New York, NY, USA, 1998.
- [36] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* 54 (2021) 1006–1011, <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- [37] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32, <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- [38] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm.* 4 (2002) 378–392, <https://doi.org/10.1039/B203191B>.
- [39] Y.A. Ustynyuk, N.E. Borisova, V.M. Nosova, M.D. Reshetova, S. Talismanov, S. E. Nefedov, G.A. Aleksandrov, I.L. Eremenko, I.I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull.* 51 (2002) 488–498.
- [40] S. Qing, W. Qiao-Lin, L. Guang-Hua, L. Xiao-Ming, M. Ying, Bis-salicylaldehyde zinc complexes: Syntheses, characterization and luminescent properties, *Polyhedron* 26 (2007) 5053–5060, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.07.006>.
- [41] M. Barwiolek, D. Jankowska, M. Chorobinski, A. Kaczmarek-Kedziera, I. Łakomska, S. Wojtulewski, T.M. Muziol. New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition. *RSC Adv.* 11 (2021) 24515–24525.

Structural and optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions

Magdalena Barwiolek^{1*}, Dominika Jankowska¹, Anna Kaczmarek-Kędziera¹, Tadeusz M. Muziol¹

¹ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, 87-100 Torun, Poland, e-mail: mbarwiolek@umk.pl (M.B.); dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D.J); teoadk@chem.umk.pl (A.K.K.); tadeuszmuziol@chem.umk.pl (T.M.M).

Table of contents:

- Figure S1.** ¹H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S2.** ¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S3.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S4.** ¹H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S5.** ¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S6.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S7.** ¹H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S8.** ¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S9.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S10.** IR spectrum of **L1**.
- Figure S11.** ¹H NMR spectrum of **L2** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S12.** ¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S13.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, acetone-d₆).
- Figure S14.** ¹H NMR spectrum of **L2** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S15.** ¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S16.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, DMSO-d₆).
- Figure S17.** ¹H NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S18.** ¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S19.** ¹H¹³C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol-d₄).
- Figure S20.** IR spectrum of **L2**.

Figure S21. NMR chemical shift [ppm] estimated with the omega-B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach for (a) keto and (b) enol tautomer of **L1** and (c) keto and (d) enol tautomer of **L2**.

Figure S22. Tautomeric forms of **L1** together with corresponding transition states, optimized with the omega-B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach. In blue - the lowest energy tautomer. The relative energy and relative Gibbs free energy is given in kcal/mol.

Figure S23. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (47.2%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (19.0%), e. Hirshfeld surface for N...H, f. fingerprint for N...H (9.6%) for O24 molecule and h. Hirshfeld surface for H...H, h. fingerprint for H...H (48.9%), i. Hirshfeld surface for C...H, j. fingerprint for C...H (28.5%), k. Hirshfeld surface for N...H, l. fingerprint for N...H (9.3%) for O54 molecule. In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area.

Figure S24. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2**: a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (59.2%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (22.6%), e. Hirshfeld surface for O...H, f. fingerprint for O...H (2.8%), g. Hirshfeld surface for N...H, h. fingerprint for N...H (9.1%) for O25 molecule and i. Hirshfeld surface for H...H, j. fingerprint for H...H (58.7%), k. Hirshfeld surface for C...H, l. fingerprint for C...H (24.1%), m. Hirshfeld surface for O...H, n. fingerprint for O...H (2.1%), o. Hirshfeld surface for N...H, h. fingerprint for N...H (8.1%) for O55 molecule. In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area.

Figure S25. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of (**3**): a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (58.0%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (18.0). In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area. Tips of the spikes observed at the fingerprint are marked as red arrows on the Hirshfeld surface.

Figure S26. The dependence of the intensity of the fluorescence on the volume of Zn^{2+} ions. (volume ratio: 02;10, 04;10, 06;10, 08;10 and 09;10 for **L1**, and : 06;10, 07;10, 08;10, 09;10, 10;10 for **L2**).

Figure S27. SEM of **L2**/Si, a)-b) **L2**–15 x 3000 rpm, 20 x 2500 rpm, time 5s, DMSO, scan size 1 μm , c) EDS mapping of **L2**/Si, d).

Table S1. The results of the data collections and refinement for **L1**·0.5 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, **L2**·0.25 n-hexane and **L2**·MeOH.

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, $\lambda[\text{nm}]$ (ϵ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], Q).

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds in the solid state, ($\lambda[\text{nm}]$, A).

Table S4. Relevant fluorescent data of studied compounds in the solid state (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

Table S5. Relevant fluorescent data of thin materials (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

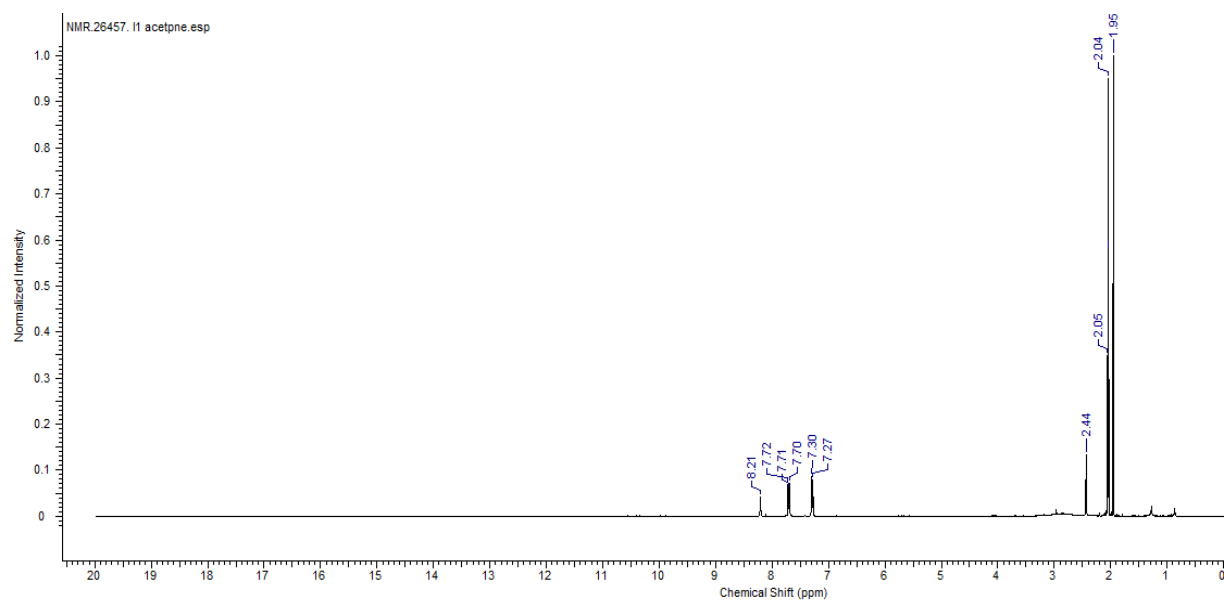


Figure S1. ^1H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone- d_6).

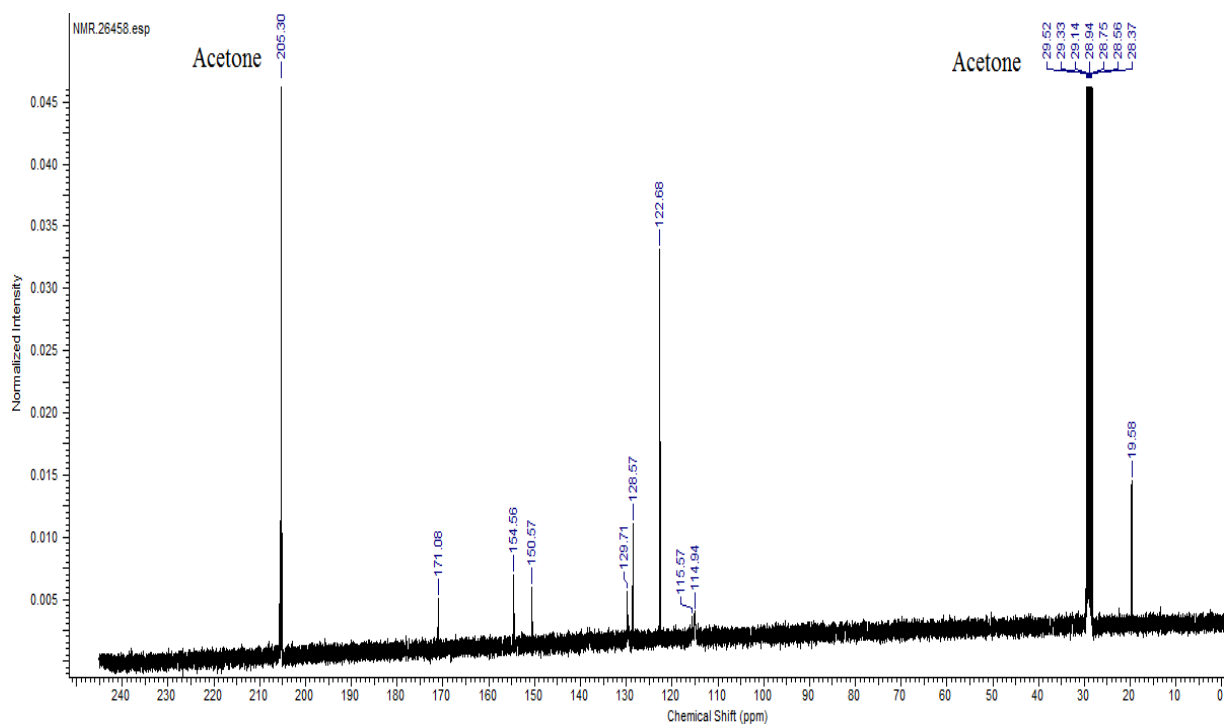


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone- d_6).

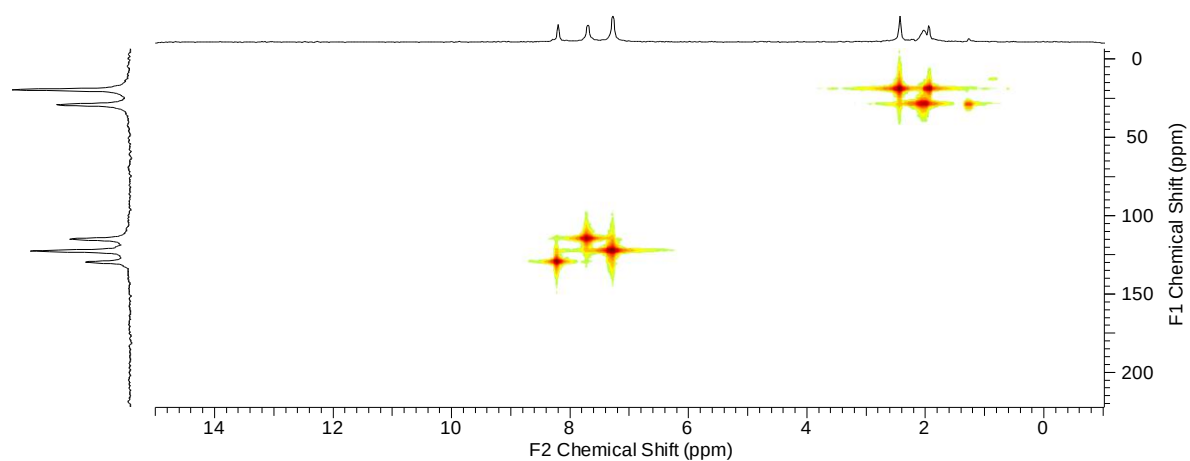


Figure S3. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of **L1** (400 MHz, acetone- d_6).

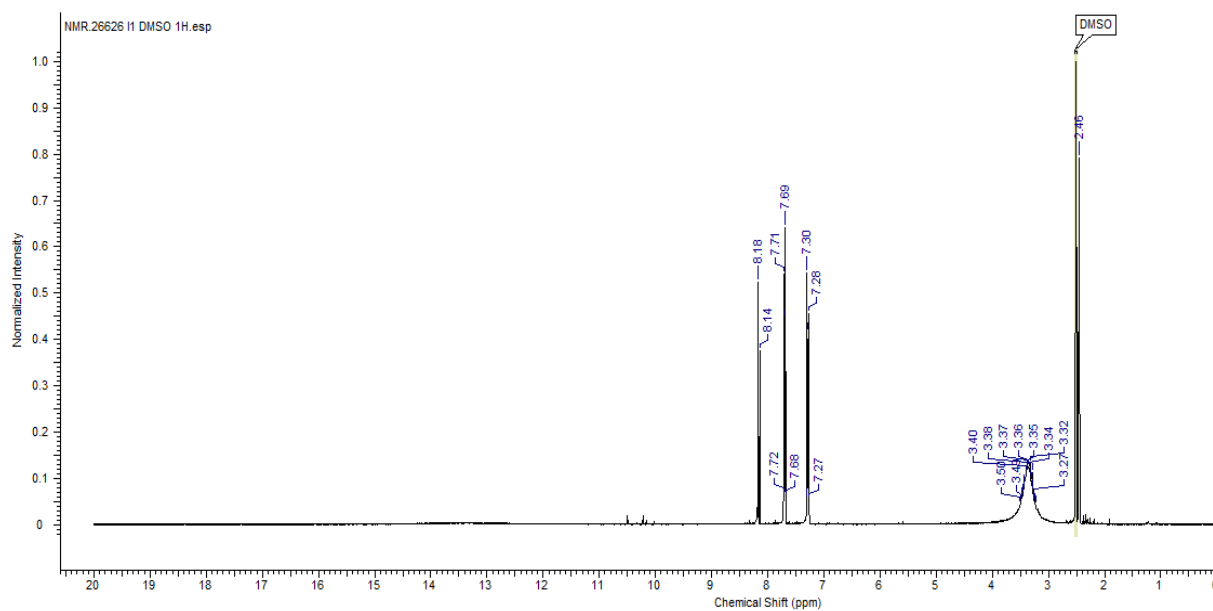


Figure S4. ^1H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO- d_6).

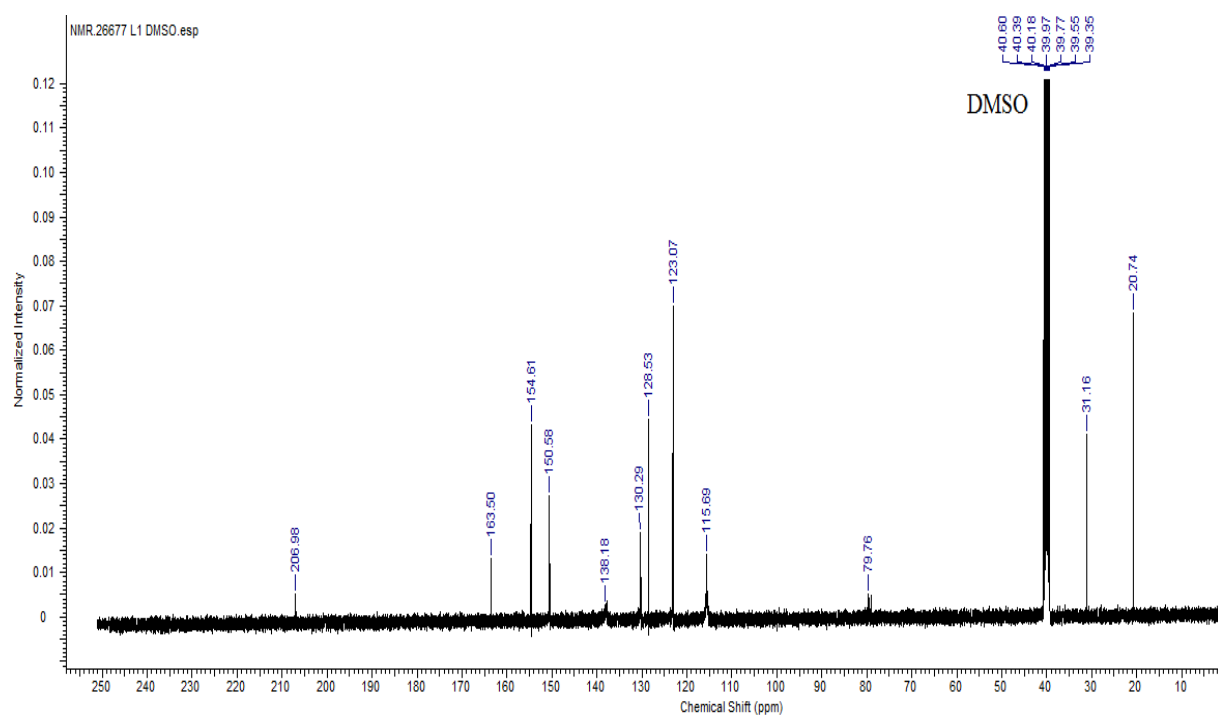


Figure S5. ^{13}C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO-d_6).

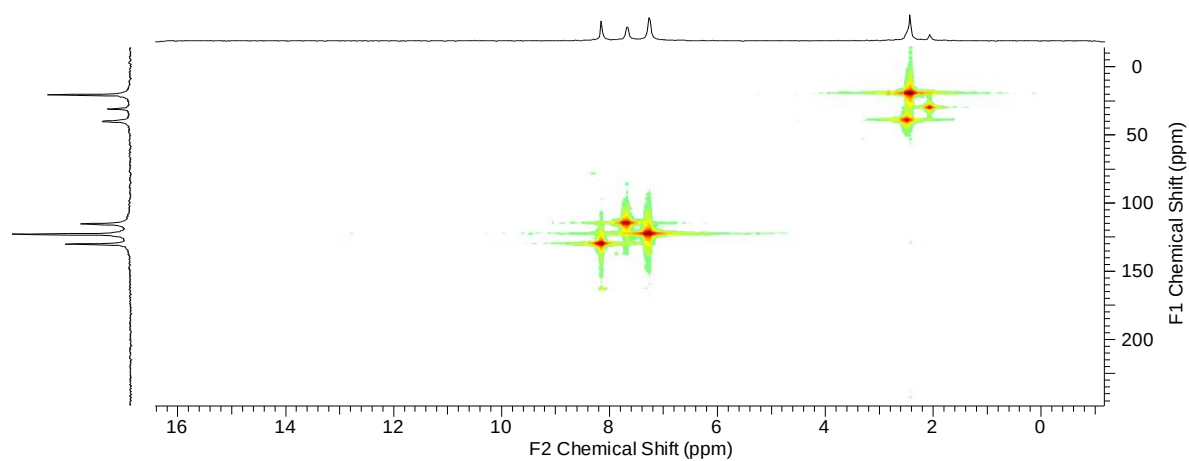


Figure S6. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of **L1** (400 MHz, DMSO-d_6).

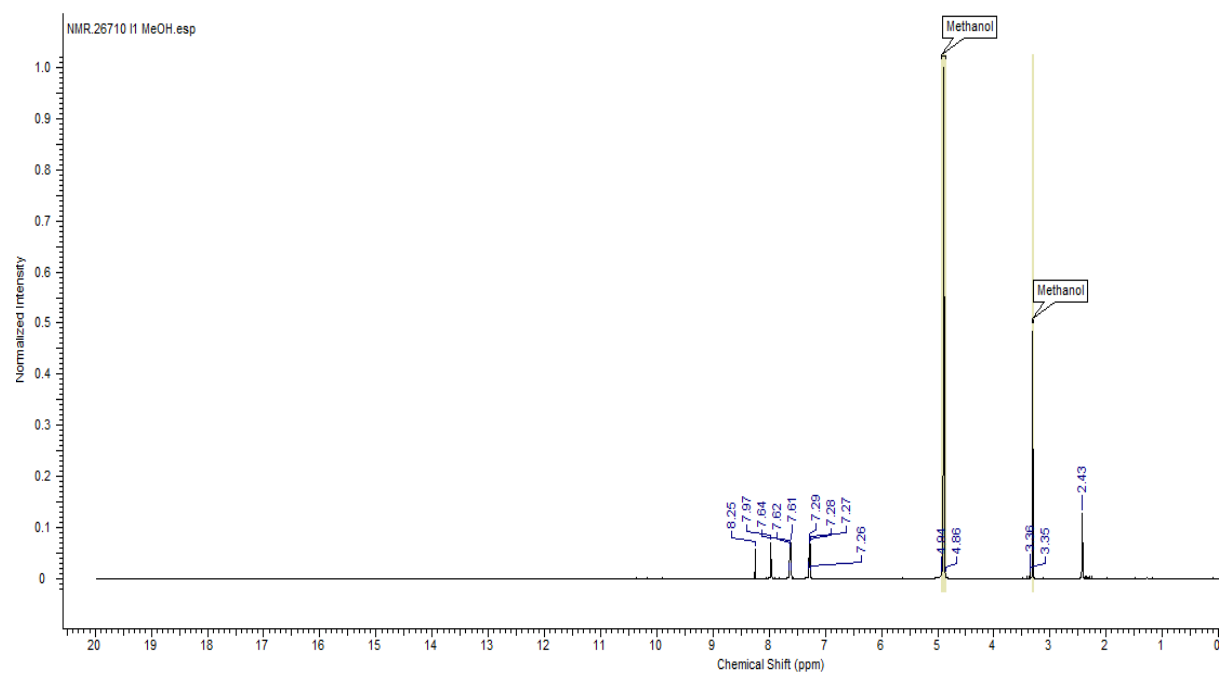


Figure S7. ^1H NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol- d_4).

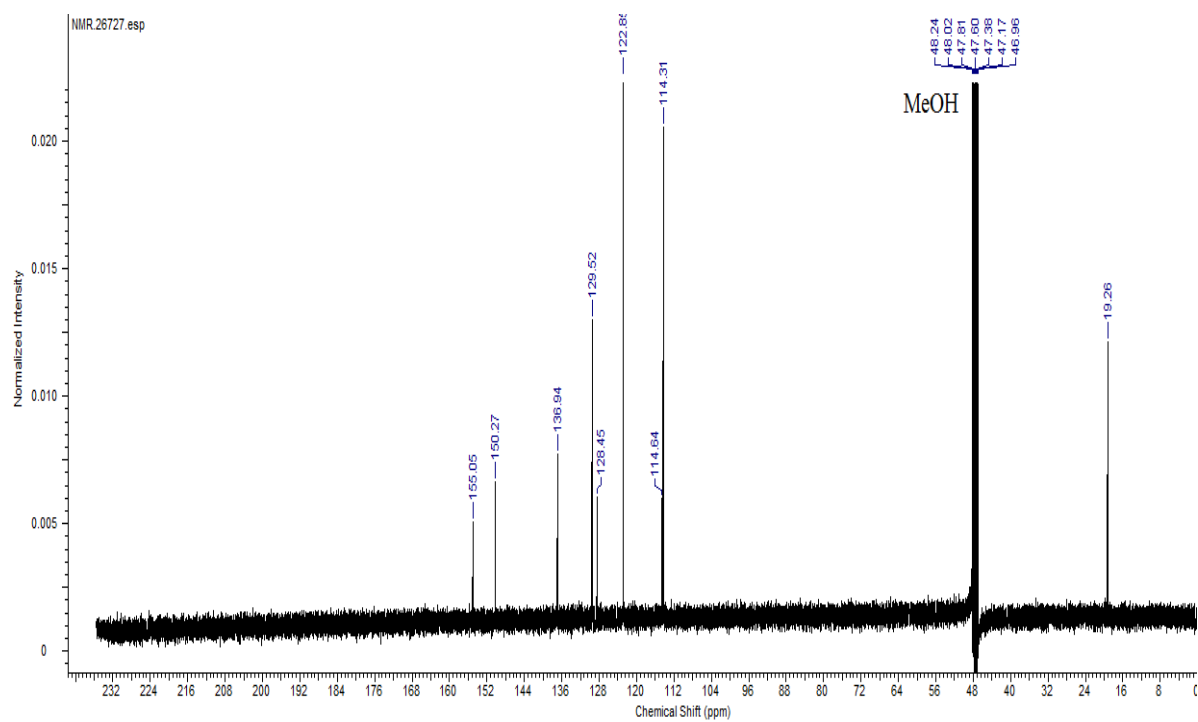


Figure S8. ^{13}C NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol- d_4).

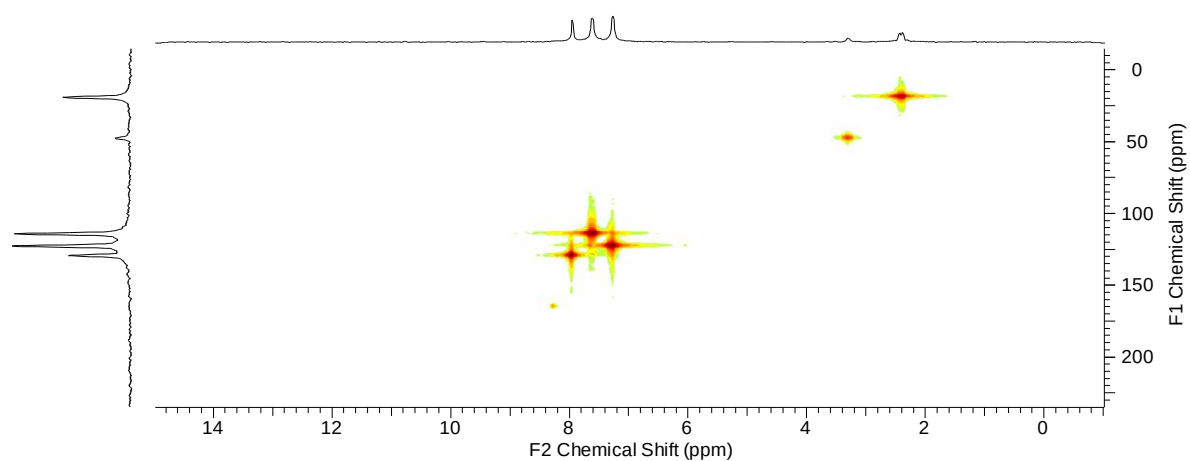
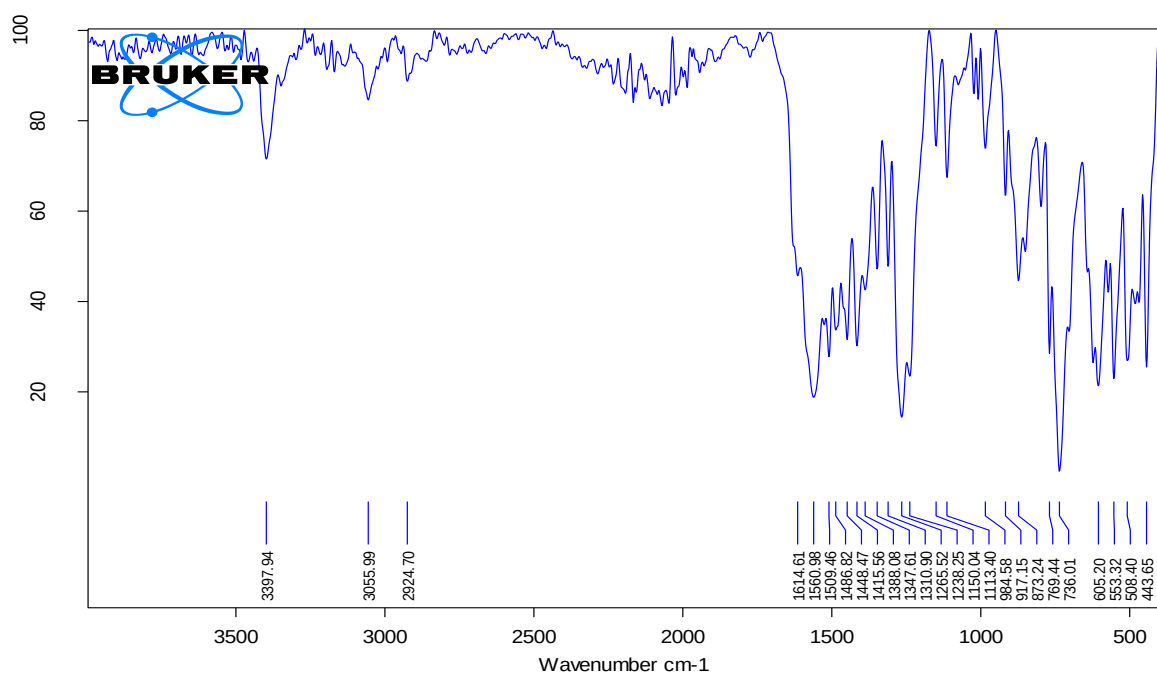


Figure S9. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of **L1** (400 MHz, methanol- d_4).



C:\Users\Misia\Desktop\L1B 11.02 L1B 11.02 02/18/22

2022-02-18

Figure S10. IR spectrum of **L1**

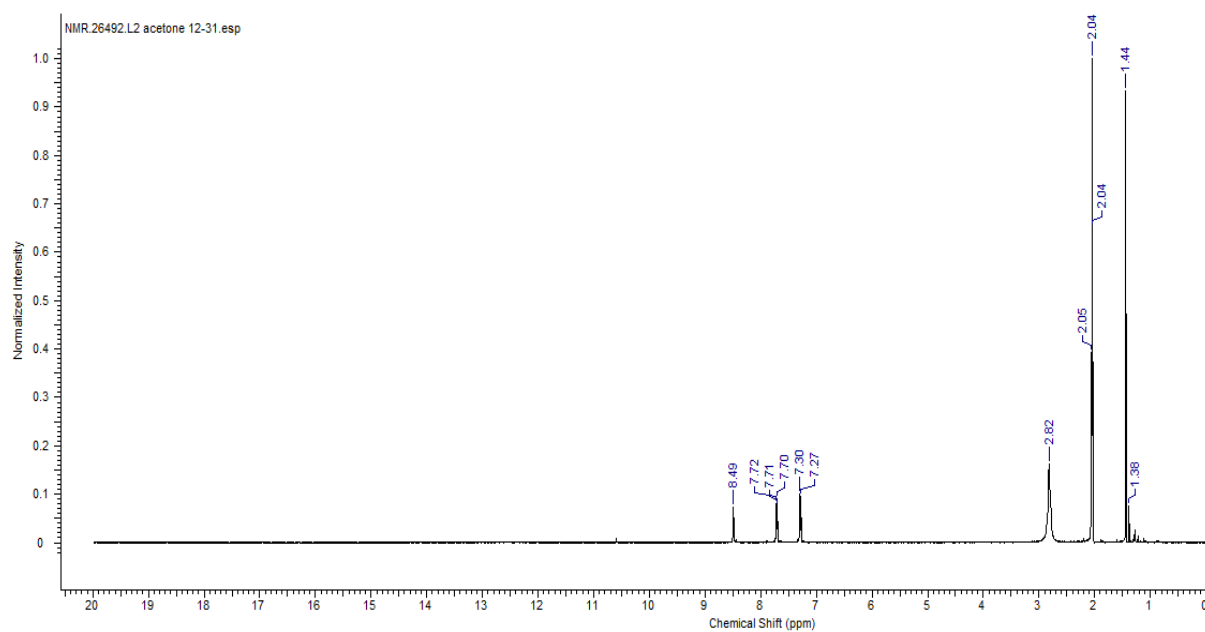


Figure S11. ^1H NMR spectrum of L2 (400 MHz, acetone- d_6).

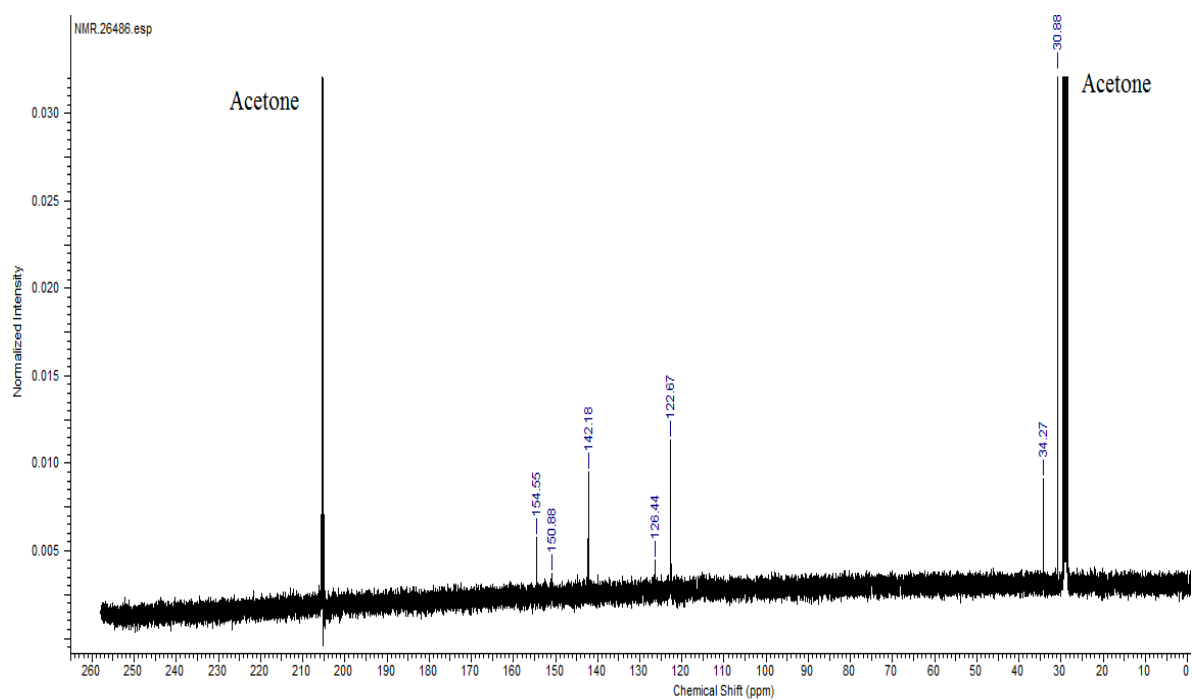


Figure S12. ^{13}C NMR spectrum of L2 (400 MHz, acetone- d_6).

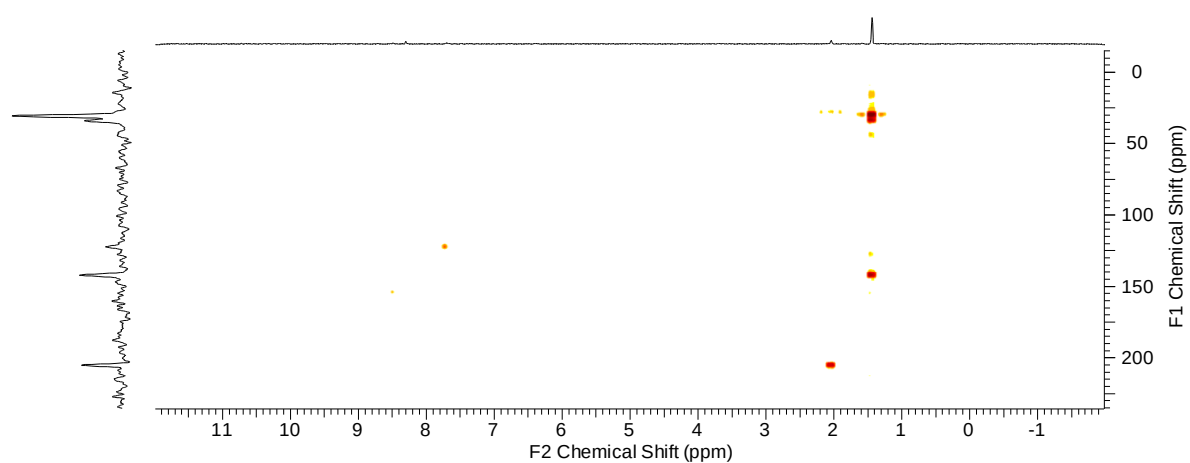


Figure S13. ^1H ^{13}C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, acetone- d_6).

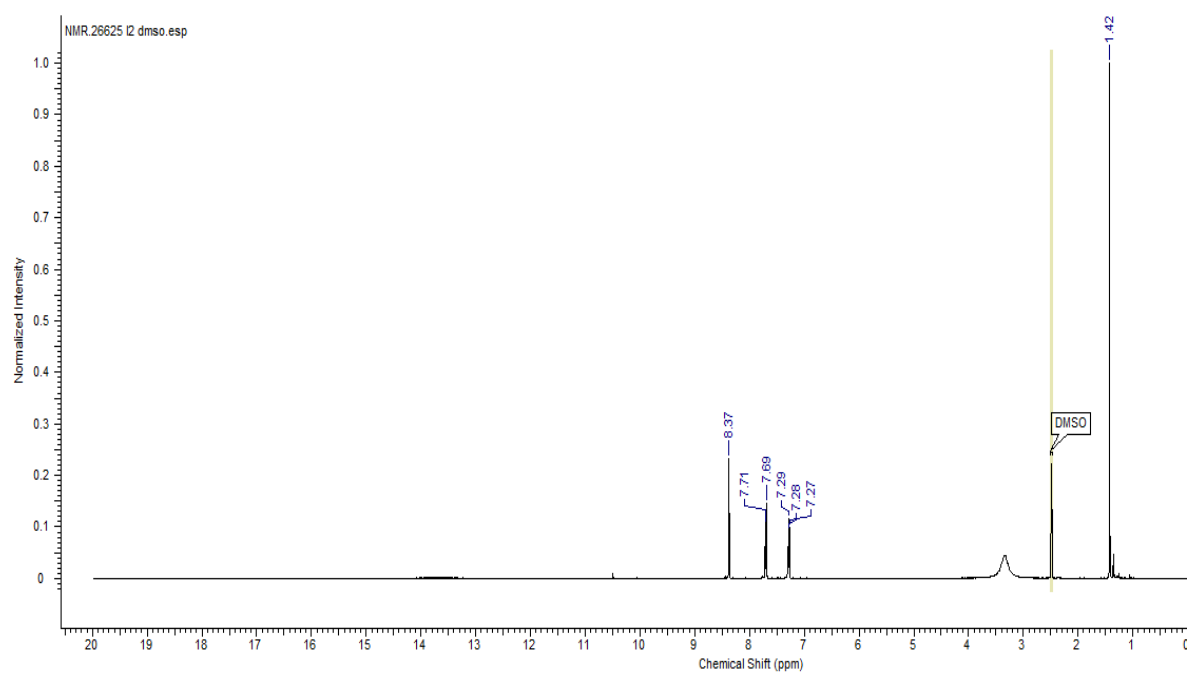


Figure S14. ^1H NMR spectrum of **L2** (400 MHz, DMSO- d_6).

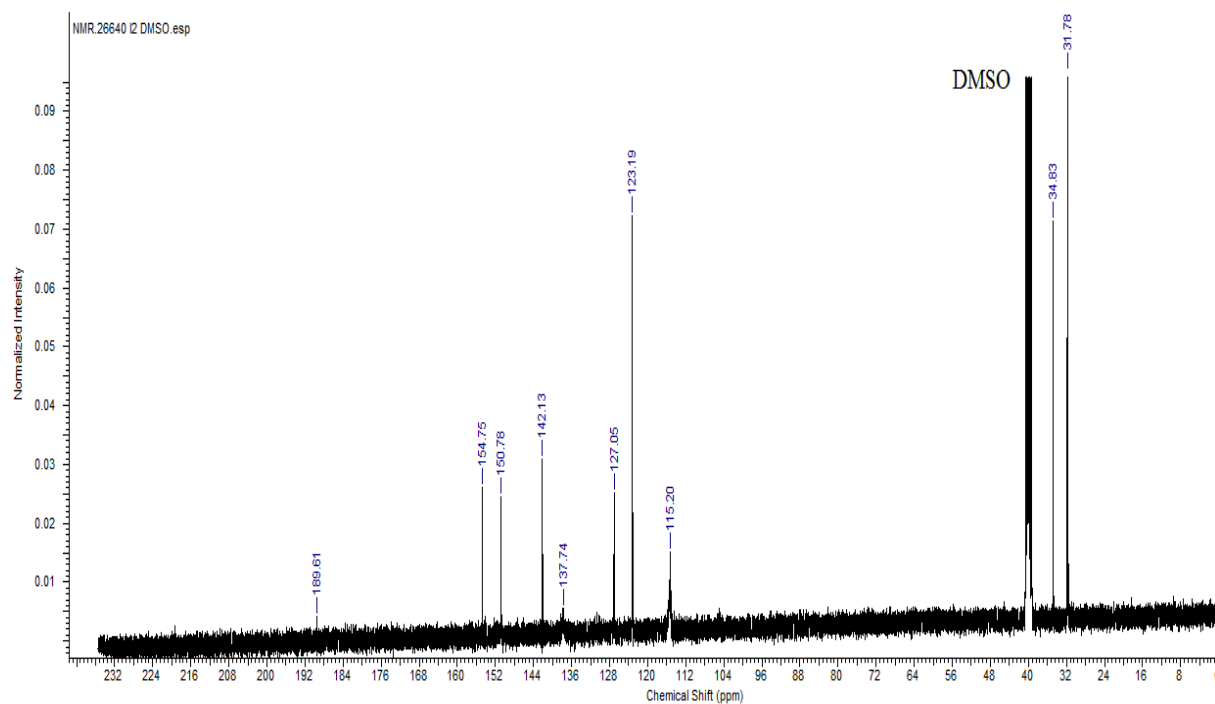


Figure S15. ^{13}C NMR spectrum of L2 (400 MHz, DMSO-d_6).

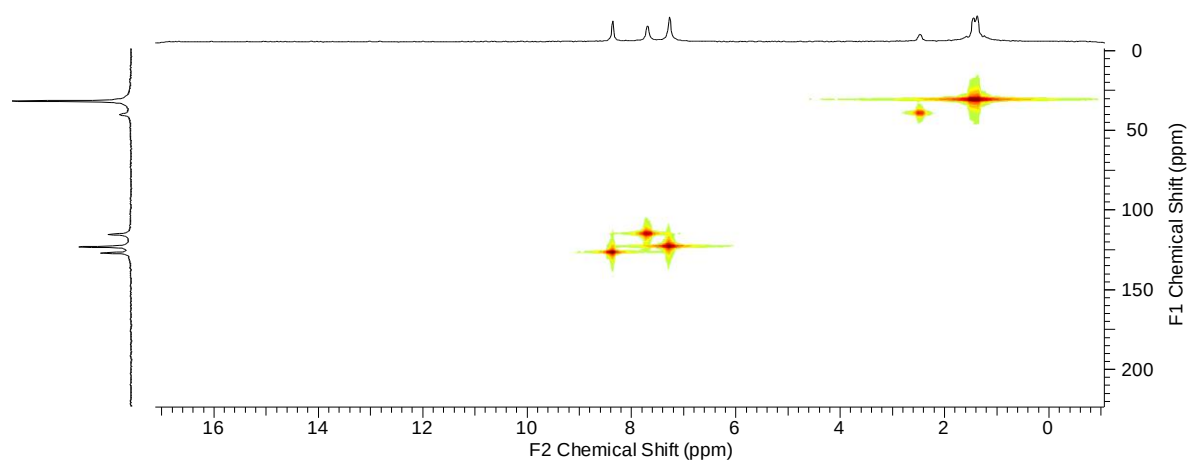


Figure S16. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of L2 (400 MHz, DMSO-d_6).

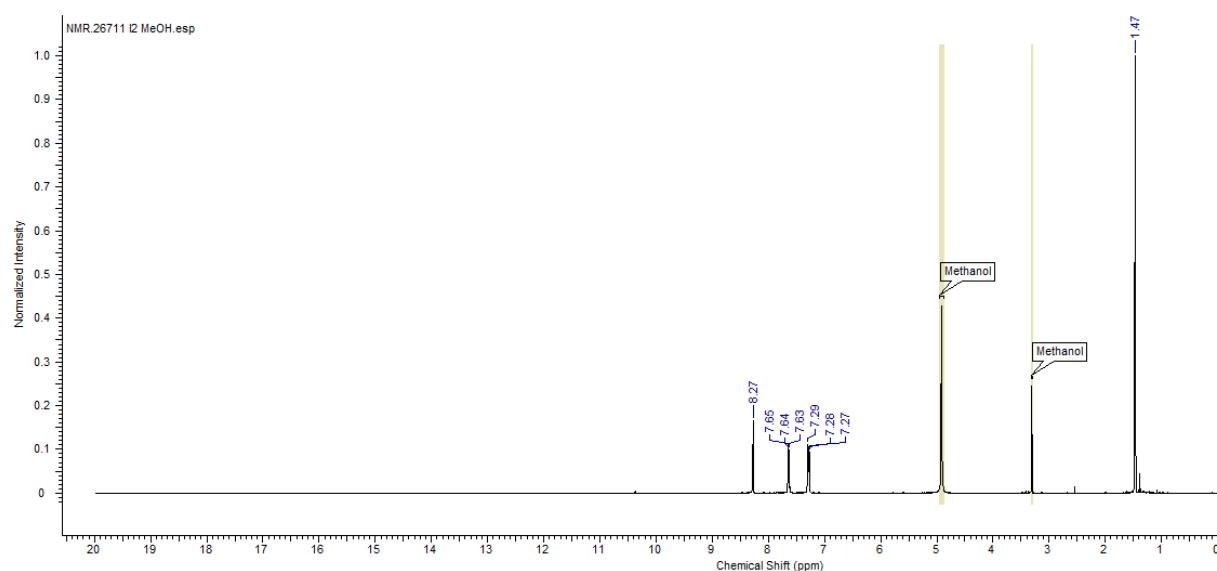


Figure S17. ^1H NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol- d_4).

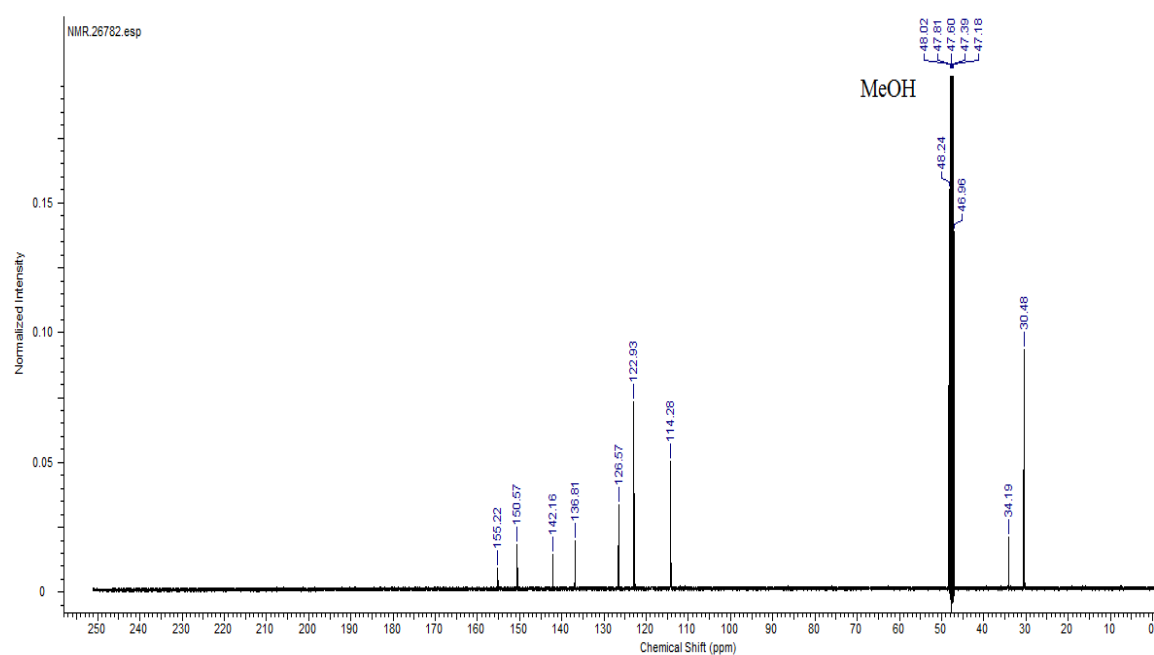


Figure S18. ^{13}C NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol- d_4).

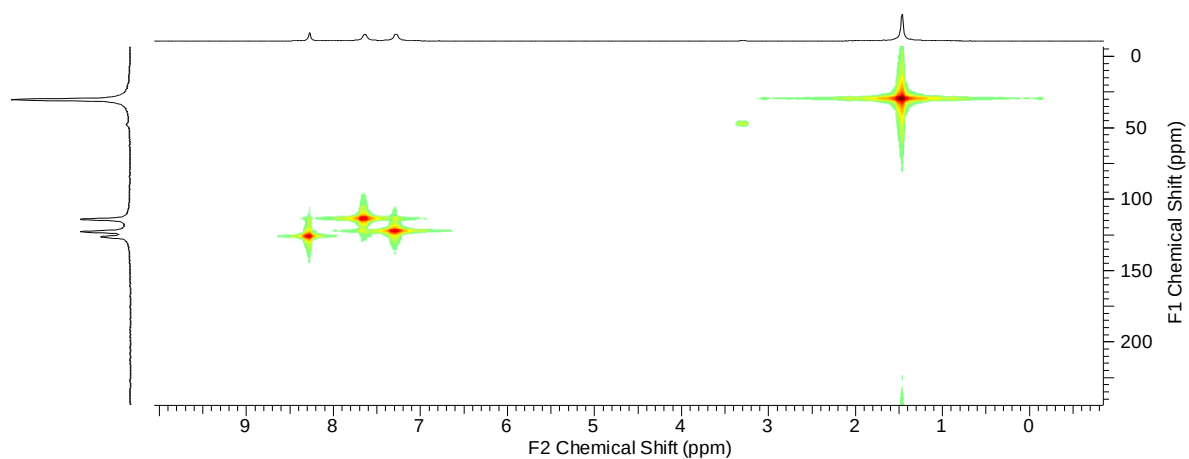
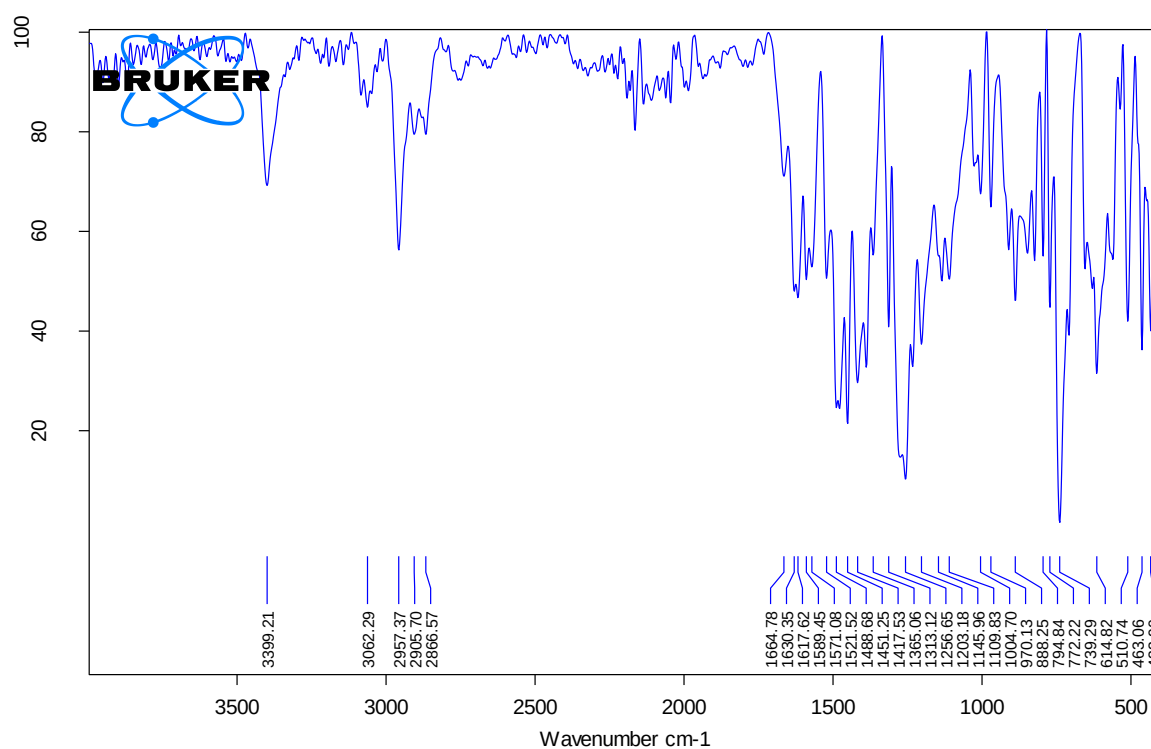


Figure S19. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of **L2** (400 MHz, methanol- d_4).



C:\Users\Misia\Desktop\L2B 08.02

L2B 08.02

02/18/22

2022-02-18

Figure S20. IR spectrum of **L2**.

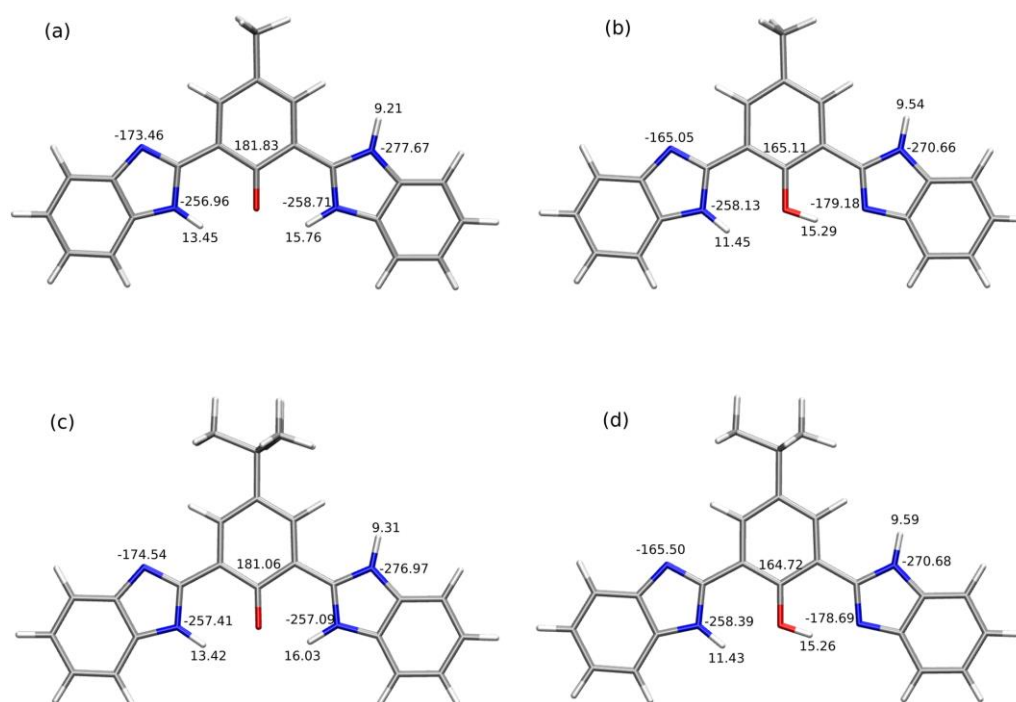


Figure S21. NMR chemical shift [ppm] estimated with the omega-B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach for (a) keto and (b) enol tautomer of **L1** and (c) keto and (d) enol tautomer of **L2**.

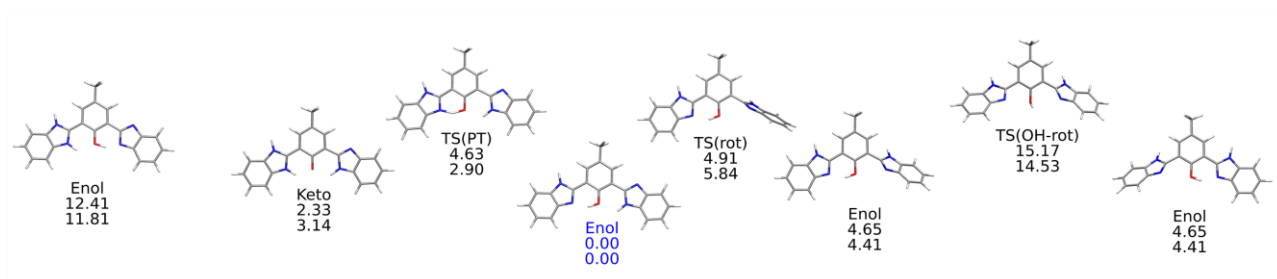
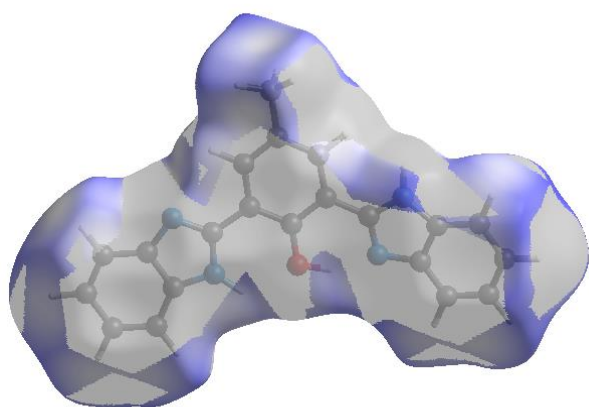
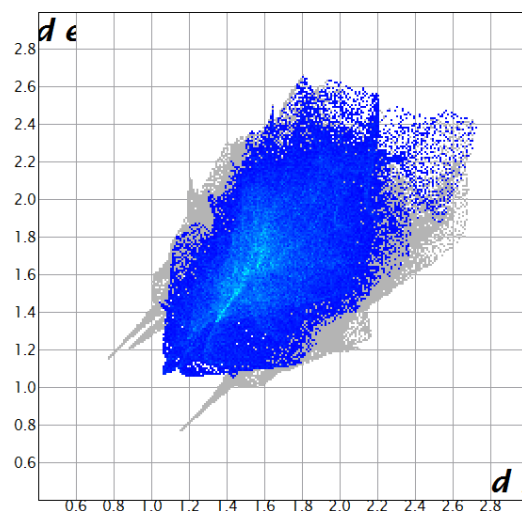


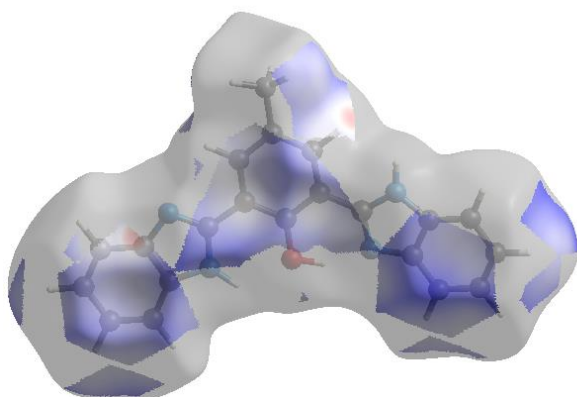
Figure S22. Tautomeric forms of **L1** together with corresponding transition states, optimized with the omega-B97X-D/def2-TZVP/PCM(acetone) approach. In blue - the lowest energy tautomer. The relative energy and relative Gibbs free energy is given in kcal/mol.



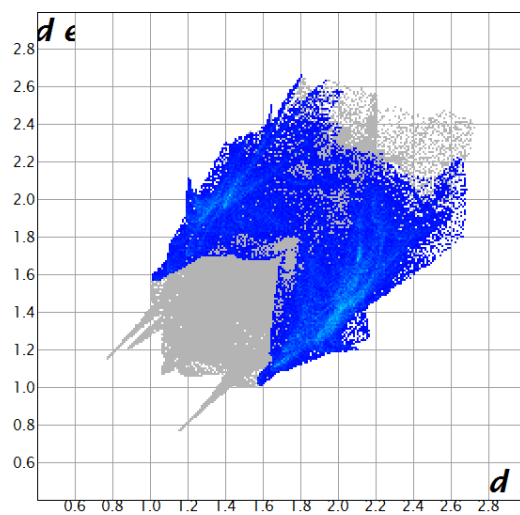
a)



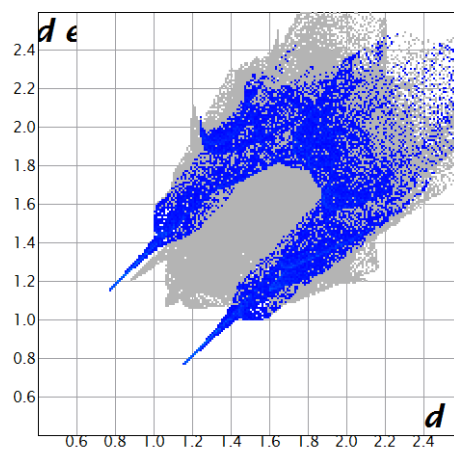
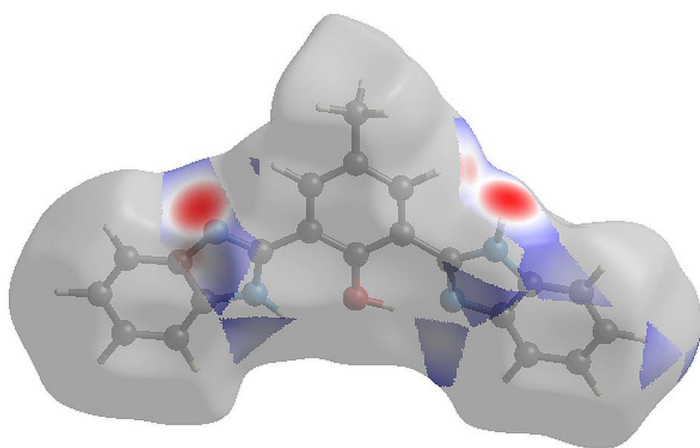
b)



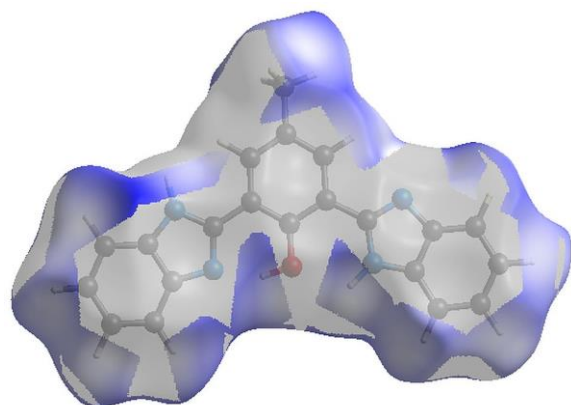
c)



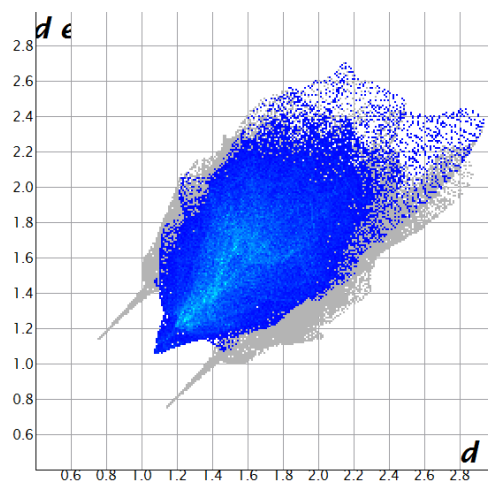
d)



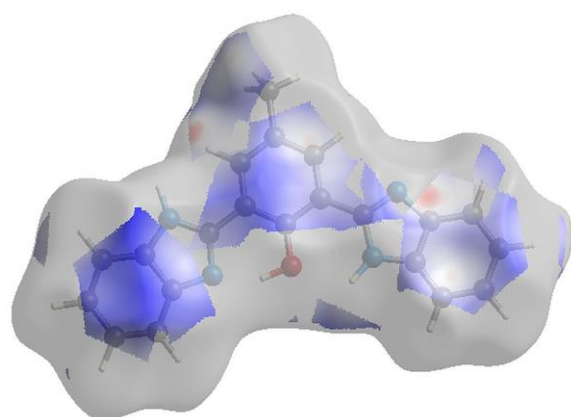
e)



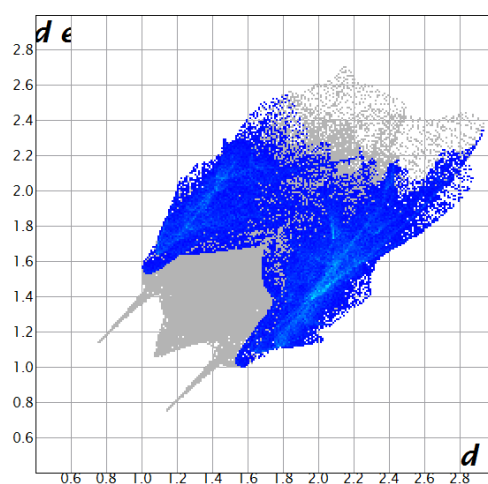
f)



g)

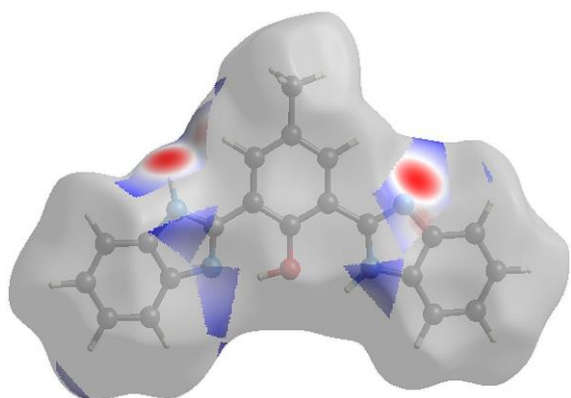


h)

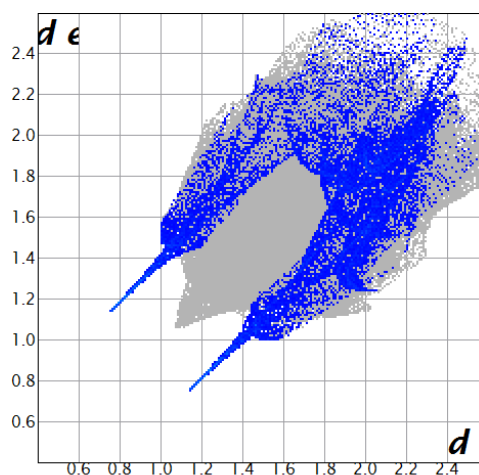


i)

j)

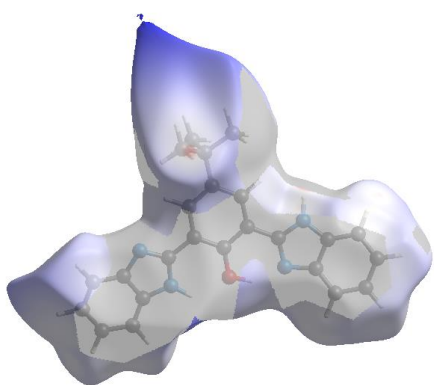


k)

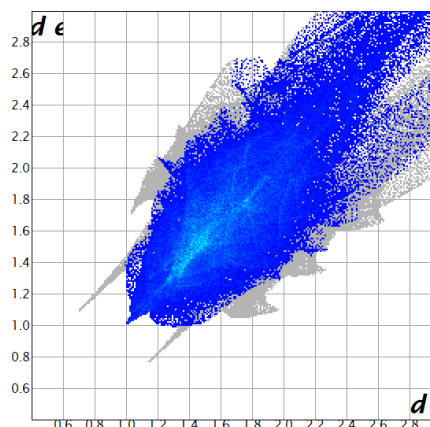


l)

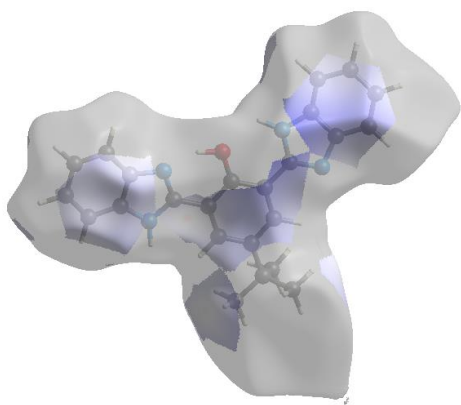
Figure S23. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L1**: a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (47.2%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (19.0%), e. Hirshfeld surface for N...H, f. fingerprint for N...H (9.6%) for O24 molecule and h. Hirshfeld surface for H...H, h. fingerprint for H...H (48.9%), i. Hirshfeld surface for C...H, j. fingerprint for C...H (28.5%), k. Hirshfeld surface for N...H, l. fingerprint for N...H (9.3%) for O54 molecule. In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area.



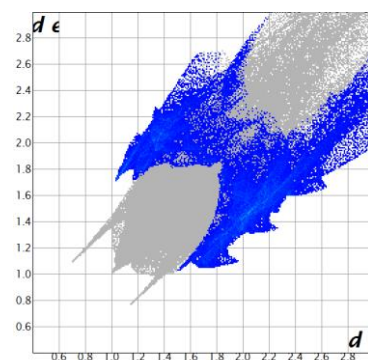
a)



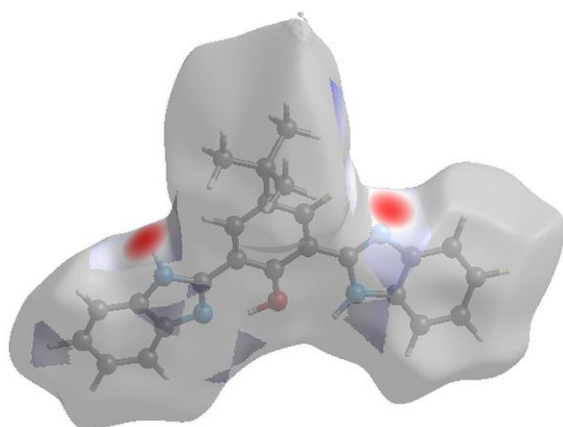
b)



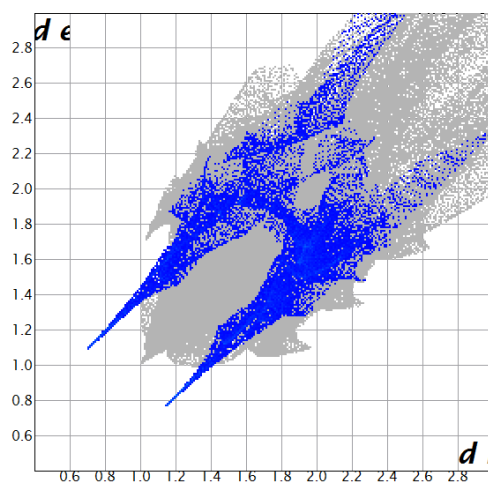
c)



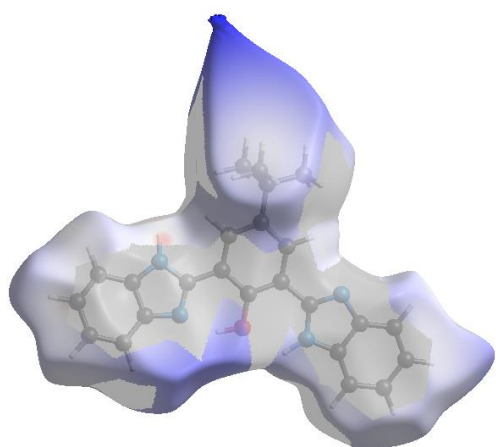
d)



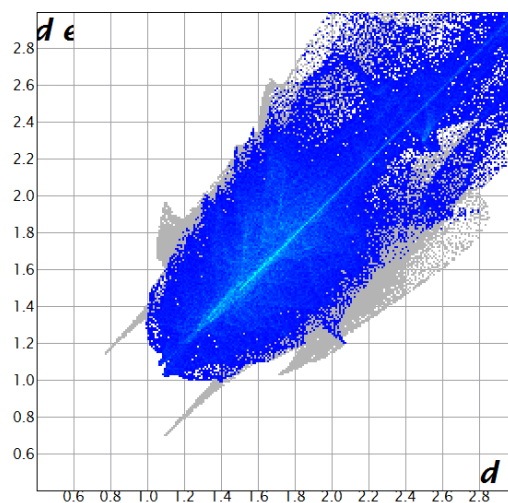
g)



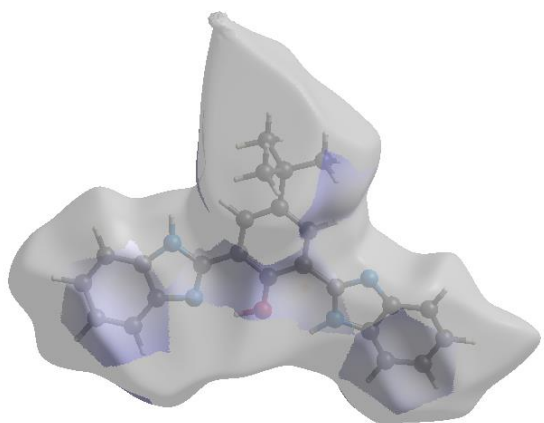
h)



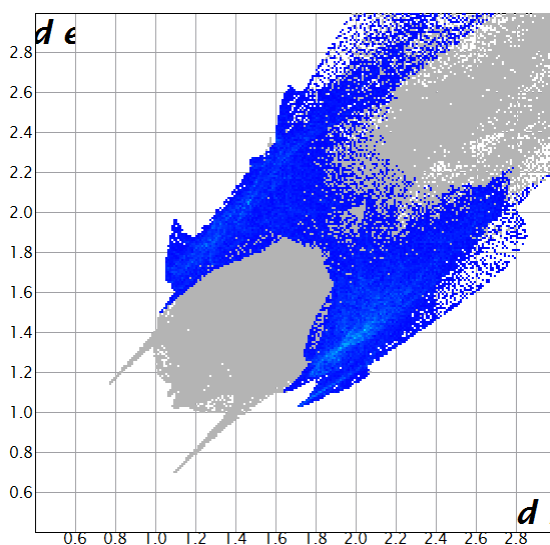
i)



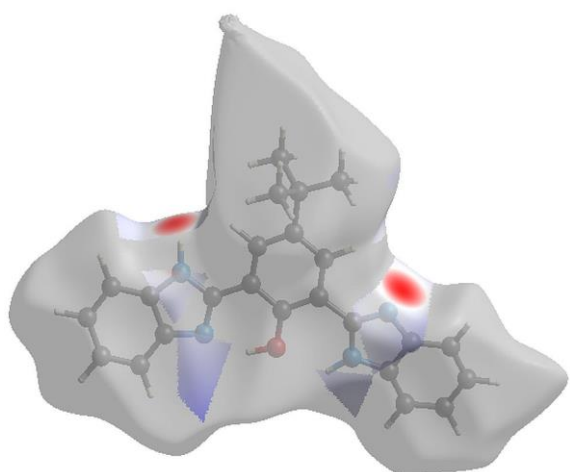
j)



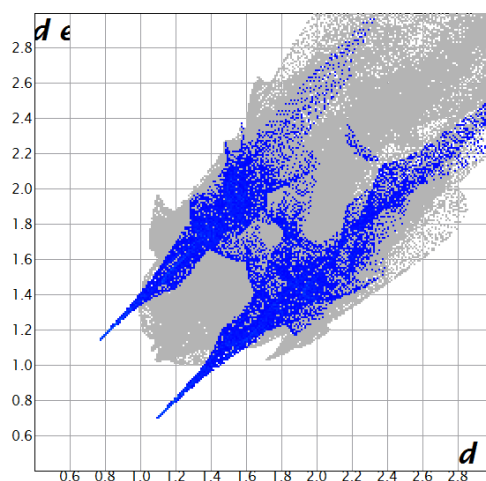
k)



l)



o)



p)

Figure S24. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **L2**: a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (59.2%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (22.6%), e. Hirshfeld surface for N...H, f. fingerprint for N...H (9.1%) for O25 molecule and g. Hirshfeld surface for H...H, h. fingerprint for H...H (58.7%), i. Hirshfeld surface for C...H, j. fingerprint for C...H (24.1%), k. Hirshfeld surface for N...H, lh. fingerprint for N...H (8.1%) for O55 molecule. In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area.

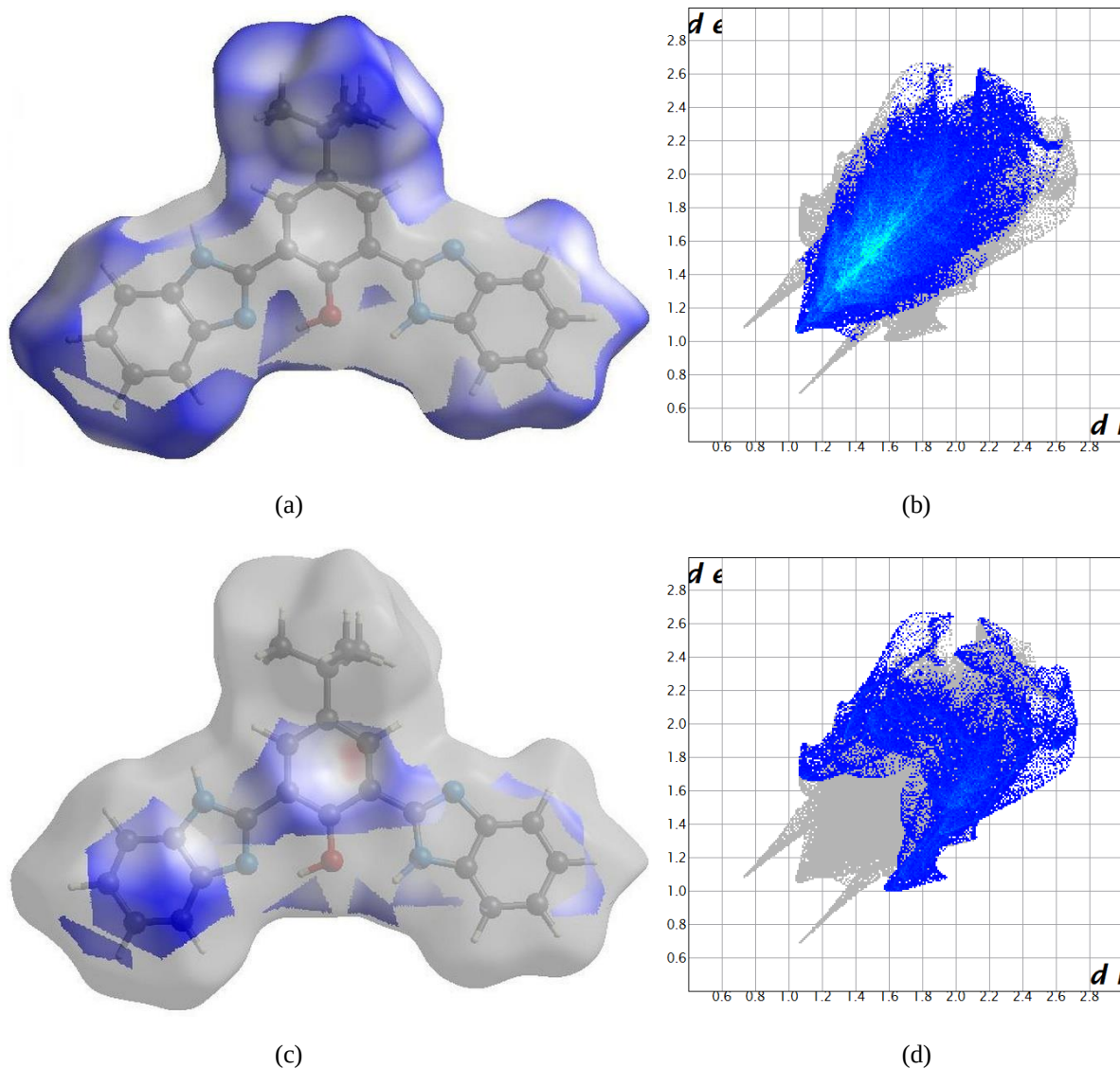


Figure S25. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of (3): a. Hirshfeld surface for H...H, b. fingerprint for H...H (58.0%), c. Hirshfeld surface for C...H, d. fingerprint for C...H (18.0). In brackets there is given surface area included as percentage of the total surface area. Tips of the spikes observed at the fingerprint are marked as red arrows on the Hirshfeld surface.

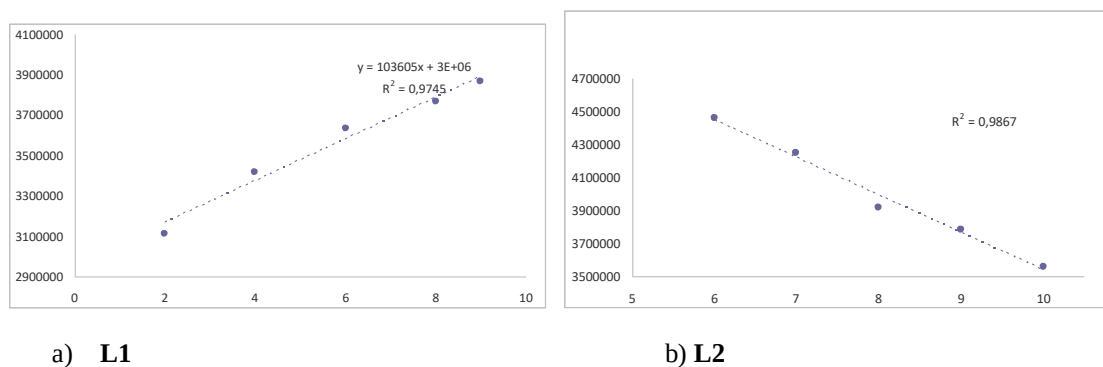


Figure S26. The dependence of the intensity of the fluorescence on the volume of Zn^{2+} ions. (volume ratio: 02;10, 04;10, 06;10, 08;10 and 09;10 for **L1**, and : 06;10, 07;10, 08;10, 09;10, 10;10 for **L2**).

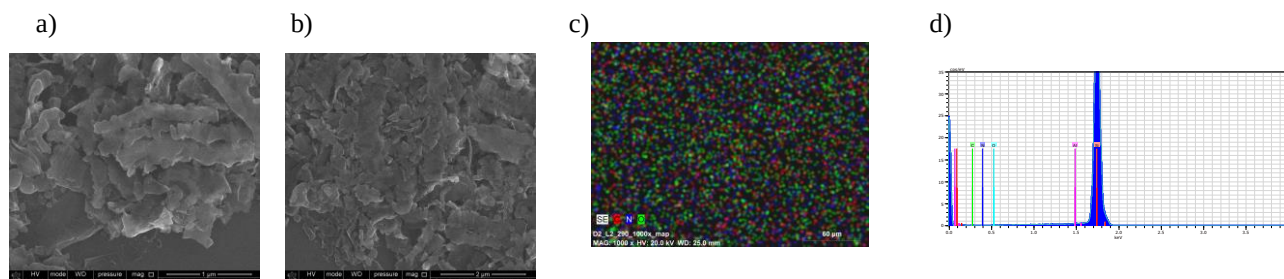


Figure S27. SEM of **L2/Si**, a)-b) **L2**–15 x 3000 rpm, 20 x 2500 rpm, time 5s, DMSO, scan size 1 μm , c) EDS mapping of **L2/Si**, d) .

Table S1. The results of the data collections and refinement for **L1·0.5 CH₃COOC₂H₅**, **L2·0.25 n-hexane** and **L2·MeOH**.

Identification code	L1·0.5 CH₃COOC₂H₅	L2·0.25 n-hexane	L2·MeOH
Empirical formula	$\text{C}_{23} \text{H}_{20} \text{N}_4 \text{O}_2$	$\text{C}_{25.50} \text{H}_{25.50} \text{N}_4 \text{O}$	$\text{C}_{25} \text{H}_{26} \text{N}_4 \text{O}_2$
Formula weight	384.43	404.00	414.50
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength [$\text{\AA}$]	0.85506	1.54184	1.54184
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n	Monoclinic I2/a	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions [$\text{\AA}$] and [$^\circ$]	$a = 12.481(3) \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 14.624(3) \quad \beta = 100.00(3)$ $c = 21.370(4) \quad \gamma = 90^\circ$	$a = 25.6995(10) \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 12.4625(5) \quad \beta = 96.385(4)^\circ$ $c = 30.1592(13) \quad \gamma = 90^\circ$	$a = 6.49880(10) \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 22.9431(3) \quad \beta = 92.3330(10)^\circ$ $c = 14.4603(2) \quad \gamma = 90^\circ$
Volume [$\text{\AA}^3$]	3841.3(14)	9599.4(7)	2154.28(5)
Z, calculated density [Mg/m^3]	8, 1.329	16, 1.118	4, 1.278
Absorption coefficient [mm^{-1}]	0.095	0.551	0.662
F(000)	1616	3432	880
Crystal size [mm^3]	0.150 x 0.100 x 0.040	0.200 x 0.140 x 0.080	0.120 x 0.050 x 0.030
Theta range for data collection	2.040 to 32.303 $^\circ$.	2.949 to 74.495 $^\circ$.	3.615 to 74.487 $^\circ$

Index ranges	-15<=h<=15 -17<=k<=17 -26<=l<=26	-25<=h<=31 -14<=k<=15 -36<=l<=37	-8<=h<=5 -27<=k<=28 -18<=l<=17
Reflections collected/unique	48302, 7527 [R(int) = 0.0165]	35630, 9364 [R(int) = 0.0333]	17444, 4373 [R(int) = 0.0382]
Completeness [%] to theta [°]	30.866° 96.3 %	67.684 99.6 %	67.684° 100.0 %
Absorption correction	numerical	numerical	numerical
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.35210	0.784 and 0.528	0.802 and 0.662
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7527 / 2 / 529	9364 / 1 / 568	4373 / 0 / 287
Goodness-of-fit on F ²	1.019	0.873	1.069
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1057	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1417	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1044
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1060	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1479	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1090
Extinction coefficient	n/a	0.00013(2)	0.0009(2)
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.264 and -0.269	0.660 and -0.406	0.297 and -0.312

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, $\lambda[nm]$ (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹], Q).

Compound	Solvent	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.	$\lambda[nm]$ (ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])	A	Q
L1	DMSO	290	504	9799210	294 (60884)	0,716	0,11
		360	488	10218650	306 (44813)	0,527	0,31
			547	10321555	352 (32483)	0,382	
		400	451	2646765	364 (28827)	0,339	
			503	4902320	418 (5612)	0,066	

L2	DMSO	290	507	8117200	294 (66412)	0,781	0,16
		360	485	10175465	306 (50085)	0,589	0,32
			538	10191620	350 (35969)	0,413	
		400	461	3866945	360 (32483)	0,382	
			492	4245070	418 (5017)	0,059	
L1	MeOH	290	500	9998055	292 (55353)	0,791	0,13
		360	476	10086570	302 (42337)	0,605	0,37
			550	10148625	344 (33870)	0,484	
		400	479	7352955	360 (30721)	0,439	
L2	MeOH	290	423	3209845	292 (44857)	0,641	0,18
			491	9986650	304 (34500)	0,493	
		360	469	10154915	348 (28341)	0,405	0,39
			542	10187390	358 (26382)	0,377	
		400	465	7540800			
L1	Acetone	290	505	203330	346 (38471)	0,654	
		360	481	10140915	358 (35176)	0,598	0,23
			541	10163785			
		400	454	3594355			
			494	4392615			
L2	Acetone	290	507	254705	344 (42941)	0,730	
		360	428	5486785	356 (38647)	0,657	0,28
			476	10171535			
		400	558	10152205			
			453	3320390			
			498	5044440			

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds in the solid state, (λ [nm], A).

Compound	λ [nm]	A
L1	252	0,273

L2	358	0,519
	461	0,532
	300	0,395
	341	0,608
	442	0,628

Table S4. Relevant fluorescent data of studied compounds in the solid state (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.
L1	350	517	1867085
	400	520	2540000
	420	519	2262960
	440	520	2402445
	460	519	2693770
L2	350	506	2365875
	400	506	3335740
	420	505	3104460
	440	505	4428030
	460	506	4927600

Table S5. Relevant fluorescent data of thin materials (λ_{em} , λ_{ex}) [nm].

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.
L1	290	527	5485
	360	529	15780
	400	533	10100
L2	290	504	9290
	360	503	5060
	400	503	12095



Article

New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials

Magdalena Barwiolek ^{1,*}, Dominika Jankowska ¹, Anna Kaczmarek-Kędziera ¹, Iwona Lakomska ¹,
Jedrzej Kobylarczyk ², Robert Podgajny ³, Pawel Popielarski ⁴, Joanna Masternak ⁵, Maciej Witwicki ⁶
and Tadeusz M. Muzioł ¹

¹ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 11, 87-100 Torun, Poland

² Institute of Nuclear Physics PAN, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland

³ Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

⁴ Faculty of Physics, Kazimierz Wielki University, Powstancow Wielkopolskich 2, 85-090 Bydgoszcz, Poland

⁵ Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University of Kielce, Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Poland

⁶ Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

* Correspondence: mbarwiolek@umk.pl; Tel.: +48-56-611-4516

Abstract: Two dinuclear copper(II) complexes with macrocyclic Schiff bases **K1** and **K2** were prepared by the template reaction of (R)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine and 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **K1**, or 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol **K2** with copper(II) chloride dihydrate. The compounds were characterized by spectroscopic methods. X-ray crystal structure determination and DFT calculations confirmed their geometry in solution and in the solid phase. Moreover, intermolecular interactions in the crystal structure of **K2** were analyzed using 3D Hirshfeld surfaces and the related 2D fingerprint plots. The magnetic study revealed very strong antiferromagnetic Cu^{II}-Cu^{II} exchange interactions, which were supported by magneto-structural correlation and DFT calculations conducted within a broken symmetry (BS) framework. Complexes **K1** and **K2** exhibited luminescent properties that may be of great importance in the search for new OLEDs. Both **K1** and **K2** complexes showed emissions in the range of 392–424 nm in solutions at various polarities. Thin materials of the studied compounds were deposited on Si(111) by the spin-coating method or by thermal vapor deposition and studied by scanning electron microscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM), and fluorescence spectroscopy. The thermally deposited **K1** and **K2** materials showed high fluorescence intensity in the range of 318–531 nm for **K1**/Si and 326–472 nm for the **K2**/Si material, indicating that they could be used in optical devices.

Keywords: oligonuclear complexes; magnetic properties; fluorescence; DFT; Hirshfeld analysis; EPR



Citation: Barwiolek, M.; Jankowska, D.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Lakomska, I.; Kobylarczyk, J.; Podgajny, R.; Popielarski, P.; Masternak, J.; Witwicki, M.; Muzioł, T.M. New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Academic Editor: Luca Rigamonti

Received: 30 December 2022

Revised: 25 January 2023

Accepted: 26 January 2023

Published: 3 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Macrocyclic metal complexes with Schiff bases are of great interest to researchers, thanks to various properties of importance in design and synthesis of functional molecular materials [1–7]. Complexes with optically active Schiff bases, particularly binaphthyl-based macrocycles, stand out significantly, revealing optical properties to find applications as organic compound sensors, colourimetric sensors, or fluorescent sensors for chiral recognition [8–12]. One of the greatest applications of these compounds is catalytic activity in various organic reactions [13,14]. Moreover, the Schiff bases and their complexes exhibit biological properties, e.g., anticancer and antibacterial activity [15,16].

A large number of donor atoms, such as O, N, S, P, and supramolecular construction, afford sufficient space for coordination atoms to create mono-, di-, and polynuclear complexes [17–19]. Macrocyclic architecture consisting of a combination of binaphthyl groups can also show fluorescent properties. 1,1'-Binaphthyl units can be functionalized at the 2- and 2'-positions and are often chiral due to restricted rotation about the transannular

bond [20]. Thus, their role in asymmetric synthesis and as a ligand in supramolecular chemistry is not to be underestimated [21]. The number of donor atoms can be changed, and thus various types of complexes can be achieved. Recently, E. Chinnaraja et al. reported the one-pot synthesis of a series of macrocyclic complexes [2+2] consisting of dialdehyde: 4-methyl-2,6-diformylphenol or 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol and chiral binaphthyl amine as building blocks. Cu(II) metal salt was used in these syntheses. The obtained compounds were enantiomerically pure, showed chiroptical properties, and exhibited catalytic activity in many reactions of organic transformations [22–24]. Great interest was shown in the design, synthesis, and modification of complexes due to their possible impact on the field of molecular magnetism [25,26]. The study of magnetic interaction between the central Cu(II) ions in multinuclear complexes is the main purpose of magneto-structural investigations [27,28]. Considering magnetic properties, dinuclear macrocyclic complexes with Cu(II) deserve to be recognized [29–31]. Consequently, new compounds with fluorescent and magnetic properties that could be used in thin films are still sought for. It is also known that Schiff base complexes could create thin materials by using wet methods, e.g., dip or spin coating, as well as vapor deposition techniques. The properties of the materials depend on the presence of substituents, their electronic nature, or the presence and size of the aromatic rings. The choice of suitable substrates for designing new materials is one of the most important factors that can determine the unusual properties of the received films and their application. There are still many questions regarding the fluorescence and magnetic properties of the compounds and thin materials. The appropriate methods for creating new films should also be developed. New materials can improve crucial parameters such as life and durability of the new films, high luminescence, and designs, as well as provide new unique characteristics of the new devices such as smartphones, OLEDs, or solar batteries. Therefore, we report the synthesis, structure, and magnetic and spectroscopic properties of binuclear macrocyclic Cu(II) complexes obtained in the one-pot reaction of (R)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine and 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **K1**, or 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol **K2** with copper(II) chloride dihydrate. DFT calculations were also carried out to support the magnetic behavior and optical properties of the complexes. Hirshfeld analysis extensively shows intramolecular interactions. The new copper(II) complexes were used as precursors of thin layers in the spin coating technique and thermal vapor deposition. The morphology and composition of layers were analyzed by AFM and SEM/EDX microscopy, and the fluorescence properties of the thin materials were also studied. Both of the presented copper(II) complexes exhibited strong antiferromagnetic Cu^{II}-Cu^{II} exchange interactions.

2. Results and Discussion

2.1. Dinuclear Copper(II) Complexes: Synthesis and Characterization

Reactions of template synthesis in a molar ratio of 1:1:1 resulted in dinuclear macrocyclic copper(II) complex formation (Figure 1). The IR spectra exhibited the -C=N- stretching bands, characteristic for the Schiff bases (Figures S1 and S2). The elemental analysis and X-ray studies confirmed the purity of the obtained compounds (Figures 2–5). The thermal stability of **K1** and **K2** complexes was studied by thermogravimetric analysis from ambient temperature to 1000 °C under air (Figures S3–S5). The final decomposition product was a mixture of copper(II) oxide and copper(I) oxide that was additionally confirmed by the XRD analysis (Figures S6 and S7).

2.2. Crystal Structure Description

2.2.1. Crystal Structure Description of [Cu₂Cl₂(L')] **K1**

The structure of the [Cu₂Cl₂(L')] (**K1**) (L' = (R)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine and 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde) complex crystallized in the orthorhombic space group P2₁2₁2₁ with all atoms in the general positions. Copper(II) cations are found in a heavily distorted pentacoordinated environment ($\tau_5 = 0.47$ and 0.51 for Cu1 and Cu2, respectively [32]) (Figure 2). The analysis of polyhedra carried out in SHAPE [33]

showed that for Cu1, we cannot discriminate between trigonal bipyramid ($S_{TBPY} = 3.224$) and square pyramid ($S_{SPY} = 3.522$), whereas for Cu2, trigonal bipyramid ($S_{TBPY} = 1.882$, $S_{SPY} = 2.859$) should be selected. Coordination spheres of both copper(II) ions consist of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from the macrocyclic ring and apical chloride anion. Both copper polyhedra share the common edge (O22 – O49) with deprotonated hydroxyl groups bridging both copper(II) ions separated by 3.109 Å. The longest bonds occurred for apical chloride anions (2.495(3) and 2.363(2) Å) (Table 1). Cu–N/O bonds ranged from 1.917(11) to 2.034(10) and from 1.923(7) to 2.069(9) Å for Cu1 and Cu2, respectively. They were similar to those found in the polymorph (1.916(2)–2.078(4) Å) with significantly larger cells and lower density [24]. This is the only structural report for copper complexed in binaphthyl macrocyclic system. Mutual orientation of C1 and C11 (69.1°) as well as C28 and C38 (75.1°) naphthyl rings imposes the chirality of the complex. The Flack parameter shows that pure enantiomer was obtained. The dihedral angle between C22a and C49a phenyl rings was 33.1° .

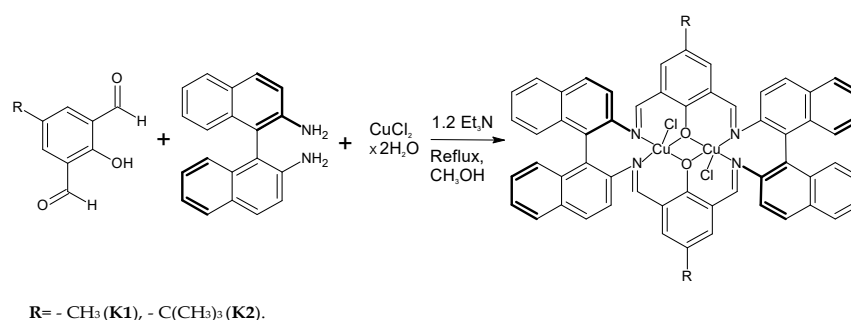


Figure 1. Scheme of the copper(II) complex **K1** and **K2** synthesis.

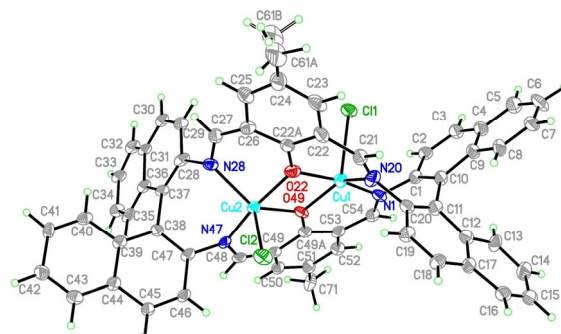


Figure 2. Structure of $[Cu_2Cl_2(L)]$ **K1** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.

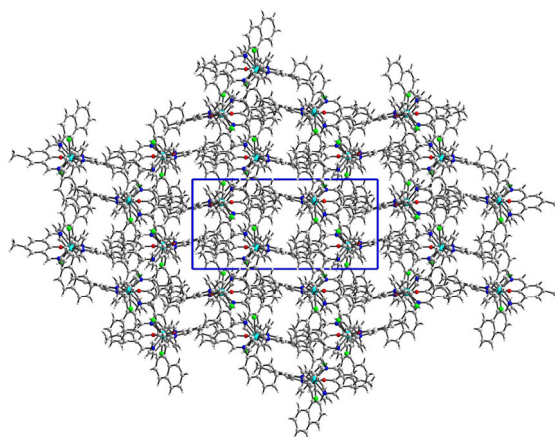


Figure 3. The crystal network of **K1** showed channels running along the c axis. The unit cell is given in blue box.

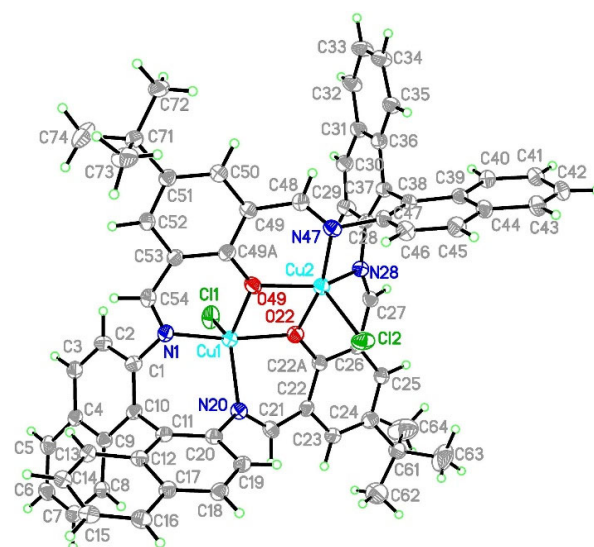


Figure 4. Structure of $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **K2** with a numbering scheme and thermal ellipsoids at 30% probability.

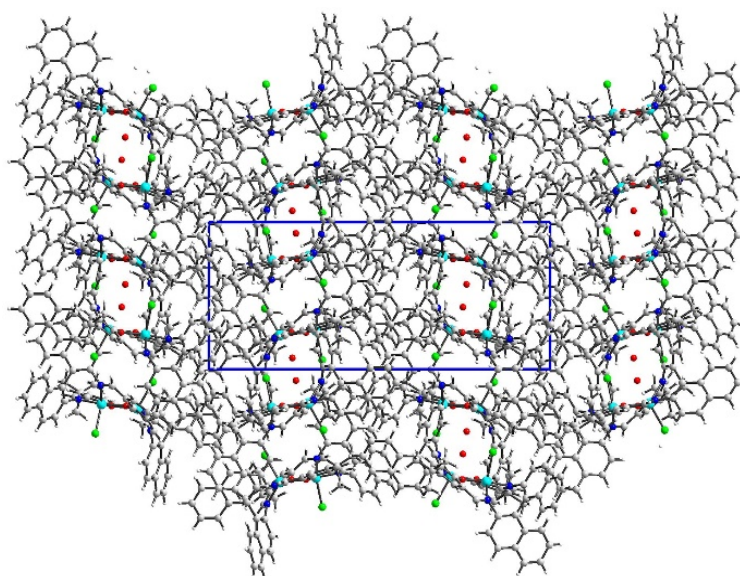


Figure 5. The crystal network of **K2** showing channels running along the b axis filled with water molecules. The unit cell is given in blue box.

Table 1. Selected bond length ($\text{\AA}$) and valence angles ($^\circ$) for the complex **K1**.

(K1)			
Cu(1)-N(1)	1.917(11)	Cu(2)-O(49)	2.053(8)
Cu(1)-O(22)	1.944(8)	Cu(2)-N(28)	2.069(9)
Cu(1)-O(49)	1.974(6)	Cu(2)-Cl(2)	2.363(2)
Cu(1)-N(20)	2.034(10)		
Cu(1)-Cl(1)	2.495(3)		
Cu(2)-O(22)	1.923(7)		
Cu(2)-N(47)	1.954(9)		

Table 1. Cont.

(K1)			
Valence angles (°)			
N(1)-Cu(1)-O(22)	168.5(3)	O(49)-Cu(1)-Cl(1)	121.48(18)
N(1)-Cu(1)-O(49)	92.4(3)	N(20)-Cu(1)-Cl(1)	95.0(3)
O(22)-Cu(1)-O(49)	76.2(3)	O(22)-Cu(2)-N(47)	165.5(3)
N(1)-Cu(1)-N(20)	101.8(4)	O(22)-Cu(2)-O(49)	74.8(3)
O(22)-Cu(1)-N(20)	87.5(4)	N(47)-Cu(2)-O(49)	91.0(3)
O(49)-Cu(1)-N(20)	140.3(3)	O(22)-Cu(2)-N(28)	89.3(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	92.7(2)	N(47)-Cu(2)-N(28)	98.8(3)
O(22)-Cu(1)-Cl(1)	93.2(2)	O(49)-Cu(2)-N(28)	134.7(3)

In the crystal network, there are voids accounting for 1231.5 Å³ (22.7% of the volume cell) (Figure 3). The solvent density was poorly defined, and hence the bypass procedure was performed in Olex2 [34], resulting in a much better model. Nevertheless, the interaction model suffered from missing complex–solvent interactions. Therefore, we did not apply the Hirshfeld approach for intermolecular interactions. We limited our description only to complex–complex contacts. They were assured mainly by π – π and C–H ... π interactions. The pore structure was also stabilized by a C71–H71B ... Cl1[−x, 1−y, z] hydrogen bond.

2.2.2. Crystal Structure Description of [Cu₂Cl₂(L)]·H₂O K2

The structure of the [Cu₂Cl₂(L'')·H₂O K2 (L'' = (R)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine and 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol) complex crystallized in the chiral orthorhombic P2₁2₁2₁ space group with all atoms in general positions and the whole molecule given by the formula in the asymmetric unit. Copper(II) cations were found in a pentacoordinated environment with geometrical indices pointing at a very significantly distorted coordination sphere ($\tau_5 = 0.61$ and 0.46 [32] for Cu1 and Cu2, respectively) (Figure 4). The analysis performed in SHAPE [33] software indicated that Cu1 should rather be described as a trigonal bipyramid ($S_{\text{TBPY}} = 1.542$, $S_{\text{SPY}} = 3.424$), but for Cu2, it did not discriminate unequivocally between the trigonal bipyramid ($S_{\text{TBPY}} = 2.255$) and square pyramid ($S_{\text{SPY}} = 2.236$). Both coordination polyhedra shared the common edge due to bridging O22 and O49 oxygen atoms, with Cu1–Cu2 separation (3.090 Å) being even slightly shorter than in K1. Hence, both for K1 and K2 we can expect significant magnetic interactions. The coordination spheres consisted of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from the macrocyclic ring and an apical chloride anion. Cu–N bond lengths ranged from 1.951(6) to 2.077(5) Å, Cu–O bonds were from 1.903(5) to 2.045(5) Å, and Cu–Cl were from 2.302(3) to 2.370(2) Å (Table 2). The naphthyl rings were inclined by 68.1 and 77.5° for C1/C11 and C28/C38 angles, respectively, whereas the angle between C22a and C49a moieties was 30.0°. The mutual orientation of these systems imposed the chirality, and the Flack parameter indicated a pure enantiomer.

The packing show channels running along the *b* axis accounted for 461.2 Å³ (8.3% of the cell volume) (Figure 5). They were filled with water molecules forming C52–H52 ... O81[1−x, −1/2+y, 1/2−z] hydrogen bonds. However, there were still some voids (319.1 Å³, 5.8%), indicating that only the O81 water molecule was well defined, whereas there was probably disordered solvent filling those cavities. Hence, fingerprints spanned high *d*_i and *d*_e values (Figure 6). The wall of the cavity was formed by two complex molecules. In the network, weak dispersion interactions (H ... H and C ... H) prevailed due to C–H ... π and π ... π interactions between strongly inclined aromatic rings (Figure 6). The interaction landscape was completed by Cl ... H interactions, with chloride being involved in intermolecular C6–H6 ... Cl1[−1/2+x, 1/2−y, 1−z] and C32–H32 ... Cl2[1+x, y, z] hydrogen bonds (red spot on the Hirshfeld surface).

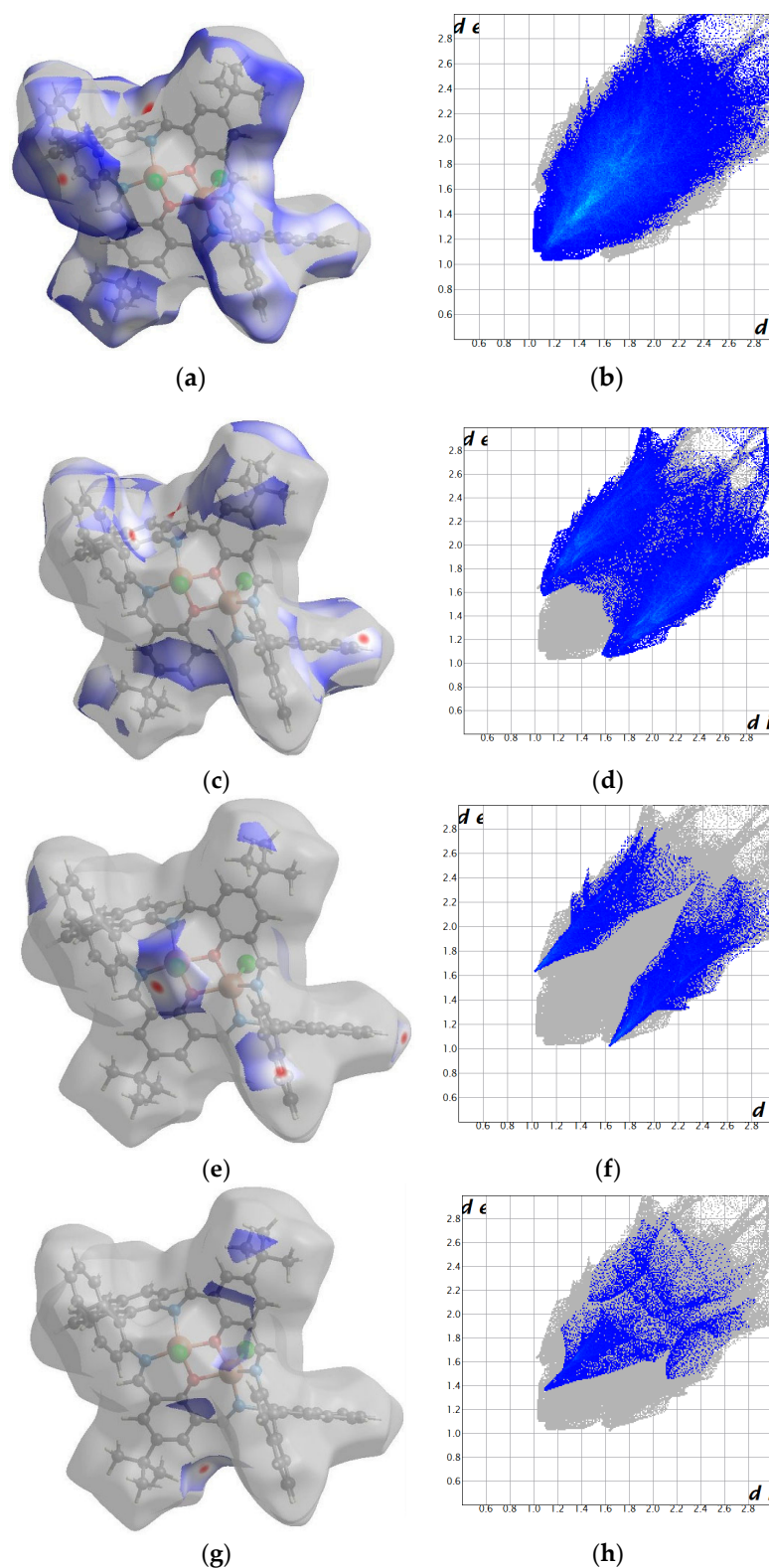


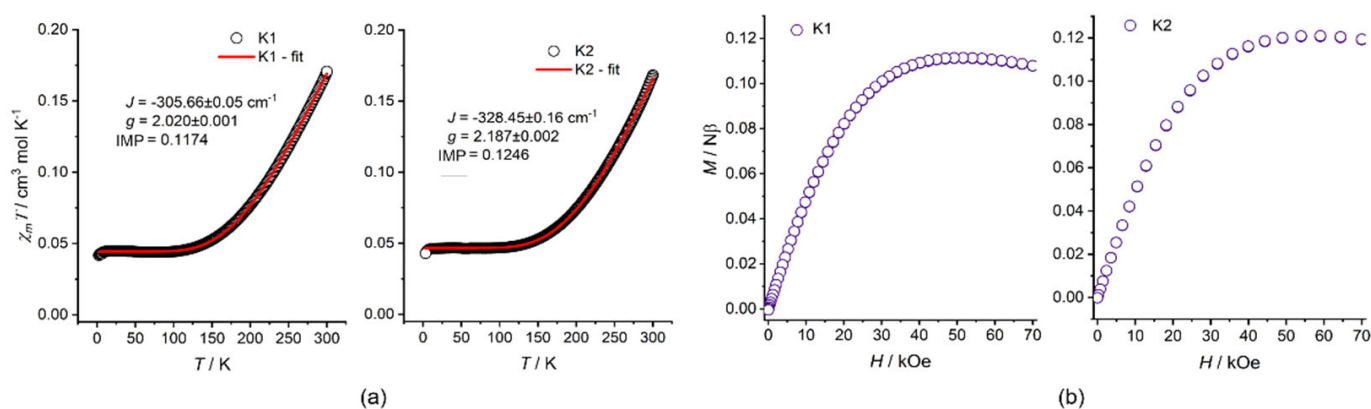
Figure 6. Hirshfeld surfaces and fingerprints of selected interactions created in the crystal network of **K2**: Hirshfeld surface (a) and fingerprint (b) for H...H (54.2%), Hirshfeld surface (c) and fingerprint (d) for H...C (28.4%), Hirshfeld surface (e) and fingerprint (f) for H...Cl (9.0%), and Hirshfeld surface (g) and fingerprint (h) for H...O (3.6%). In brackets, there is a given surface area included as a percentage of the total surface area.

Table 2. Selected bond length (Å) and valence angles (°) for the complex **K2**.

K2			
Cu(1)-O(22)	1.920(5)	Cu(2)-O(49)	1.989(5)
Cu(1)-N(1)	1.953(6)	Cu(2)-N(28)	2.061(6)
Cu(1)-O(49)	2.047(5)	Cu(2)-Cl(2)	2.370(3)
Cu(1)-N(20)	2.078(5)		
Cu(1)-Cl(1)	2.302(3)		
Cu(2)-O(22)	1.900(5)		
Cu(2)-N(47)	1.954(7)		
Valence angles (°)			
O(22)-Cu(1)-N(1)	165.2(2)	O(49)-Cu(1)-Cl(1)	115.4(2)
O(22)-Cu(1)-O(49)	75.1(2)	N(20)-Cu(1)-Cl(1)	113.60(19)
N(1)-Cu(1)-O(49)	90.4(2)	O(22)-Cu(2)-N(47)	165.0(3)
O(22)-Cu(1)-N(20)	87.7(2)	O(22)-Cu(2)-O(49)	77.0(2)
N(1)-Cu(1)-N(20)	99.3(2)	N(47)-Cu(2)-O(49)	89.5(3)
O(49)-Cu(1)-N(20)	128.7(3)	O(22)-Cu(2)-N(28)	87.4(2)
O(22)-Cu(1)-Cl(1)	93.74(19)	N(47)-Cu(2)-N(28)	98.5(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.4(2)	O(49)-Cu(2)-N(28)	137.4(3)

2.3. DC Magnetic Measurements, BS DFT Computations, and EPR Spectra

The $\chi_M T$ and $M(H)$ curves for compounds **K1** and **K2** are presented in Figure 7. At $T = 300$ K, the $\chi_M T$ product for both compounds was close to $0.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, being a value around five times smaller than the $0.867 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ expected for two uncoupled Cu(II) centers assuming $g_{\text{Cu}} = 2.15$ within the range typical for 5-coordinative Cu(II) complexes. With the temperature decreasing to around 100 K, the $\chi_M T$ products decreased to reach a steady value of 0.044 and $0.047 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for **K1** and **K2**, respectively. Below 10 K, both curves decreased afresh to reach values slightly above $0.040 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. The shapes of $\chi_M T$ were interpreted in terms of very strong magnetic exchange coupling between the Cu(II) centers in the Cu_2O_2 coordination cores through the phenoxo-bridges. The low-temperature part of $\chi_M T$, visibly larger than 0, indicated the presence of paramagnetic contribution, which was also confirmed by the $M(H)$ curves.

**Figure 7.** Magnetic properties of **K1** and **K2**: (a) $\chi_M T$ plots at $H_{\text{dc}} = 5$ kOe together with the PHI fits and values of $J_{\text{Cu-Cu}}$ and $g_{\text{Cu,avg}}$; (b) $M(H)$ plots at $T = 1.8$ K.

The $\chi_M T$ versus T curves were fitted in the 1.8–300 K temperature range using the latest PHI software (version 3.1.6, simplex method) [35] and the following Hamiltonian:

$$\hat{H} = -2J_{\text{Cu-Cu}}(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}}) + \mu_B H g_{\text{Cu,avg}}(\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}})$$

where only the magnetic exchange constant between Cu(II) centers, $J_{\text{Cu-Cu}}$, and the average $g_{\text{Cu,avg}}$ factor for both Cu sites were fitted. The additional magnetic impurities, IMP, were included, employing analytical expression for the temperature-dependent magnetic susceptibility, assuming the mononuclear Cu^{2+} complex with $g = 2.0$. The impurity value represents the fraction of the measured sample **K1** or **K2**, $\chi = (1-\text{IMP}) \chi_{\text{sample}} + (\text{IMP}) \chi_{\text{IMP}}$. The obtained values are presented in Table 3.

Table 3. Fitted values of $J_{\text{Cu-Cu}}$, $g_{\text{Cu,avg}}$, and IMP contribution. The $J(\text{SUP})^a$ was extracted from the broken symmetry and spin-flip DFT results (for details, see SI section).

Compound	K1	K2
$J_{\text{Cu-Cu}}/\text{cm}^{-1}$	-305.66 ± 0.05	-328.45 ± 0.16
$J(\text{SUP})^a$	-337.0	-346.5
$g_{\text{Cu,avg}}$	2.020 ± 0.001	2.187 ± 0.002
IMP ^b /%	11.74	12.46
Residual ^c	6.35 ± 10^{-4}	3.79 ± 10^{-4}

^a Spin-unprojected approximation. ^b Paramagnetic contribution represented by the option of “impurities” in PHI software. ^c The value of the fit quality test function embedded in PHI software.

The obtained $J_{\text{Cu-Cu}}$ values were in line with the Cu-O-Cu angles, 101.12 and 107.28 deg (av. 104.20 deg) for **K1**, and 99.92 and 107.96 deg (av. 103.94 deg) for **K2** according to archetypal magneto-structural correlation for rhombus Cu_2O_2 cores involving hydroxo-, alkoxo-, and phenoxo-bridges [36]. Rather a minor difference of around 25 cm^{-1} between $J_{\text{Cu-Cu}}$ values of **K1** and **K2** (according to the frames of the above correlation) might conveniently be interpreted in terms of minute differences in the Cu-O distances, Cu-O-Cu angles, and torsion angles within the Cu_2O_2 cores (see crystallographic tables). These results were further nicely supported by the broken symmetry and spin flip DFT computational data (Tables 3 and S1), wherein the $J(\text{SUP})$ [37] values close to -337.0 cm^{-1} (**K1**) and -346.5 cm^{-1} (**K2**) estimated according to the spin unprojected (SUP) approach, recommended for the strong coupling regime, provided the best illustration of the $J_{\text{Cu-Cu}}$ convergence.

The presence of paramagnetic contribution was confirmed by EPR experiments. The powder spectra recorded for **K1** and **K2** at 77 K, shown in Figure S8, were characteristic for paramagnetic Cu(II) centers. They were successfully simulated with $g_z = 2.230$, $g_y = 2.072$, $g_x = 2.072$, and $A_z = 177 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for **K1** and $g_z = 2.232$, $g_y = 2.091$, $g_x = 2.052$, and $A_z = 173 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for **K2**. The parameters observed for the two complexes were similar and indicated the axial N_2O_2 coordination environment, which was far less distorted in comparison with dinuclear units, as well as the unpaired electron occupying the molecular orbital with strong contribution from $d_{x^2-y^2}$ [38–40]. Thus, it is suggested that the paramagnetic contribution was due to the fractional incorporation of the monometallic complex of the $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{vacancy}}]\text{L}_2$ or $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Cu}^{\text{II}}_{\text{vacancy}}]\text{L}(\text{LH})$ composition in the crystal, represented by the IMP contribution to the simulation of $\chi_M T(T)$ data. In comparison to the full model $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ complex, such a moiety might contain one empty N_2O_2 pocket, denoted as $[\text{Cu}_{\text{vacancy}}]$. Such a solution relies on the incorporation of around one monometallic complex per eight to nine $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ moieties, and is pretty plausible, considering the fact that topological shapes of both moieties are sufficiently similar to each other to accommodate the resultant structural defects without the loss of the crystal stability. The above assumption is supported by the fact that optical inspection of the crystals of **K1** and **K2** did not indicate the presence of a separate phase, other than the examined crystals. Moreover, crystal structure solution and refinement allow for the presence of some level of such defects

without the loss or even with a minute increase in the solution and refinement quality. The presence of paramagnetic “impurities” was previously observed in dinuclear $S(1/2)$ - $S(1/2)$ Cu_2 systems [41–43].

The powder EPR spectra of the **K1** and **K2** complexes recorded at 350 K, at which temperature the $S = 1$ state is highly populated, showed broad, nearly isotropic lines centered at $g_{\text{eff}} = 2.14$ and 2.13, respectively. The peak-to-peak line widths were about 360 G for **K1** and 340 G for **K2** (Figure S9). The broadening of EPR spectra and lack of the resolved g tensor anisotropy were caused by spin–spin interactions between relatively close Cu(II) ions arranged in dimeric units in both complexes. Because the spectra did not undergo the resolution of the signals resulting from the resonance transition between the spin states $\Delta M_S = \pm 1.0$, neither the tensor g components nor the zero-field splitting D parameter can be determined.

2.4. UV–VIS and Fluorescence Spectroscopy

The UV–VIS absorption and fluorescence spectra of the copper(II) complexes were recorded at room temperature in solvents of different polarities: chloroform ($\epsilon_r = 4.9$), acetone ($\epsilon_r = 20.6$), methanol ($\epsilon_r = 32.7$), acetonitrile ($\epsilon_r = 35.9$), and DMSO ($\epsilon_r = 46.5$) [44] (Figure 8, Table S2). Due to the limited solubility of **K1** in acetonitrile, we were unable to record the UV–VIS spectrum in MeCN.

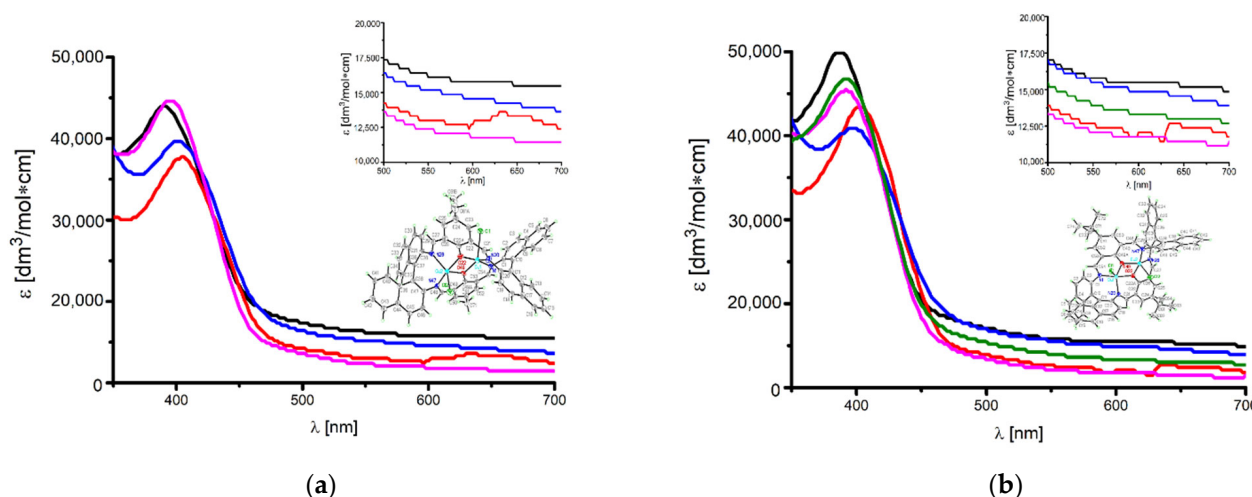


Figure 8. Absorption spectra (a) of **K1** and (b) **K2** complexes in solvents: chloroform (red), acetone (blue), methanol (black), acetonitrile (green), and DMSO (purple) (3.323×10^{-6} mol/dm³, RT).

In the UV–VIS spectra of the **K1** and **K2** complexes, bands in the range of 272–290 nm connected with $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the aromatic rings and the bands from the $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the azomethine group between 322 and 324 nm for **K1** and 322 and 328 nm for **K2** were recorded. Bands originating from $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the aromatic rings are typical for this kind of compound and were present in the ligand expected range, and thus we do not show them in Figure 7; only the bands from the charge transfer and d-d transitions are shown.

Band maxima related to the ligand-to-metal charge transfer transition (LMCT) were observed in the range of 388–408 nm in a solvent at different polarity: methanol (388 nm), DMSO (398 nm), acetone (402 nm), and chloroform (408 nm) for **K1**, and methanol (388 nm), acetonitrile (392 nm), DMSO (394 nm), acetone (400 nm), and chloroform (404 nm) for **K2** [30]. For both compounds, the bathochromic shift of the LMCT band with a decrease in the solvent polarity (except methanol) was noted (Figure 8, Table S2). This can be connected with the polar character of methanol, which is a protic solvent and causes a different type of interaction with compounds in comparison with the rest of the aprotic solvents [32,45]. Moreover, this can also originate from the distortion of the molecule geometry in the excited state, which implies an increase in the resonance energy and bathochromic shifts.

Additionally, in the absorption spectra, the presence of low-intensity bands at 660 nm for **K1** and 664 nm for **K2** absorption bands from *d-d* transitions [46] only in the less polar solvent chloroform were noted. This results from the square pyramidal or trigonal bipyramidal environment of the copper atoms shifted towards the apical chloride anion [23,47]. The same was observed previously for similar copper(II) compounds [41,48].

Furthermore, the UV–VIS spectra of the compounds were also registered at room temperature in the solid state (Figure 9). The spectra show band maxima in the range of 265–266 nm related to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic groups and between 385 and 387 nm related to $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the azomethine groups. Moreover, at 468 nm and 461 nm, bands connected with the ligand-to-metal charge transfer LMCT $\pi \rightarrow d$ transitions were observed. Above 700 nm for **K1** and 720 nm for **K2**, bands from *d-d* transitions appeared. The band maxima were shifted towards higher wavelengths by 57–80 nm (LMCT $\pi \rightarrow d$), 63–65 nm ($n \rightarrow \pi^*_{C=N}$), and 40–56 nm (*d-d*) in comparison to the solvents. This shift is connected to the increase in the rigidity of the complexes' structures in the solid state in comparison to the solution. A red shift of the bands was noted in the spectra of other copper(II) complexes [49].

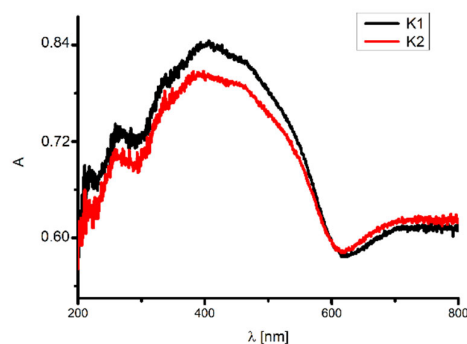


Figure 9. Solid state absorption spectra of black **K1** and red **K2**., A—absorbance.

Emission Studies

The excitation of **K1** and **K2** in all solvents at 350 nm resulted in blue emission between 398 and 424 nm for **K1** and 392 and 424 nm for **K2** (Figure 10). Emission band maxima of **K1** and **K2** exhibited bathochromic shifts with increasing solvent polarity. Moreover, the highest fluorescence intensity in most polar solvents such as DMSO and methanol was noted (Figure 10, Table S2). A similar situation also occurred in the case of other metal(II) complexes [23]. When the emission spectra registered in a solution and in the solid state were compared, it was possible to infer that the solvent destroyed the π – π interactions, and thus the transition energy was increased in the solution, as was observed previously [50].

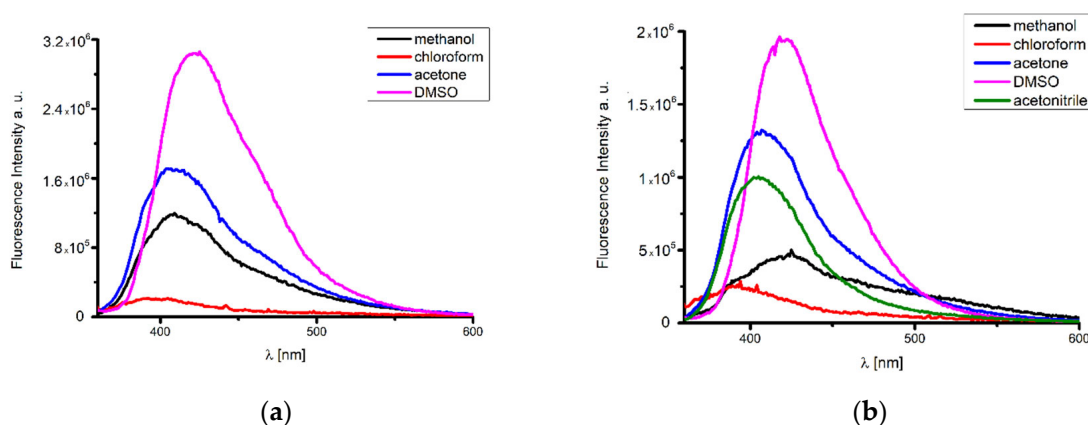


Figure 10. Emission spectra of the (a) **K1** and (b) **K2** complexes' solutions; λ_{ex} = 350 nm chloroform, acetone, methanol, acetonitrile, DMSO (3.3×10^{-6} mol/dm³, RT).

2.5. Circular Dichroism

The chiral character of the studied complexes is reflected in their CD spectra (Figure 11).

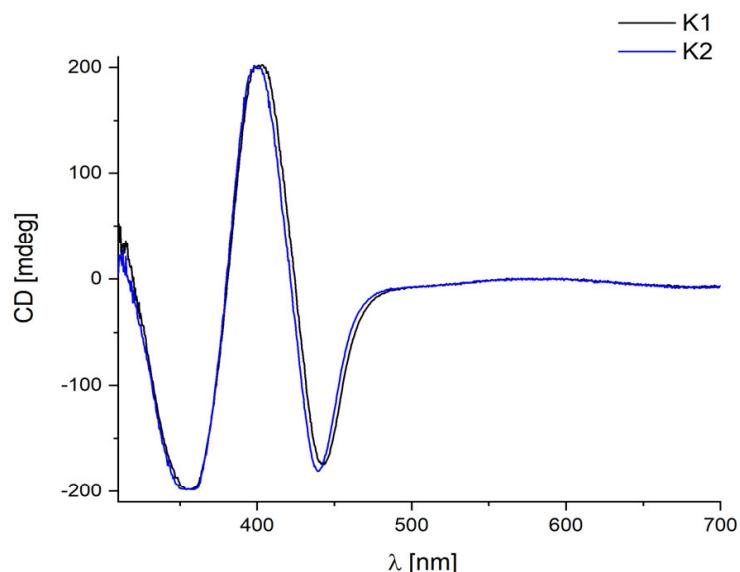


Figure 11. CD spectra of **K1** and **K2** in chloroform 1×10^{-4} M.

The two studied complexes had similar CD spectra with the signals at 314 nm(+24) and 365 nm(−198) for **K1**, and at 311 nm(+18) and 358 nm(−198) for **K2**. The Cotton effect noted above 400 nm at 406(+200) and 444(−174) for **K1**, and at 403(+198) and 440(−180) for **K2** were connected with $n \rightarrow \pi^*_{C=N}$ transitions. Conversely, the bands observed at 589 nm for **K1** and 584 nm for **K2** from d-d transitions in Cu ions were a result of a distorted square-pyramidal or trigonal pyramidal geometry [24,51]. The low intense band corresponding to the d-d transitions largely exhibited the same position (≈ 585 nm) and even a similar intensity for both complexes. This feature can be explained by the existence of an identical $\{CuN_2O_2Cl\}$ chromophore. The replacement of a *tert*-butyl group with a methyl group in the ring did not affect the optical activity of the complexes, which was a consequence of the similarity of the geometry of the studied compounds [52]. Moreover, the signs of the CD bands in the spectra of both complexes **K1** and **K2** were the same because they were derivatives of the same enantiomer of diamine ((*R*)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine) [52,53], as was observed for a series of copper(II) complexes with chiral tri- and tetradentate Schiff base ligands derived from 1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine [14].

2.6. Theoretical Calculations

The vertical absorption spectrum estimated within the $\omega B97X-D/def2-SVP/PCM(CHCl_3)$ approach exhibited small intensity signals above 640 nm, corresponding to the d-d* transition forbidden by the Laporte rule (see Figure 12 and the corresponding natural transition orbitals in Figure 13a). The band of about 480 nm involved the transition between the metal and the ligand (the corresponding natural orbitals are presented in Figure 13b). The signals appearing below 400 nm solely arose from the $\pi \rightarrow \pi^*$ excitations in the ligand. The shape of the spectrum was only mildly affected by the change of the substituent in the ligand macrocyclic ring from methyl in **K1** to *tert*-butyl in **K2**. The computational results confirmed the assignment provided above on the basis of the experimental measurements in solution.

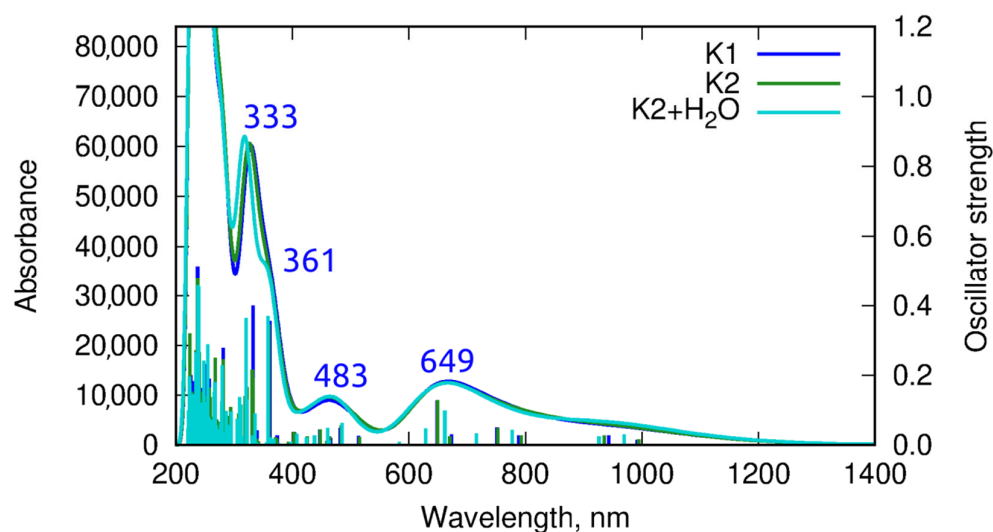


Figure 12. Vertical absorption spectrum for **K1**, **K2**, and **K2** with one water molecule, estimated within the ω B97X-D/def2-SVP/PCM(CHCl_3) approach (the sticks represent the position and the corresponding oscillator strength for the subsequent excitations, and the curve is the fit to these data).

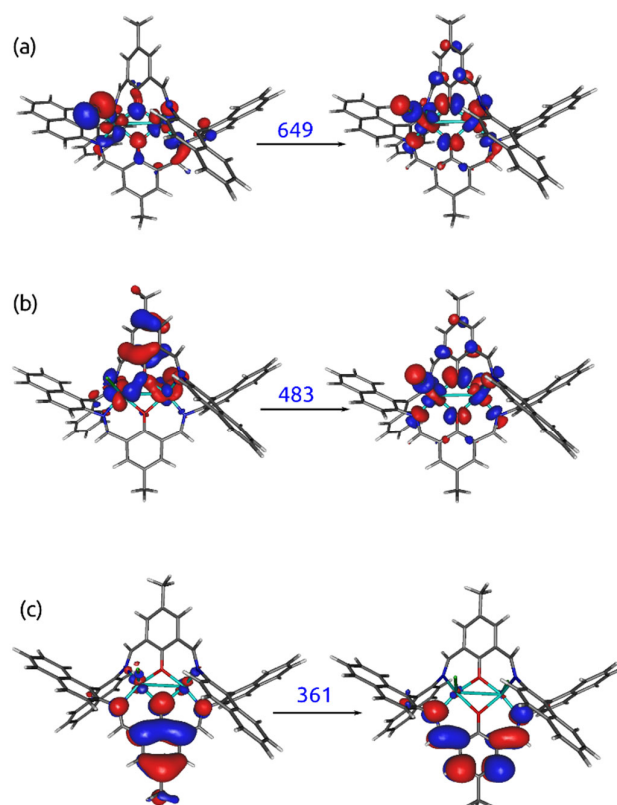


Figure 13. Natural transition orbitals for **K1**, corresponding to the most intensive transitions, estimated within the ω B97X-D/def2-SVP/PCM(CHCl_3) approach ((a) correspond to the d-d* transition, (b) to LMCT, and (c) to intraligand $\pi\pi^*$ transition).

2.7. Thin Materials of Copper(II) Complexes

The morphology and roughness of the thin layers were examined by SEM and AFM techniques. To test the chemical composition of materials, the EDS analysis was recorded (Figures 14d, 15, 16, S10 and S11). The optimal parameters of the layers (roughness, parameters, and homogeneity) were obtained in a multi-stage centrifugation spin-coated process using particular parameters: 2500 rpm to 3000 rpm, time of coating 5 or 10 s.

Moreover, the thermal vapor deposition method was also used as a second technique to achieve thin materials. The two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images scanned over a surface area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ are shown in Figures 14, 17 and S12. The values of roughness parameters of materials obtained by thermal deposition were as follows: **K1/Si** $R_a = 10.7\text{--}13.1 \text{ nm}$ and $R_q = 13.2\text{--}17.1 \text{ nm}$, and **K2/Si** $R_a = 3.91\text{--}4.96 \text{ nm}$ and $R_q = 4.02\text{--}6.38 \text{ nm}$. The roughness of the spin-coated films was similar to that obtained by thermal deposition. However, the spin-coated materials were thinner than those achieved by thermal vapor deposition. A similar situation was noted by us in the case of the layers **L1/Si** or **L2/Si** of the macrocyclic Schiff bases derived from *o*-phenylenediamine and 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde **L1** or 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **L2** [54].

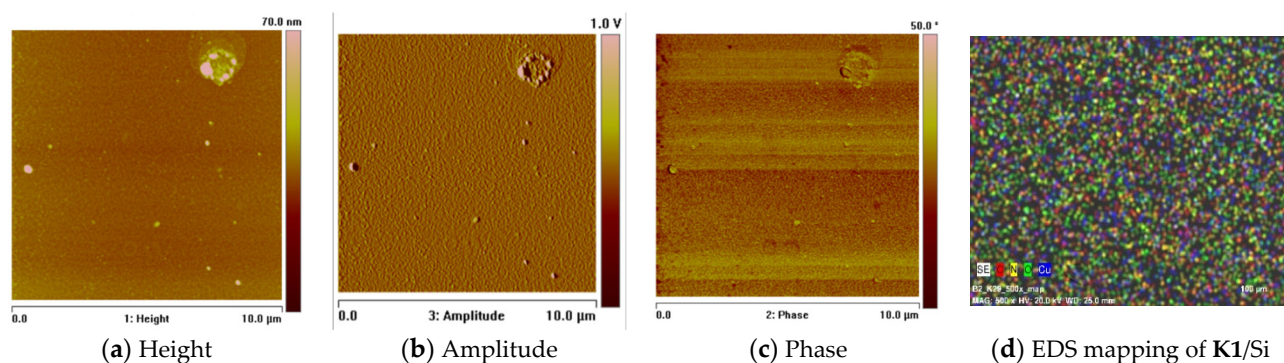


Figure 14. AFM of **K2** material, spin-coating, 3000 rpm, 10 s, chloroform scan size $10 \mu\text{m}$, height (thickness) 7 nm , and EDS mapping of **K1/Si**.

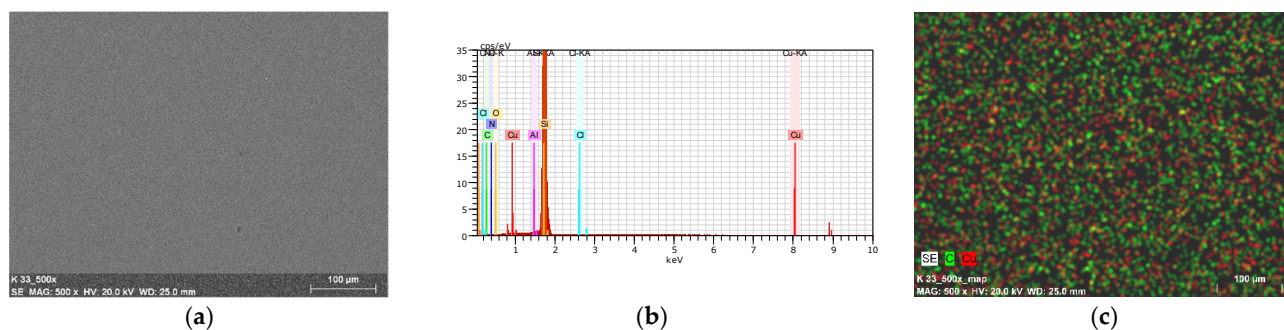


Figure 15. SEM of **K1/Si** thermal deposition. (a) **K1/Si**; (b) EDS; and (c) mapping of **K1/Si**. Magn $500\times$.

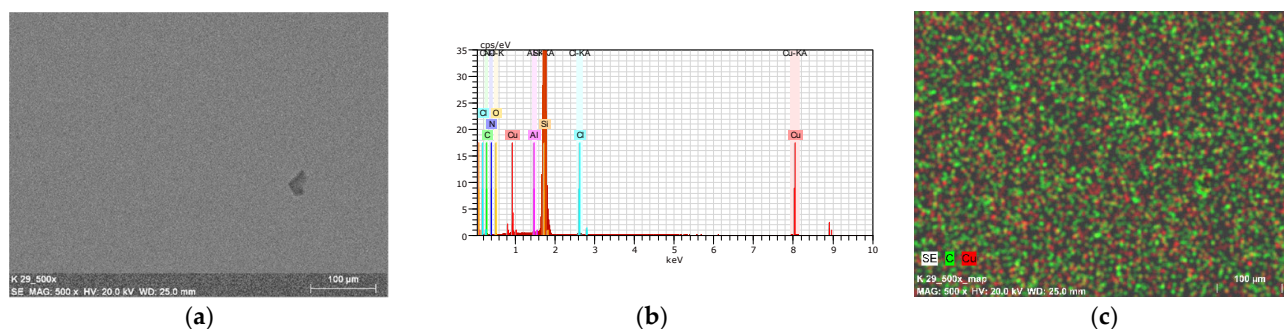


Figure 16. SEM of **K2/Si** thermal deposition. (a) **K1/Si**; (b) EDS; and (c) mapping of **K1/Si**. Magn $500\times$.

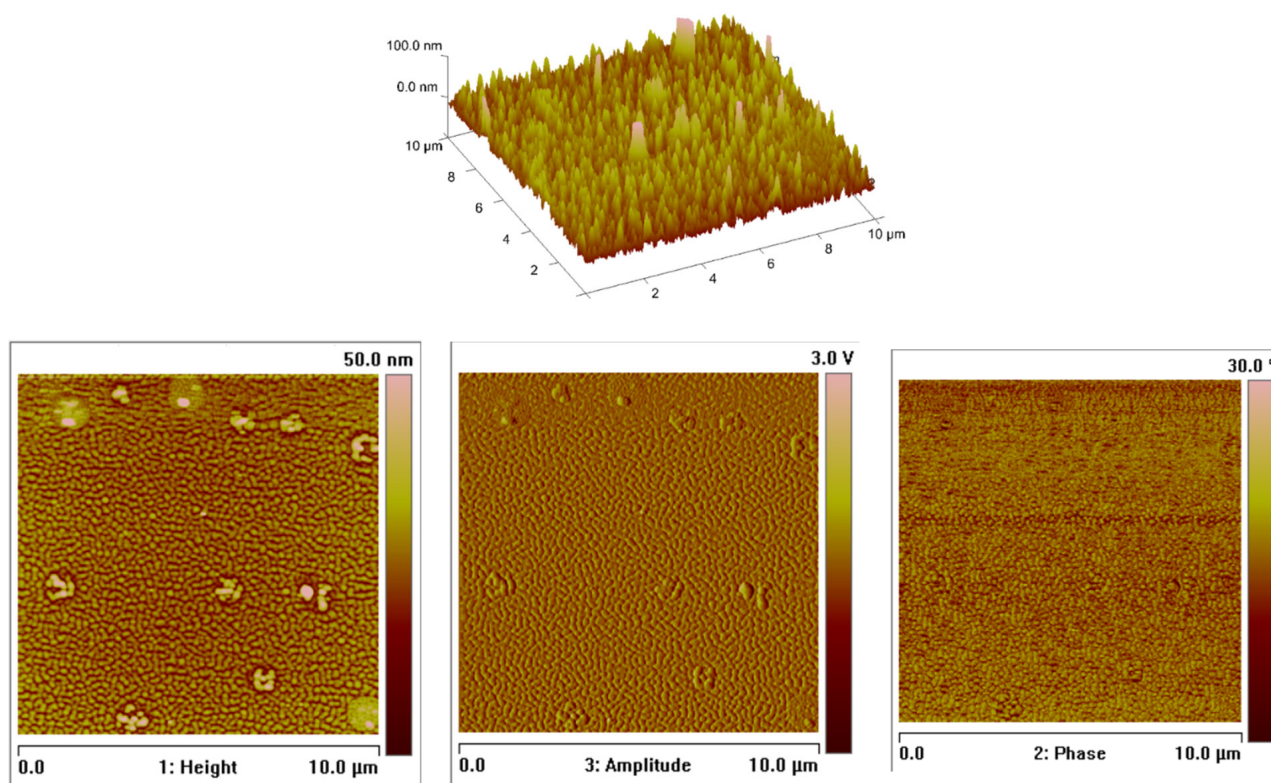


Figure 17. AFM of **K2/Si**, thermal deposition, scan size 10 μm , $R_a = 4.02\text{ nm}$, $R_q = 5.36\text{ nm}$.

The values of the roughness parameters for thin materials obtained by both spin-coating and by thermal vapor deposition indicate the achievement of smooth, thin films of copper(II) complexes. Moreover, SEM/EDS analysis showed the presence of carbon, nitrogen, oxygen, and copper in the layer (Figures S10 and S11). SEM/EDS, together with mapping analysis, confirmed the composition of the new materials.

The new films obtained by thermal vapor deposition were also characterized by IR DRIFT (Figure S13). The analysis of the IR DRIFT data showed the presence of the characteristic for the Schiff base peaks between 1653 and 1647 cm^{-1} from stretching frequencies of the azomethine group, and bands from stretching vibrations of aromatic rings $\nu_{\text{C}=\text{CAr}}$ in the region 1568 – 1485 cm^{-1} were registered. The above-described bands confirmed the presence of the deposited compounds in the obtained materials.

Fluorescence Properties of the Materials

The fluorescence properties of the thin materials were also studied. The height (thickness) of the spin-coated materials was less than half that of thermally deposited films (70 nm **K1/Si** and 24 nm **K2/Si**), which influenced the emission properties of the composites. The spin-coated **K1/Si** materials did not exhibit fluorescence. Conversely, in the case of **K2/Si** film (Figure 18), the high intensity of the emission bands ($\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$) was observed.

The thin thermally deposited materials showed fluorescence in the range of 318–531 nm for **K1/Si** and 326–472 nm for the **K2** material, $\lambda_{\text{ex}} = 250\text{ nm}$. Furthermore, the emission bands were broad and split into three components (Figure 19, Table S3). The highest intensity of the emission bands for the smooth, thin layer with the equally distributed complexes on the Si surface was noted (Figures 18 and 19). The bathochromic shift of the emission bands of the films in comparison to the solutions was noted. Red shifting of emission maxima was observed for most fluorescent compounds in the solid state, probably due to π – π stacking of the aromatic rings in the molecules [49,54]. An influence of molecular packing in the solid phase on the optical properties can therefore be concluded. This can arise from a different pathway of non-radiative transitions. It can be related to the reduction of the

ligand conformational flexibility in the complex. This reduction results from the restraints imposed by the substrate surface. Layers obtained by thermal deposition methods are intended to be used as optical materials.

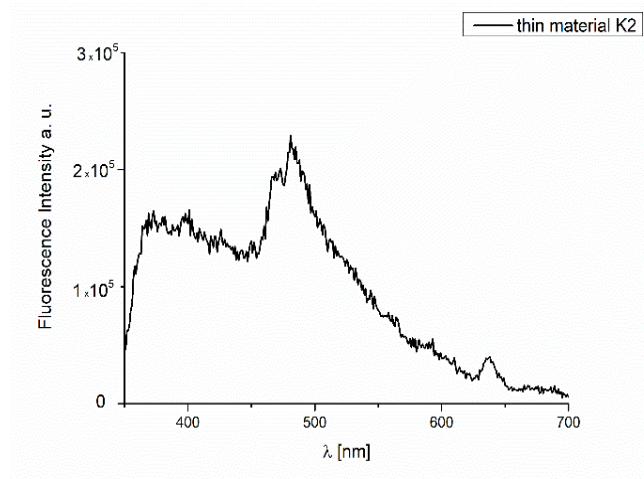


Figure 18. Emission spectra of the K2 material, $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, spin coating.

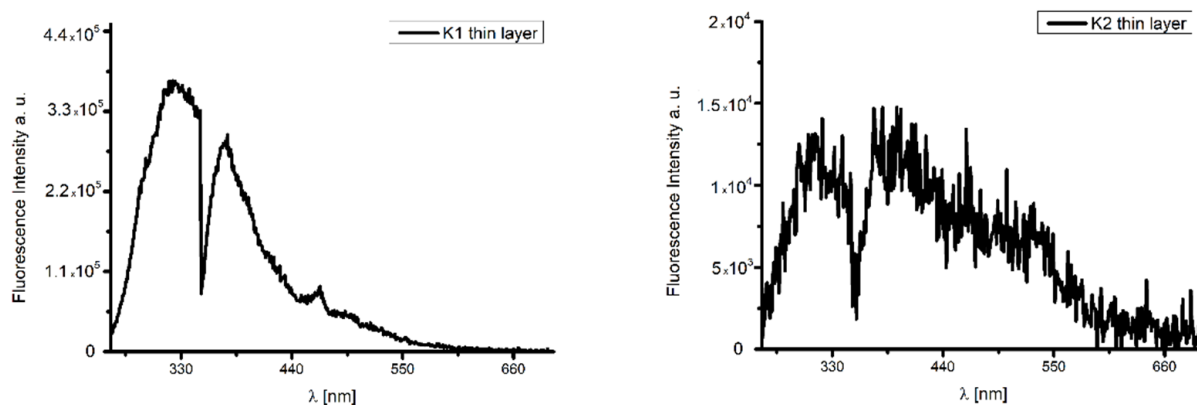


Figure 19. Emission spectra of K1/Si and K2/Si thermal deposition.

2.8. XAS Analysis

The normalized spectra of **K1** and **K2** were very similar due to the structural similarity of copper coordination spheres in both complexes. Those spectra showed two features for L_3 and another two for the L_2 edge (Figure 20, Table 4). In the case of the L_3 edge, they occurred at 931.0 and 934.8 eV for **K1** and 931.0 and 934.7 eV for **K2**, and the L_2 features were shifted by around 20 eV towards higher energies. Those values were common for Cu(II) compounds [55–57]. According to the theory, the intensity of L_3 peaks was around twofold stronger than in the case of L_2 , and only one peak related to $2p \rightarrow 3d$ transitions was expected [58–60]. However, additional features are very often observed due to $2p \rightarrow 4s$ transitions [61–63]. Those additional peaks are usually around 25 times weaker due to the smaller cross-section for such X-ray absorption. DeBeer George et al. showed for copper dimers with macrocyclic thiolate ligands and copper ions separated by around 2.9 Å that the L energy pattern depends on the effective nuclear charge the ligand field splitting and also possible metal–metal bonding [64]. Muzioł et al. suggested also that a more complex pattern of the L edge might result from strongly distorted coordination spheres [56]. In the reported structures, we observed such a deformation (see Section 2.2), and the Cu–Cu distance was around 3.1 Å. Hence, we observed much weaker signals following the main features of the L_3 and L_2 edges.

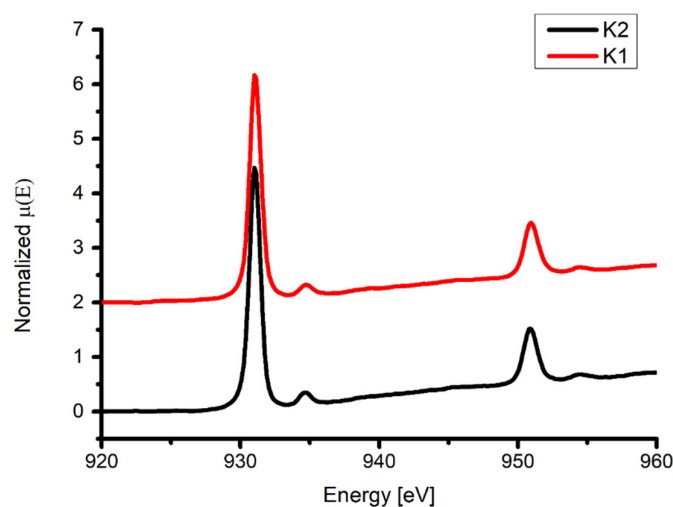


Figure 20. Normalized XANES spectra of copper $L_{2,3}$ -edge with peaks corresponding to $2p^63d^9 \rightarrow 2p^53d^{10}$. The signal for **K1** was shifted by 2 to separate both spectra.

Table 4. Summary of spectral features of the Cu absorption at the L-edges (peak energies and intensities).

Compound	Energy of Maximum L_3 -Edge (eV) (L_3 -Edge Intensity)	Energy of Maximum L_2 -Edge (eV) (L_2 -Edge Intensity)
K1	931.0 (4.17)	951.0 (1.46)
	934.8 (0.33)	954.5 (0.65)
K2	931.0 (4.47)	950.9 (1.51)
	934.7 (0.35)	954.5 (0.68)

3. Materials and Methods

2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde (97%), 2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (97%), (R)-(+)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine (99%), and trimethylamine (99.5%) were purchased from Aldrich (Warsaw, Poland), and used without further purification. Copper(II) chloride dihydrate (analytical grade) was supplied by POCh Gliwice, Poland.

3.1. Methods and Instrumentation

UV–VIS absorption spectra were recorded in chloroform, acetone, DMSO, acetonitrile, and methanol (3.323×10^{-6} M) solutions on a Hitachi spectrophotometer. The fluorescence spectra were recorded on a spectrofluorometer Gildenplotonics 700 (Dublin, Ireland) in the range 900–200 nm (grating 1, bandpass 5 and 8, integration time 100 ms, chloroform, acetone, DMSO, acetonitrile, and methanol solution of compounds the same as in the case of the UV–VIS studies or silicon slides). The elemental analysis was carried out using a Vario EL III Elemental analyzer. The thermal analysis (TG, DTG, DTA) was performed on an SDT 2960 TA analyzer under air, a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$, and a heating range of up to 1000°C and a Jupiter STA 449 F5 thermoanalyzer from Netzsch (Selb, Germany) with an automatic sample feeder coupled to a Vertex 70V FT-IR spectrometer from Bruker Optik (Ettlingen, Germany). After combustion, the residue of the sample was analyzed by an XRD analysis performed with a Philips X'Pert equipped with an X'Celerator Scientific detector. The IR spectra were recorded on the Bruker instrument using the ATR technique in the range of $70\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Circular dichroism spectra were recorded with a Jasco J-815 spectropolarimeter (Jasco Inc.) in the range of 310–700 nm wavelengths. The solution of **K1** and **K2** complexes ($\approx 1 \times 10^{-4}$ M) was prepared by dissolving it in a CHCl_3 solution.

3.1.1. Spin Coating

Layers of the complexes were deposited on Si(111) wafers ($10\text{ nm} \times 10\text{ mm}$) that were $\approx 500\text{ nm}$ thick using the spin coating technique. Precursors were dissolved in chloroform

and deposited on Si using a spin coater (Laurell 650 SZ). The spin speed varied from 2500 to 3000 rpm, and the coating time was 5 or 10 s.

3.1.2. Thermal Vapor Deposition

The thin layer of **K1** and **K2** was deposited on n-type silicon substrate. The orientation of the silicon substrate was (100) with electrical resistivity (ρ) equal to $6.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. The silicon wafer was first degreased in acetone, ethanol, and finally in deionized water using an ultrasonic bath. On the front side (polished side) of the silicon wafer, a **K1** and **K2** layers of 24–70 nm thickness were deposited in a vacuum ($p = 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) by a thermal evaporation method, with an evaporation rate of 0.2 nm/s, without heating of the substrate.

The morphology and composition of the obtained films were analyzed with a scanning electron microscope (SEM; LEO Electron Microscopy Ltd, Cambridge, UK), the 21430 VP model equipped with secondary electrons (SE) detectors, and an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) Quantax with an XFlash 4010 detector (Bruker AXS microanalysis GmbH, Berlin, Germany). The atomic force microscopy (AFM) images were performed in the tapping mode with a Multi Mode Nano Scope IIIa (Veeco Digital Instrument, SB, US) microscope. The structure of the produced layers was estimated using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT, Spectrum 2000, PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA). The absorption spectra of the solid samples **K1** and **K2** were recorded on the Jasco V-750 spectrophotometer in the 200–800 nm (bandwidth 1.0 nm, data interval 0.2 nm).

3.2. Crystal Structure Determination

The diffraction data of the studied compounds were collected for the single crystal at 100 K using an XtaLAB Synergy Dualflex equipped with a HyPix detector and $\text{CuK}\alpha$ source ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for **K1** and on BL14.2 beamline (Helmholtz Zentrum Berlin, Bessy II) operating at $\lambda = 0.7999 \text{ \AA}$ for **K2**. For **K1**, the full process of the data reduction was performed in CrysAlis Pro [65], whereas for **K2**, the data reduction and space group determination were performed with *xdsapp* [66,67], and then CrysAlis Pro was used for final data reduction. For **K2**, the absorption correction was introduced by the diffabs method implemented into WinGx [68]. The structure was solved by the direct methods and refined with the full-matrix least-squares procedure on F^2 (SHELXL-2018/1) [69]. All heavy atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were located at calculated positions with thermal displacement parameters fixed to a value of 20% or 50% higher than those of the corresponding carbon atoms. It should be noted that for **K1**, the bypass procedure implemented into Olex2 [34] was applied due to poorly defined density in the solvent region of the porous complex. It resulted in significant amelioration of the final model. However, the whole interaction model suffered from missing solvent–complex and solvent–solvent interactions. In **K2**, the O81 water molecule was refined with partial occupancy (0.5), and the O21 molecule was located very close to the inversion center. In the final model of **K2**, there were missing hydrogen atoms from the O81 water molecule. The stable refinement was achieved with ISOR and DELU restraints for the positionally disordered C(61)H₃ methyl group in **K1** and for (ISOR) for C62, C64, and C74 atoms from *tert*-butyl groups of **K2**. All figures were prepared in DIAMOND [70] and ORTEP-3 [71]. The results of the data collection and refinement are summarized in Table 5.

3.3. SQUID Measurements

Magnetic measurements were investigated using a Quantum Design MPMS 3 SQUID magnetometer. For the measurements, powdered compounds **K1** and **K2** were sealed in two foil bags. The dc magnetic susceptibilities were measured in the 300–1.8 K temperature range with an applied field of 5 kOe. The measurements were carried out in sweep mode with a scan rate of 2 K min^{-1} . The magnetization curves were measured in the 0–70 kOe range with dc field stabilization. Magnetic data were corrected for the diamagnetic contribution of the

plastic bags and sample by empirical and Pascal's constants, respectively [72]. Moreover, the TIP contribution of $5.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for Cu(II) metal ion was applied.

Table 5. Crystal data and structure refinement for **K1** and **K2**.

Identification Code	K1		K2	
Empirical formula	$\text{C}_{58} \text{H}_{38} \text{Cl}_2 \text{Cu}_2 \text{N}_4 \text{O}_2$		$\text{C}_{64} \text{H}_{52} \text{Cl}_2 \text{Cu}_2 \text{N}_4 \text{O}_3$	
Formula weight	1020.90		1123.07	
Temperature (K)	100(2)		100(2)	
Wavelength (Å)	1.54184		0.7999	
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12$		Orthorhombic, $P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions (Å) and (°)	a = 10.6153(3) α = 90 b = 22.3313(15) β = 90 c = 22.9053(11) γ = 90		a = 10.922(2) α = 90 b = 19.448(4) β = 90 c = 26.041(5) γ = 90	
Volume (Å ³)	5429.8(5)		5531.4(19)	
Z, Calculated density (Mg·m ⁻³)	4, 1.249		4, 1.349	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.207		1.262	
F(000)	2088		2302	
Crystal size (mm ³)	0.150 × 0.050 × 0.030		0.170 × 0.070 × 0.070	
Theta range for data collection (°)	2.764 to 68.243		1.471 to 28.430	
Limiting indices	−10 ≤ h ≤ 12 −26 ≤ k ≤ 26 −27 ≤ l ≤ 27		−12 ≤ h ≤ 12 −23 ≤ k ≤ 23 −30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected/unique	36173/9932 (R(int) = 0.0997)		61117/9714 (R(int) = 0.0538)	
Completeness to theta = 29.732° (%)	99.8		99.5	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.672		0.8864 and 0.2903	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	9932/13/617		9714/18/679	
Goodness-of-fit on F ²	0.979		1.068	
Final R indices (I > 2sigma(I))	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1930		R1 = 0.0581, wR2 = 0.1449	
R indices (all data)	R1 = 0.1161, wR2 = 0.2166		R1 = 0.0664, wR2 = 0.1501	
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	1.420 and −0.434		0.602 and −0.481	

CCDC 2233358 and 2233362 contain the supplementary crystallographic data for **K1** and **K2**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif (accessed on 29 December 2022).

3.4. EPR Measurements

EPR experiments were carried out for powder samples using a Bruker Elexsys E500 spectrometer operating at ~9.6 GHz (X-band) frequency. The spectrometer was equipped with an NMR teslameter and a frequency counter. The temperature was controlled by using a finger-Dewar for measurements at 77 K and a Bruker ER 4131VT variable temperature accessory for 350 K. We set the amplitude and frequency of the modulating field to 10 G and 100 kHz, respectively, and we set the microwave power to 20 mW. The EPR spectra were simulated using EasySpin 5.2.35 [73,74].

3.5. Theoretical Calculations

The full geometry optimization of **K1** and **K2** was performed within the ω B97X-D/def2-SVP approach in a vacuum for magnetic coupling analysis and in the PCM model of chloroform for photophysical properties, starting from the crystal structure. The character of the stationary points was confirmed with the harmonic vibration analysis. Vertical absorption was investigated within the same approach, and ECD spectra were depicted for the analyzed enantiomers. The corresponding natural transition orbitals were examined in order to determine the character of the most intensive transitions. All these calculations

were carried out with the Gaussian16 program [75]. The magnetic coupling parameters of the complexes were estimated within the broken symmetry approach and spin-flip formalism in B3LYP functional, according to the recommendations of Neese et al. [76] for the gas phase optimized geometry of both complexes. Moreover, the moderate-size def2-SVP basis set was applied for these calculations for the light atoms, as it has been proven to provide a good cost-to-quality balance for large systems containing copper atoms, and the basis set for copper was extended to the def2-QZVPP one [76]. Moreover, the spin-flip formalism was also employed with the same functional and basis set, for comparison. The magnetic coupling constants J were estimated according to spin-unprojected (SUP) scheme proposed by Ruiz for the strong coupling regime [37,77]. The corresponding calculations are based on the total spin-coupling Hamiltonian of the form $-2J(\text{Cu}_1\text{-Cu}_2)S_{\text{Cu}1}S_{\text{Cu}2}$, where $J(\text{Cu}_1\text{-Cu}_2)$ is the exchange coupling constant between the two copper atoms with total spins $S_{\text{Cu}1}$ and $S_{\text{Cu}2}$, individually. Additionally, the spin-projected scheme and approximated spin-projected scheme were also applied for comparison, and the corresponding data are presented in the Supporting Information. All the magnetic coupling constant calculations were carried out with the Orca program package [78].

3.6. XAS

X-ray absorption spectra were recorded at the National Synchrotron Radiation Centre SOLARIS at the bending magnet PIRX beamline equipped with a collimated Plane Grating Monochromator for a copper L_{2,3}-edge (910–1040 eV). The sample was finely ground and attached to double-sided adhesive conductive graphite tape. The measurements were performed with the step size of 0.25 eV for the pre-edge region, 0.15 eV for the edge regions, and 0.5 eV for the high energy part. The data sets were collected at room temperature in an ultra-high vacuum (UHV) using total electron yield mode (TEY). The data were processed using the ATHENA program from the Demeter package [79].

4. Experimental

Synthesis of Complexes

K1

A total of 0.5 mmol of 2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde, 0.5 mmol of (*R*)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine, 0.5 mmol of copper(II) chloride dihydrate, and excess of triethylamine were dissolved in 80 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 1 hour. The product was dried under air, and single brown crystals were received. (yield: 94%). m. p. > 350 °C. C₅₈H₃₈Cl₂Cu₂N₄O₂·4 H₂O (calc./found %): C 63.73/64.08, N 5.12/5.16.

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{−1}), 3053, 3039, 2951, 2921 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1616 $\nu_{\text{C=N}}$, 1540, 1502, 1467 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1319 $\nu_{\text{Ph-O}}$ (Figure S1).

K2

A total of 0.5 mmol of 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol, 0.5 mmol of (*R*)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine, 0.5 mmol of copper(II) chloride dihydrate, and excess of triethylamine were dissolved in 80 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 1 hour. The product was dried under air, and single brown crystals were crystallized in slow evaporation using a mixture of acetonitrile/chloroform and determined by crystal analysis. (yield: 90%). m. p. > 350 °C. C₆₄H₅₂Cl₂Cu₂N₄O₃ (calc./found %): C 68.44/68.69, N 4.99/5.12.

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm^{−1}), 3050, 3040, 2952, 2865 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1675 $\nu_{\text{C=N}}$, 1581, 1502, 1466 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1322 $\nu_{\text{Ph-O}}$ (Figure S2).

5. Conclusions

The research presented herein describes the synthesis of two new macrocyclic dinuclear copper(II) complexes, with N₄O₂ donor atoms. The Cu(II) complexes **K1** and **K2** were prepared by the template reaction of (*R*)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diamine and

2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde **K1**, or 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol **K2** with copper(II) chloride dihydrate. The X-ray data show that copper(II) cations are in a heavily distorted pentacoordinated environment. The coordination spheres consist of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from the macrocyclic ring and apical chloride anion. In the case of **K1**, the voids accounting for 1231.5 Å³ (22.7% of the volume cell) were noted, whereas for **K2**, channels running along the *b* axis accounted for 461.2 Å³ (8.3% of the cell volume) filled with water molecules forming C52-H52 . . . O81[1-x, -1/2+y, 1/2-z] hydrogen bonds existed. The magnetic studies showed very strong antiferromagnetic Cu^{II}-C^{II} exchange interactions represented by $J_{\text{Cu-Cu}} = -305.66 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ for **K1** and $J_{\text{Cu-Cu}} = -328.45 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$ for **K2**, which were nicely correlated with structural data and confirmed by the broken symmetry DFT calculations. The EPR spectra of the complexes **K1** and **K2** showed broad, nearly isotropic lines centered at $g_{\text{eff}} = 2.14$ and 2.13, respectively. The broadening of EPR spectra and lack of the resolved *g* tensor anisotropy were caused by spin-spin interactions between relatively close Cu(II) ions arranged in dimeric units in both complexes. The compliance between experimental and theoretical results validated the developed calculation method, which will be used to design new binuclear copper(II) complexes. The obtained complexes exhibited emission in the various polarity solvents and in the solid state. The blue emission between 398 and 424 nm for **K1** and 392 and 424 nm for **K2** in a solvent at different polarities was observed. The bathochromic shift with increasing solvent polarity for **K2** was also observed. The highly ordered materials were obtained by spin-coating and thermal vapor methods, exhibiting fluorescence in the range of 318–531 nm for **K1**/Si and 326–472 nm for the **K2**/Si material, $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$ (thermally deposited films). The emission bands were broad and split into three components. The bathochromic shift of the fluorescence bands of films in comparison to that of the solution was noted. This can result from molecular packing in the solid state being different to that in the solution. The fluorescence emission of the layers makes these films potentially suitable for application in light-emitting devices.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms24033017/s1>.

Author Contributions: Performing all the theoretical calculations, description of the applied computational methodology, and discussion of the obtained DFT results, A.K.-K.; crystallography, T.M.M.; performing the experiments, recording the UV–VIS and fluorescence spectra in various solvents, and UV–VIS and fluorescence data collection, D.J.; thermal deposition of the films, P.P.; magnetic measurements and interpretation of the data, R.P.; magnetic measurements and interpretation of the data, J.K.; EPR measurements and interpretation of the data, M.W.; financial support, I.L.; description of the obtained results and conceptualization, supervision, project administration, and manuscript writing, M.B.; manuscript editing (all authors). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by grant4students IDUB project 4101.00000070 Dominika_Jankowska 20/2022 and Debiuty_3_Barwiolek_Magdalena IDUB project 4101.00000066.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available in Supplementary Materials.

Acknowledgments: Part of this study was realized under grant4students IDUB project 4101.00000070 Dominika_Jankowska 20/2022 and Debiuty_3_Barwiolek_Magdalena IDUB project 4101.00000066. Tadeusz M. Muzioł thanks the University Centre of Excellence “Astrophysics and Astrochemistry” for research funding. Diffraction data were collected on MX14-2 at the BESSY II electron storage ring operated by the Helmholtz Zentrum Berlin [80]. We would particularly like to acknowledge the help and support of Frank Lennartz during the experiment. Special thanks are expressed to all members of the PIRX beamline team, especially M. Zajac and Ewa Partyka-Jankowska, at the National Synchrotron Radiation Centre Solaris, Jagiellonian University, ul. Gronostajowa 7/P-1.6, 30-387 Cracow, Poland, for sharing their knowledge and technology. The maintenance and service

costs of the SQUID magnetometer has been supported by a grant of the Faculty of Chemistry under the Strategic Programme Excellence Initiative at Jagiellonian University.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Liu, X.; Hamon, J.R. Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 94–118. [\[CrossRef\]](#)
- Gregoliński, J.; Ślepokura, K.; Kłak, J.; Witwicki, M. Multinuclear Ni(II) and Cu(II) complexes of a *meso* 6 + 6 macrocyclic amine derived from *trans*-1,2-diaminocyclopentane and 2,6-diformylpyridine. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9735. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Vigato, P.; Tamburini, S.; Bertolo, L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1311–1492. [\[CrossRef\]](#)
- Chang, F.-F.; Zhang, K.; Huang, W. Schiff-base macrocyclic Zn(II) complexes based upon flexible pendant-armed extended dialdehydes. *Dalton Trans.* **2018**, *48*, 363–369. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Löffler, M.; Gregoliński, J.; Korabik, M.; Lis, T.; Lisowski, J. Multinuclear Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of chiral macrocyclic nonaazamine. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15586–15594. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Das, M.; Mukherjee, S.; Koley, B.; Choudhuri, I.; Bhattacharyya, N.; Roy, P.; Samanta, B.C.; Baraif, M.; Maity, T. Developing novel zinc(II) and copper(II) Schiff base complexes: Combined experimental and theoretical investigation on their DNA/protein binding efficacy and anticancer activity. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 18347–18361. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, J.; Xu, L.; Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 180–198. [\[CrossRef\]](#)
- Janczak, J.; Prochowicz, D.; Lewiński, J.; Fairen-Jimenez, D.; Bereta, T.; Lisowski, J. Trinuclear cage-like ZnII macrocyclic complexes: Enantiomeric recognition and gas adsorption properties. *Eur. J. Chem.* **2016**, *22*, 598–609. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, X.; Yin, J.; Yoon, J. Recent Advances in Development of Chiral Fluorescent and Colorimetric Sensors. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4918–4959. [\[CrossRef\]](#)
- Li, Z.-B.; Lin, J.; Sabat, M.; Hyacinth, M.; Pu, L. Enantioselective Fluorescent Recognition of Chiral Acids by Cyclohexane-1,2-diamine-Based Bisbinaphthyl Molecules. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4905–4916. [\[CrossRef\]](#)
- Liu, X.; Manzur, C.; Novoa, N.; Celedón, S.; Carrillo, D.; Hamon, J.R. Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 144–172. [\[CrossRef\]](#)
- Padnya, P.; Shibaeva, K.; Arsenyev, M.; Baryshnikova, S.; Terenteva, O.; Shiabiev, I.; Khannanov, A.; Boldyrev, A.; Gerasimov, A.; Grishaev, D.; et al. Catechol-Containing Schiff Bases on Thiocalixarene: Synthesis, Copper (II) Recognition, and Formation of Organic-Inorganic Copper-Based Materials. *Molecules* **2021**, *26*, 2334. [\[CrossRef\]](#)
- Che, C.-M.; Huang, J.-S. Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 97–113. [\[CrossRef\]](#)
- Shockravi, A.; Javadi, A.; Abouzari-Lotf, E. Binaphthyl-based macromolecules: A review. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6717–6746. [\[CrossRef\]](#)
- Hajari, S.; Keypour, H.; Rezaei, M.T.; Farida, S.H.M.; Gable, R.W. New 15-membered macrocyclic Schiff base ligand; synthesis some Cd(II), Mn(II) and Zn(II) complexes, crystal structure, cytotoxicity, antibacterial and antioxidant activity. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1251*, 132049. [\[CrossRef\]](#)
- El-Gammal, O.A.; Mohamed, F.S.; Rezk, G.N.; El-Bindary, A.A. Synthesis, characterization, catalytic, DNA binding and antibacterial activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with new Schiff base ligand. *J. Mol. Liq.* **2021**, *1230*, 129908. [\[CrossRef\]](#)
- Lee, E.; Lee, S.Y.; Lindoy, L.F.; Lee, S.S. Metallacycles derived from metal complexes of exo-coordinated macrocyclic ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3125–3138. [\[CrossRef\]](#)
- Tokunaga, H.; Kazama, K.; Tsuboi, M.; Miyasaka, M. A novel Schiff base macrocycle based on 1,10 -binaphthyl for fluorescence recognition. *Luminescence* **2021**, *36*, 1561–1568. [\[CrossRef\]](#)
- Korupoju, S.R.; Mangayarkarasi, N.; Ameerunisha, S.; Valente, E.J.; Zacharias, P.S. Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaaza triphenolic Schiffbase macrocycle: Structure and NLO properties. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *16*, 2845–2852. [\[CrossRef\]](#)
- Telfer, S.G.; Sato, T.; Harada, T.; Kuroda, R.; Lefebvre, J.; Leznoff, D.B. Mono- and Dinuclear Complexes of Chiral Tri- and Tetradentate Schiff-Base Ligands Derived from 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6168–6176. [\[CrossRef\]](#)
- Telfer, S.G.; Kuroda, R. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol and 2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl: Versatile frameworks for chiral ligands in coordination and metallosupramolecular chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 33–46. [\[CrossRef\]](#)
- Chinnaraja, E.; Arunachalam, R.; Suresh, E.; Sen, S.K.; Natarajan, R.; Subramanian, P.S. Binuclear Double-Stranded Helicates and Their Catalytic Applications in Desymmetrization of Mesodials. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4465–4479. [\[CrossRef\]](#)
- Chinnaraja, E.; Arunachalam, R.; Samanta, K.; Natarajan, R.; Subramanian, P.S. Enantioselective Michael Addition Reaction Catalysed by Enantiopure Binuclear Nickel(II) Close-Ended Helicates. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1144–1155. [\[CrossRef\]](#)
- Chinnaraja, E.; Arunachalam, R.; Pillai, R.S.; Peuronen, A.; Rissanen, K.; Subramanian, P.S. One-pot synthesis of [2+2]-helicate-like macrocycle and 2+4-μ4-oxo tetranuclear open frame complexes: Chiroptical properties and asymmetric oxidative coupling of 2-naphthols. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5666. [\[CrossRef\]](#)

25. Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F.R.; Stiriba, S.-E.; Julve, M.; Lloret, F. Dicopper(II) Metallacyclopheanes as Multifunctional Magnetic Devices: A Joint Experimental and Computational Study. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 510–520. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
26. Ferrando-Soria, J.; Vallejo, J.; Castellano, M.; Martínez-Lillo, J.; Pardo, E.; Cano, J.; Castro, I.; Lloret, F.; Ruiz-García, R.; Julve, M. Molecular magnetism, *quo vadis?* A historical perspective from a coordination chemist viewpoint. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 17–103. [\[CrossRef\]](#)
27. Žilić, D.; Rakvin, B.; Milić, D.; Pajić, D.; Đilović, I.; Camettd, M.; Džolić, Z. Crystal structures and magnetic properties of a set of dihalo-bridged oxalamidato copper(II) dimers. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11877–11887. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Brown, S.J.; Tao, X.; Wark, T.A.; Stephan, D.W.; Mascharak, P.K. Synthetic analog approach to metallobleomycins. 4. New halobridged dimeric and polymeric (infinite zigzag chain) complexes of copper(II) with peptide ligands related to bleomycins. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1581–1587. [\[CrossRef\]](#)
29. Sena, N.; Butcher, J.R.; Jasinski, J.P.; Gupta, S.K. A novel single-pot synthesis of dinuclear and mononuclear copper(II) complexes with sterically demanding Schiff bases: Structural, spectral, magnetic, electrochemical, DNA binding and theoretical investigation. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1231*, 129955. [\[CrossRef\]](#)
30. Chattopadhyay, T.; Banu, K.S.; Banerjee, A.; Ribas, J.; Majee, A.; Nethaji, M.; Das, D. A novel single pot synthesis of binuclear copper(II) complexes of macrocyclic and macrocyclic compartmental ligands: Structures and magnetic properties. *J. Mol. Struct.* **2007**, *833*, 13–22. [\[CrossRef\]](#)
31. Thompson, K.; Mandal, S.K.; Tandon, S.S.; Bridson, J.N.; Park, M.K. Magnetostructural Correlations in Bis(μ_2 -phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling Laurence. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3117–3125. [\[CrossRef\]](#)
32. Addison, A.W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G.C. 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. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *7*, 1349. [\[CrossRef\]](#)
33. Llunel, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J.M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. *SHAPE, Version 2.1*; Program for the Calculations of Continuous Shape Measures of Polygonal and Polyhedral Molecular Fragments; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2013.
34. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341. [\[CrossRef\]](#)
35. Chilton, N.F.; Anderson, R.P.; Turner, L.D.; Soncini, A.; Murray, K.S.J. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175. [\[CrossRef\]](#)
36. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, NY, USA, 1993; Chapter 8; p. 160.
37. Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400. [\[CrossRef\]](#)
38. Maślewski, P.; Wyrzykowski, D.; Witwicki, M.; Dołęga, A. Histaminol and Its Complexes with Copper(II)—Studies in Solid State and Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1399–1408. [\[CrossRef\]](#)
39. Mielcarek, A.; Bieńko, A.; Saramak, P.; Jezierska, J.; Dołęga, A. A Cu/Zn heterometallic complex with solvent-binding cavity, catalytic activity for the oxidation of 1-phenylethanol and unusual magnetic properties. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17780. [\[CrossRef\]](#)
40. Peisach, J.; Blumberg, W.E. Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins. *Arch. Biochem. Biophys.* **1974**, *165*, 691. [\[CrossRef\]](#)
41. Barwiolek, M.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Muziol, T.M.; Jankowska, D.; Jezierska, J.; Bieńko, A. Dinuclear Copper(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Hydroxy-5-Methylisophthalaldehyde and Histamine or 2-(2-Aminoethyl)pyridine and Their Application as Magnetic and Fluorescent Materials in Thin Film Deposition. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 4587. [\[CrossRef\]](#)
42. Buvailo, H.I.; Makhankova, V.G.; Kokozay, V.N.; Babaryk, A.A.; Omelchenko, I.V.; Shishkina, S.V.; Bienko, D.C.; Jezierska, J.; Bienko, A. Hybrid Cu-Containing Compounds Based on Lacunary Strandberg Anions: Synthesis under Mild Conditions, Crystal Structure, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5701–5714. [\[CrossRef\]](#)
43. Buvaylo, E.A.; Kokozay, V.N.; Makhankova, V.G.; Melnyk, A.K.; Korabik, M.; Witwicki, M.; Skelton, B.W.; Vassilyeva, O.Y. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of a Series of Copper(II) Chloride Complexes of Pyridyliminebenzoic Acids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1603–1619. [\[CrossRef\]](#)
44. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2003; ISBN 3-527-30618-8.
45. Fuentealba, P.; Seron, L.; Saez, C.; Manzur, J.; Paredes-Garcia, V.; Pizzaro, N.; Cepeda, M.; Venegaz-Yazigi, D.; Spodine, E. Macrocyclic ZnII and CuII complexes as guests of the hybrid composites based on the layered MnPS3 phase. Comparison of spectroscopic properties. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 23–24, 3894–3908. [\[CrossRef\]](#)
46. Brudenell, S.J.; Spiccia, L.; Tiekink, E.R.T. Binuclear Copper(II) Complexes of Bis(pentadentate) Ligands Derived from Alkyl-Bridged Bis(1,4,7-triazacyclonane) Macrocycles. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1974–1979. [\[CrossRef\]](#)
47. Chinnaraja, E.; Arunachalam, R.; Subramanian, P.S. Enantio- and Diastereoselective Synthesis of b-Nitroalcohol via Henry Reaction Catalyzed by Cu(II), Ni(II), Zn(II) Complexes of Chiral BINIM Ligands. *Chem. Select* **2016**, *1*, 5331–5338. [\[CrossRef\]](#)
48. Grzybowski, J.J.; Merrell, P.H.; Urbach, F.L. Dicopper(II) Complexes with Binucleating Ligands Derived from 2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde and 2-(2-aminoethyl)pyridine. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3078–3082. [\[CrossRef\]](#)

49. Roznyatovsky, V.V.; Borisova, N.E.; Reshetova, M.D.; Ustynyuk, Y.A.; Aleksandrov, G.G.; Eremenko, I.; Moiseev, I.I. Dinuclear and polynuclear transition metal complexes with macrocyclic ligands. 6. New dinuclear copper(II) complexes with macrocyclic Schiff bases derived from 4-tert-butyl-2,6-diformylphenol. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 1208–1217. [\[CrossRef\]](#)
50. Qing, S.; Qiao-Lin, W.; Guang-Hua, L.; Xiao-Ming, L.; Ying, M. Bis-salicylaldiminato zinc complexes: Syntheses, characterization and luminescent properties. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5053–5060. [\[CrossRef\]](#)
51. Fan, J.; Autschbach, J.; Ziegler, T. Electronic Structure and Circular Dichroism of Tris(bipyridyl) Metal Complexes within Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1355. [\[CrossRef\]](#)
52. Enamullah, M.; Uddin, A.K.M.R.; Pescitelli, G.; Berardozi, R.; Makhouloufi, G.; Vasylyeva, V.; Chamayou, A.-C.; Janiak, C. Induced chirality-at-metal and diastereoselectivity at Δ/Λ -configured distorted square-planar copper complexes by enantiopure Schiff base ligands: Combined circular dichroism, DFT and X-ray structural studies. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3313. [\[CrossRef\]](#)
53. Ahmed, N.; Tripathi, S.; Sarkar, A.; Ansari, K.U.; Das, C.; Prajesh, N.; Horike, S.; Boomishankar, R.; Shanmugam, M. Chiral tetranuclear copper(II) complexes: Synthesis, optical and magnetic properties. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 16845. [\[CrossRef\]](#)
54. Barwiolek, M.; Jankowska, D.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Wojtulewski, S.; Skowroński, L.; Rerek, T.; Popielarski, P.; Muziol, T.M. Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine. *Molecules* **2022**, *27*, 7396. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
55. Basumallick, L.; George, S.D.; Randall, D.W.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Fujisawa, K.; Solomon, E.I. Spectroscopic comparison of the five-coordinate [Cu(SMeIm)(HB(3,5-iPr₂pz)₃)] with the four-coordinate [Cu(SCPh₃)(HB(3,5-iPr₂pz)₃)] : Effect of coordination number increase on a blue copper type site. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *33*, 357–365. [\[CrossRef\]](#)
56. Muziol, T.M.; Tereba, N.; Podgajny, R.; Kędziera, D.; Wrzeszcz, G. Solvent-assisted structural conversion involving bimetallic complexes based on the Tris(Oxalato)Ferrate(III) unit with the green blue red crystal color sequence. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11536–11546. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
57. Muziol, T.M.; Tereba, N.; Podgajny, R.; Pelka, R.; Czernia, D.; Wiśniewski, M.; Koter, S.; Wrzeszcz, G. Sorption and Magnetic Properties of Oxalato-Based Trimetallic Open Framework Stabilized by Charge-Assisted Hydrogen Bonds. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 1556. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
58. Baker, M.L.; Mara, M.W.; Yan, J.J.; Hodgson, K.O.; Hedman, B.; Solomon, E.I. K- and L-edge X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) Determination of Differential Orbital Covalency (DOC) of Transition Metal Sites. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 182–208. [\[CrossRef\]](#)
59. Chainani, A.; Sicot, M.; Fagot-Revurat, Y.; Vasseur, G.; Granet, J.; Kierren, B.; Moreau, L.; Oura, M.; Yamamoto, A.; Tokura, Y.; et al. Evidence for Weakly Correlated Oxygen Holes in the Highest-T_c Cuprate Superconductor HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 57001. [\[CrossRef\]](#)
60. Pearce, C.I.; Patrick, R.A.D.; Vaughan, D.J.; Henderson, C.M.B.; van der Laan, G. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4635–4642. [\[CrossRef\]](#)
61. Wang, H.; Friedrich, S.; Li, L.; Mao, Z.; Ge, P.; Balasubramanian, M.; Patil, D.S. L-edge sum rule analysis on 3d transition metal sites: From d10 to d0 and towards application to extremely dilute metallo-enzymes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8166. [\[CrossRef\]](#)
62. Patrick, R.A.D.; Coker, V.S.; Pearce, C.I. The oxidation state of copper and cobalt in carrollite, CuCo₂S₄. *Can. Mineral.* **2008**, *46*, 1317–1322. [\[CrossRef\]](#)
63. Sarangi, R.; Aboeella, N.; Fujisawa, K.; Tolman, W.B.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Solomon, E. X-ray Absorption Edge Spectroscopy and Computational Studies on LCuO₂ Species: Superoxide–CuII versus Peroxide–CuIII Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8286–8296. [\[CrossRef\]](#)
64. George, S.D.; Metz, M.; Szilagy, R.K.; Wang, H.; Cramer, S.P.; Lu, Y.; Tolman, W.B.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Solomon, E.I. A Quantitative Description of the Ground-State Wave Function of CuA by X-ray Absorption Spectroscopy: Comparison to Plastocyanin and Relevance to Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5757–5767. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
65. Oxford Diffraction Ltd. *CrysAlis RED and CrysAlis CCD*; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, UK, 2000.
66. Kabsch, W. *XDS. Acta Cryst.* **2010**, *D66*, 125–132. [\[CrossRef\]](#)
67. Krug, M.; Weiss, M.S.; Heinemann, U.; Mueller, U. XDSAPP: A graphical user interface for the convenient processing of diffraction data using XDS. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 568–572. [\[CrossRef\]](#)
68. Walker, N.; Stuart, D. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects. *Acta. Cryst.* **1983**, *A39*, 158–166. [\[CrossRef\]](#)
69. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122. [\[CrossRef\]](#)
70. Brandenburg, K. *DIAMOND, release 2.1e*; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2001.
71. Farrugia, L.J.J. ORTEP-3 for Windows—A version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565. [\[CrossRef\]](#)
72. Bain, G.A.; Berry, J.F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532. [\[CrossRef\]](#)
73. Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55. [\[CrossRef\]](#)
74. Stoll, S. CW-EPR Spectral Simulations: Solid State. *Methods Enzymol.* **2015**, *563*, 121–142. [\[CrossRef\]](#)
75. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16, revision B.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.

76. David, G.; Wennmohs, F.; Neese, F.; Ferre, N. Chemical Tuning of Magnetic Exchange Couplings Using Broken-Symmetry Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12769–12776. [[CrossRef](#)]
77. Bencini, A.; Gatteschi, D.X. Alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2$ -dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *108*, 5763. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
78. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108. [[CrossRef](#)]
79. Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
80. Mueller, U.; Förster, R.; Hellmig, M.; Huschmann, F.U.; Kastner, A.; Malecki, P.; Pühringer, S.; Röwer, M.; Sparta, K.; Steffien, M.; et al. The macromolecular crystallography beamlines at BESSY II of the helmholtz-zentrum Berlin: Current status and perspectives. *Eur. Phys. J. Plus* **2015**, *130*, 141–150. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

New dinuclear macrocyclic copper(II) complexes as potentially fluorescent and magnetic materials

Table of contents:

Figure S1. IR spectrum of **K1**.

Figure S2. IR spectrum of **K2**.

Figure S3. a) TG-DTA traces of **K1** and b) **K2**.

Figure S4. a) TG-DTA traces of **K1** and b) IR spectra decomposition products.

Figure S5. a) TG-DTA traces of **K2** and b) IR spectra decomposition products.

Figure S6. XRD of the thermal analysis residue of **K1**.

Figure S7. XRD of the thermal analysis residue of **K2**.

Figure S8. Powder EPR spectra recorded for **K1** (A) and **K2** (B) at 77 K.

Figure S9. Powder EPR spectra recorded for **K1** and **K2** at 350 K.

Figure S10. SEM/EDX images of **K1** mapping scanning size 300 μm .

Figure S11. SEM/EDX images of **K2** mapping scanning size 300 μm .

Figure S12. AFM of **K1**/Si, thermal deposition, scan size 5 μm , $R_a=4.02\text{ nm}$, $R_q=5.36\text{ nm}$.

Figure 13. IR DRIFT of **K1**/Si and **K2**/Si materials- thermal vapour deposition.

Table S1. The theoretical values of the $J(\text{Cu}_1\text{-Cu}_2)$ magnetic coupling constants [cm^{-1}], estimated within the broken-symmetry and spin-flip approach with B3LYP functional and def2-SVP/def2-QZVPP(Cu) basis set according to the three schemes: spin-projected (SP), spin-unprojected (SUP) and approximate spin-projected (AP).

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds: λ_{em} , λ_{ex} [nm] Bp=8; λ [nm] (ϵ [$\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]); Stoke shift [nm], [cm^{-1}]; Q Bp=5.

Table S3. Fluorescence data of the thin materials **K1/Si** and **K2/Si** obtained by thermal vapour deposition.

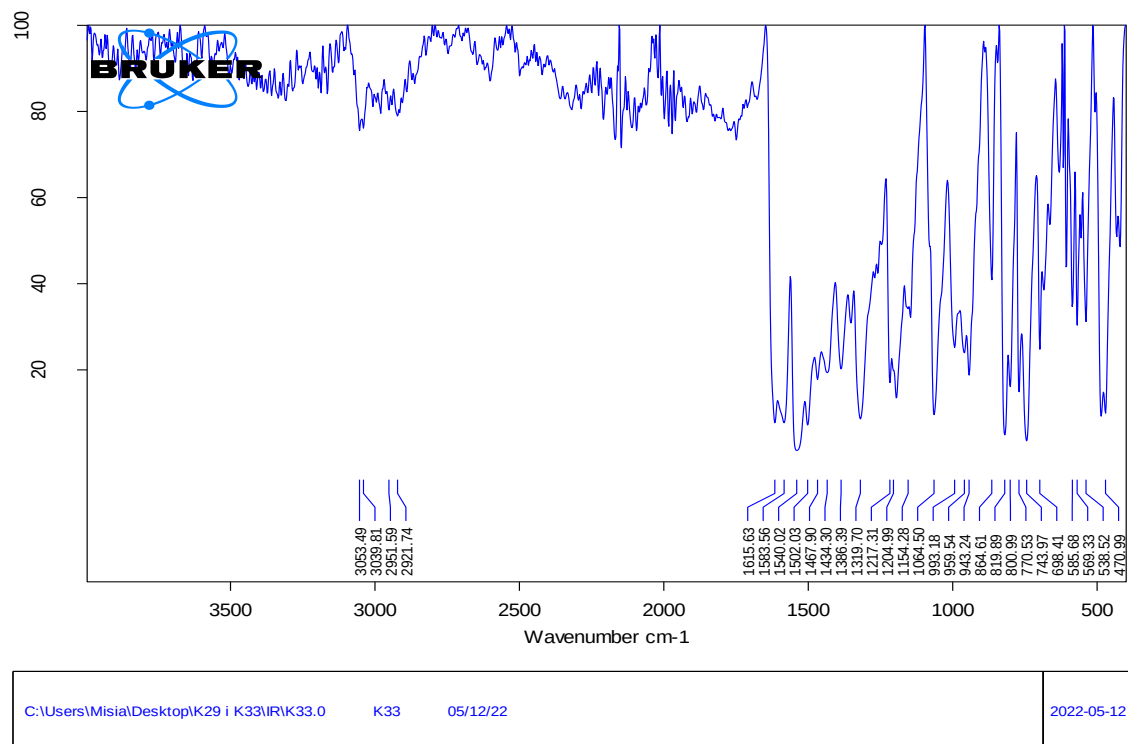
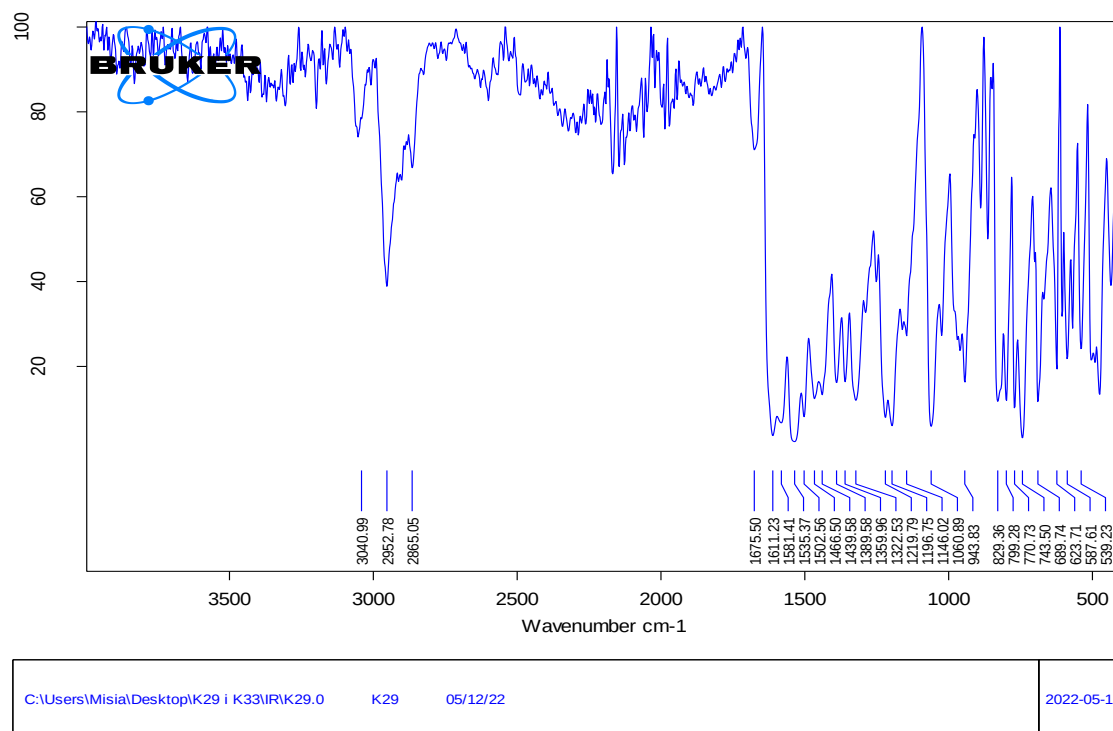


Figure S1. IR spectrum of **K1**.



Page 1/1

Figure S2. IR spectrum of K2.

Thermal analysis

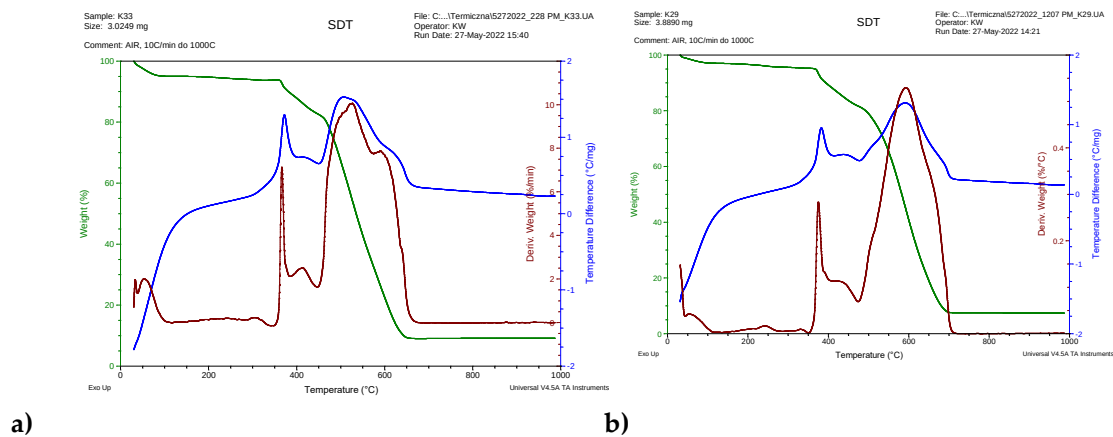


Figure S3. a) TG-DTA traces of K1 and b) K2.

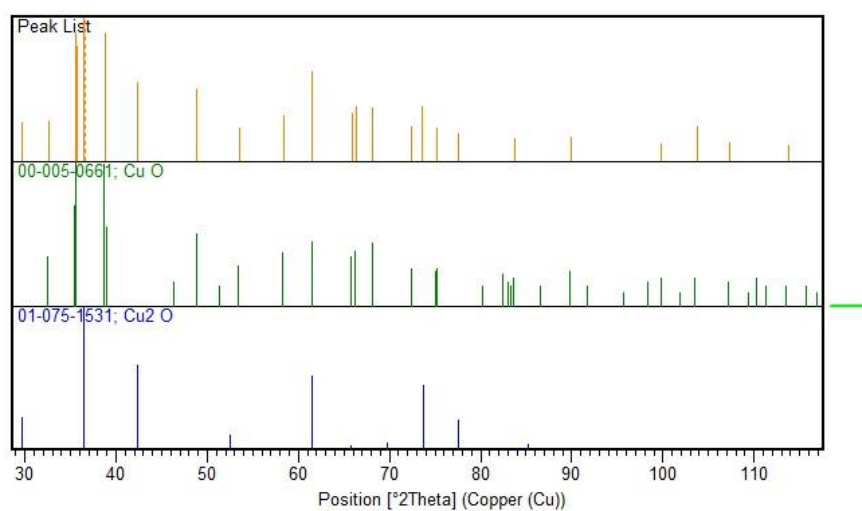


Figure S6. XRD of the thermal analysis residue of **K1**.

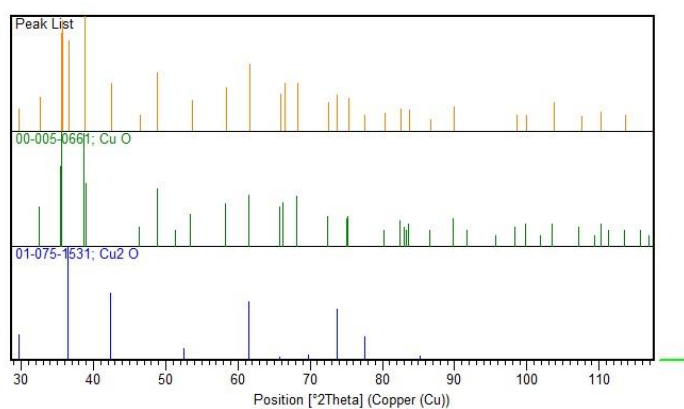


Figure S7. XRD of the thermal analysis residue of **K2**.

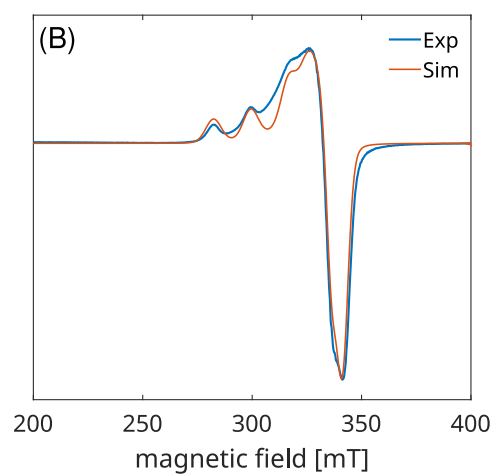
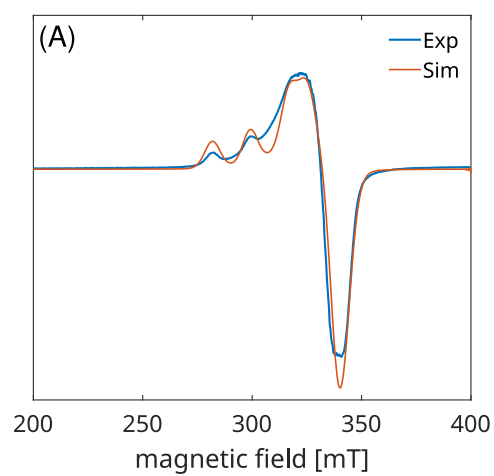


Figure S8. Powder EPR spectra recorded for **K1** (A) and **K2** (B) at 77 K.

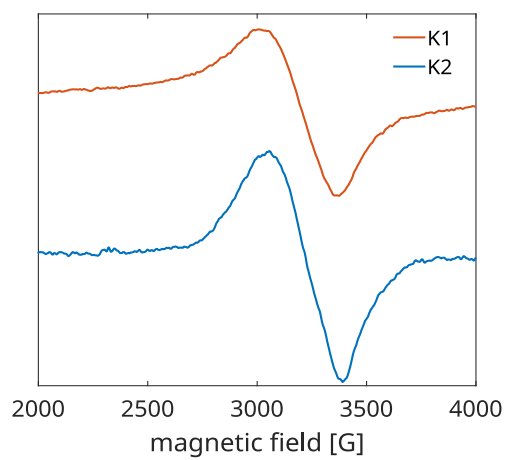


Figure S9. Powder EPR spectra recorded for **K1** and **K2** at 350 K.

Table S1. The theoretical values of the $J(\text{Cu}_1\text{-Cu}_2)$ magnetic coupling constants [cm^{-1}], estimated within the broken-symmetry and spin-flip approach with B3LYP functional and def2-SVP/def2-QZVPP(Cu) basis set according to the three schemes: spin-projected (SP), spin-unprojected (SUP) and approximate spin-projected (AP).

	K1	K2
Broken Symmetry/B3LYP/def2-SVP+def2-QZVPP for Cu		
E(High-Spin)-E(BrokenSym)	673.941 (antiferromagnetic)	693.172 (antiferromagnetic)
J(SP)	-673.94	-693.17
J(SUP)	-336.97	-346.59
J(AP)	-632.18	-649.28
Spin-Flip/B3LYP/def2-SVP+def2-QZVPP for Cu		
E(High-Spin)-E(BrokenSym)	674.353 (antiferromagnetic)	693.295 (antiferromagnetic)
J(SP)	-674.35	-693.29
J(SUP)	-337.18	-346.65
J(AP)	-632.58	-649.42

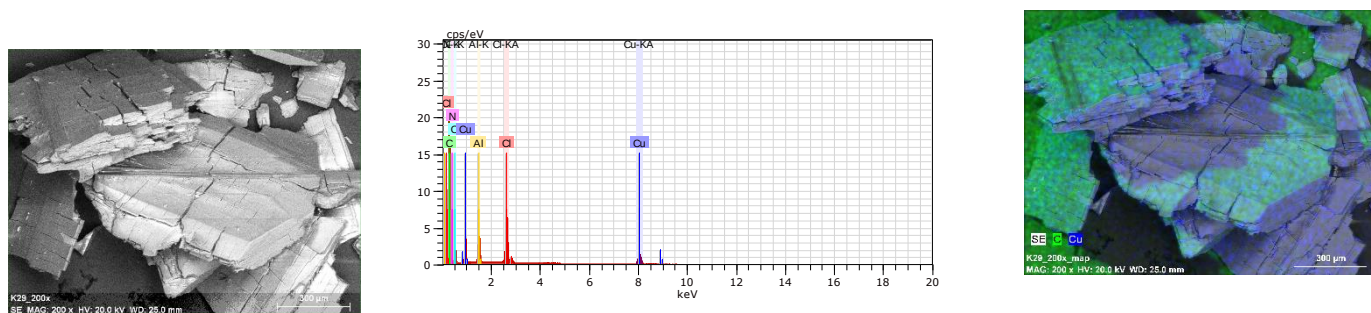


Figure S10. SEM/EDX images of **K1** mapping scanning size 300 μm .

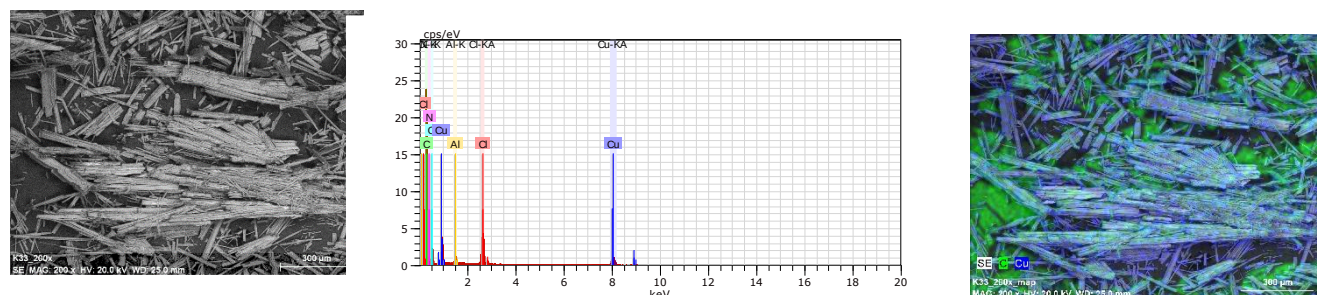


Figure S11. SEM/EDX images of **K2** mapping scanning size 300 μm .

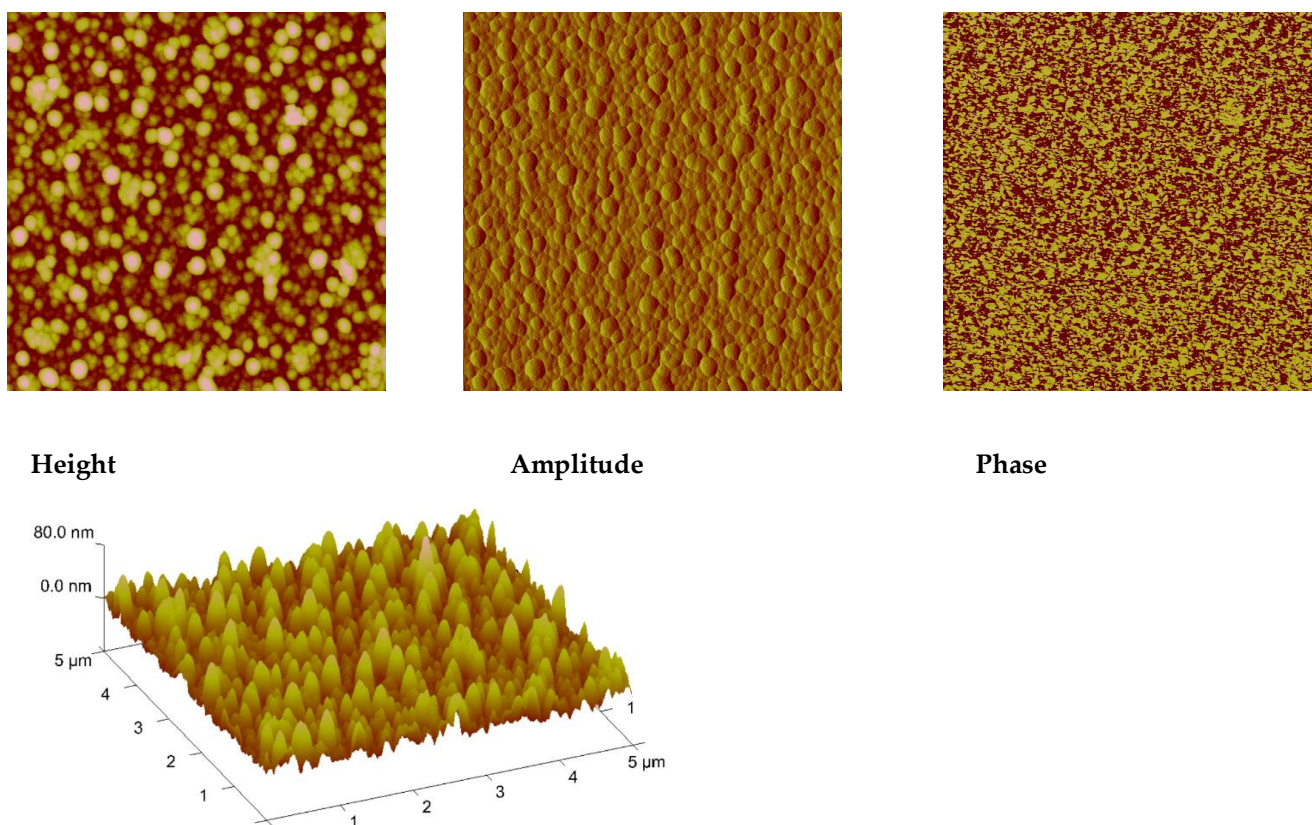


Figure S12. AFM of K1/Si, thermal deposition, scan size 5 μm, $R_a=4.02$ nm, $R_q=5.36$ nm.

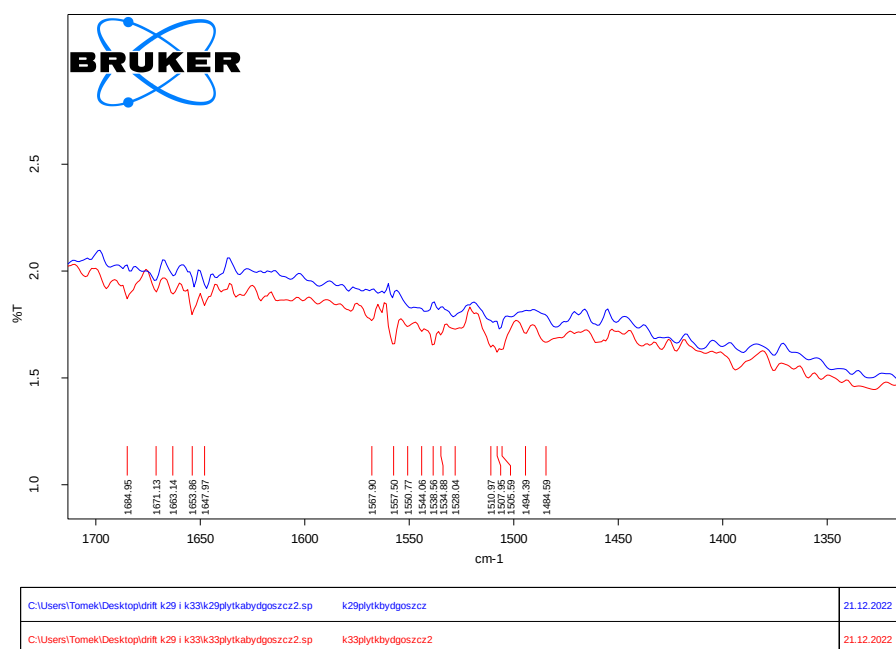


Figure 13. IR DRIFT of K1/Si and K2/Si materials- thermal vapour deposition.

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds: $\tilde{\nu}_{em}, \tilde{\nu}_{ex}$ [nm] Bp=8; λ [nm] (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹]); Stoke shift [nm], [cm⁻¹]; Q Bp=5.

Comp.	Solvent	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluoresc. Intensity a. u.	λ [nm] (ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])	A	Q	Stoke shift [nm] [cm ⁻¹]	
K1	acetone		409	1688725	402 (39628)	0,128	0,027	7	1428571
	methanol		412	1151660	388 (43963); 324 (46440) sh; 274 (104025)	0,142; 0,150; 0,336	0,013	24	416667
	chloroform	350	398	201250	408 (37461); 324 (40248) sh; 272 (114861)	0,121; 0,130; 0,371	0,0019	10	1000000
	DMSO		424	3021975	660 (13313) 398 (44582); 290 (130960) sh	0,043 0,144; 0,423	0,017	26	384615
K2	acetone		408	1315030	400 (40867)	0,132	0,035	8	1250000
	methanol		420	438415	388 (49845); 326 (50774) sh; 274 (123220)	0,161; 0,164; 0,398	0,011	32	312500
	chloroform		392	260640	404 (43344); 328 (42724) sh; 272 (124458)	0,140; 0,138; 0,402	0,003	12	833333
	DMSO	350	424	1934125	664 (12384) 394 (45201)	0,040 0,146	0,021	30	333333
	acetonitrile		409	982115	392 (46749)	0,151	0,038	17	588235

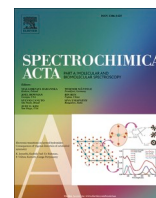
Table S3. Fluorescence data of the thin materials **K1**/Si and **K2**/Si – thermal vapour deposition.

Comp.	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluoresc. Intensity a. u.
K2	250	318	11715
		390	13580
		531	7320
	320	386	27980
		481	15870
		575	5050
		686	9145
K1	250	326	367045
		377	271315
		472	68955
	300	376	414115
		472	89570
	320	372	518885
		474	107320



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy

The optical properties of 3 + 3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method

Dominika Jankowska^a, Iwona Lakomska^a, Tadeusz M. Muziol^a, Lukasz Skowronski^b, Tomasz Rerek^b, Pawel Popielarski^{c,*}, Magdalena Barwiolek^{a,*}

^a Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland

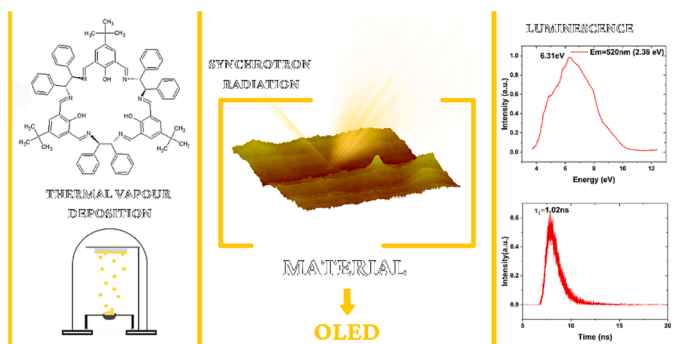
^b Division of Surface Science, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz, Poland

^c Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz, Poland

HIGHLIGHTS

- The 3 + 3 optically active macrocyclic Schiff bases were synthesized.
- Thin layers of the S1 were obtained via Molecular Beam Epitaxy (MBE).
- The S1a compound is emissive in the yellow-green region.

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

3 + 3 optically active macrocyclic Schiff bases were synthesized in the reaction between 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol with (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-diphenylethylenediamine (S1) or (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-diphenylethylenediamine (S1a). The new compounds were spectroscopically characterised by NMR, IR, X-ray (S1a), UV–Vis and fluorescence spectroscopy. The S1a molecule creates channels with distances between oxygen atoms ranging from 5.8–6.3 Å and sufficiently large to host acetonitrile molecule. Both compounds exhibit green-yellow emission in solution and solid state. Thin layers of the S1 compound obtained via Molecular Beam Epitaxy (MBE) were characterised by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy SEM/EDS and atomic force microscopy (AFM). The optical properties of the S1/Si thin material were analysed using spectroscopic ellipsometry (SE), fluorescence spectroscopy and synchrotron radiation (SR). The time constant for the decay investigated under SR, denoted by τ_1 , was determined to be approximately 1.02 ns, suggesting a fast deactivation process of the excited electronic state in the S1/Si material. The ellipsometric analysis of the S1/Si layer showed semiconducting behaviour with pronounced absorption features in the UV range, attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions, characteristic of Schiff bases. The band-gap energy, determined using the Tauc method, is 3.46 ± 0.01 eV. These analyses highlight the material's potential in applications requiring precise control of optical properties. In the emission spectrum of S1a, a significant emission peak of approximately 561 nm indicates the presence of a prominent emissive process within this wavelength. The S1a compound is emissive in the yellow-green region of the spectrum and has a longer decay time, which suggests that it can be used in sensing optical technologies.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D. Jankowska), iwolak@chem.umk.pl (I. Lakomska), tmuziol@chem.umk.pl (T.M. Muziol), lukasz.skowronski@pbs.edu.pl (L. Skowronski), tomasz.rerek@pbs.edu.pl (T. Rerek), dpawelpop@ukw.edu.pl, pawelpop@ukw.edu.pl (P. Popielarski), mbarwiolek@umk.pl (M. Barwiolek).

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Received 16 July 2024; Received in revised form 12 September 2024; Accepted 27 September 2024

Available online 28 September 2024

1386-1425/© 2024 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The increasing need for high-speed microelectronics and optoelectronics has instigated considerable interest among scientists in designing semiconductor devices. In advanced functional materials, developing new luminescent compounds is of great importance for their potential use in various applications ranging from optoelectronics to bioimaging. [1–5] Thin films offer a conducive platform for manipulating and observing luminescent properties. There are several ways to obtain thin materials, such as wet techniques: spin and dip coating, chemical vapour deposition, Langmuir Blodgett, thermal vapour deposition or Molecular Beam Epitaxy (MBE) [5]. Each of these methods has its advantages and disadvantages. Wet methods, for instance, require good solubility of the deposited compounds in the used solvent, which is difficult to achieve for some. There is no need to deal with these inconveniences in thermal vapour deposition or the Molecular Beam Epitaxy method. Molecular Beam Epitaxy (MBE) is known for its precision; MBE facilitates the deposition of atomically thin and uniform layers [6]. This method's application is crucial in achieving the desired structural fidelity and homogeneity, essential for the material's functionality in high-precision fields. [7] Such meticulous control over the layer thickness and uniformity underscores the material's potential in advanced technological applications, particularly in microelectronics and photonics, where nanoscale layer accuracy is imperative. The utility of films depends on the electronic properties, surface morphology and structural quality. Luminescent macrocycles play a crucial role in many practical applications due to their ability to act as light-emitting units. [8,9] They are widely used in organic light-emitting diodes (OLEDs) [10–12] as active layers in photovoltaic cells [13] and as probes in biological systems. The versatility of these compounds is mainly due to their tunable electric properties, which can be tailored to the specific requirements of various applications. [14] Macrocylic Schiff bases are used in biochemistry, supramolecular chemistry, [15] materials science [16], molecular recognition [15], and catalysis [16–18]. The multi-donor macrocylic Schiff bases combine the chemical, electronic and optical properties with those of their organic materials. So, even the subtle changes in the electronic or structural properties of the Schiff bases can result in obtaining a new group of interesting compounds, which can be used as new functional materials with applicable mechanical, thermal, chemical and optoelectronic properties. Moreover, the multi-donor macrocylic Schiff bases give compounds of various structures. This is significant in coordination chemistry, as they can influence the structural, magnetic, or optical properties of the obtained complexes. [15,16,19–21] The Schiff bases can exhibit emission dependence on the Schiff bases' chemical structure like it was observed in the case of ligand obtained from (1*R*,2*R*)-cyclohexane diamine and functionalized 4,4-biphenyl

dialdehydes. These compounds exhibited fluorescence in the 369–470 nm range after excitation between 245–263 nm in various solvents. [8].

The new optically active macrocyclic compounds that can be used in designing semiconductor devices or optoelectronics are still looking for.

This work shows studies introducing novel optically active macrocyclic ligands, exemplified by its unique architecture that integrates azomethine bridges into a (3 + 3) macrocyclic framework. The ligands represent a new class of phosphorescent compounds that exhibit unusual optical properties due to a conjugated π -electron system. The research presented in this paper not only brings new luminescent macrocyclic ligands to the field of material science but also highlights the crucial role of thin films in the practical application of these luminescent materials. The findings indicate that **S1** and **S1a** have potential as promising candidates for future luminescence applications due to their tunable properties and beneficial effects observed in thin-film form.

2. Results and discussion

2.1. Macrocylic (3 + 3) RR ligand: Synthesis and Characterization

Synthesis reactions in a 1:1 M ratio resulted in macrocyclic (3 + 3) ligand formation. (Fig. 1) The IR spectra exhibited the $\text{C}=\text{N}$ -stretching bands, characteristic of the Schiff bases, bands occurred in the range 1639–1640 and 1600 cm^{-1} for **S1** and **S1a**. [22,23] (Figs. S1, S5) The elemental analysis confirmed the purity of the obtained compound.

2.2. Crystal structure description

S1a crystallises in the monoclinic, *I*2 space group with one molecule in the asymmetric unit, all atoms in general positions. There are six chiral carbon atoms C(1), C(8), C(27), C(34), C(53), C(60), and Hoof parameter (0.05) confirms that the sample is enantiomerically pure. In this Schiff base, nine donor atoms occur: six nitrogen atoms and three oxygen atoms N_6O_3 . The macrocycle resulting from 3 + 3 synthesis is huge and consists of 27 carbon and nitrogen atoms. (Fig. 2) (Table S1).

The conformation of the Schiff base is stabilized by five O(17)-H(17)...N(8), O(43)-H(43)...N(41), O(69)-H(69)...N(67), C(52)-H(52)...O(43), C(78)-H(78)...O(69) intramolecular hydrogen bonds.

In packing along the *b* axis, we observe layers composed of tightly packed macrocycles. (Fig. 3) It should be noted that the description of the interactions pattern given below is incomplete because of the bypass procedure applied for the solvent region unstable in the refinement. The voids between Schiff molecules account for $1034.8\text{ \AA}^3$ (13.7 %) of the volume cell. The molecule creates channels with distances between oxygen atoms ranging from 5.8–6.3 Å and sufficiently large to host acetonitrile molecule.

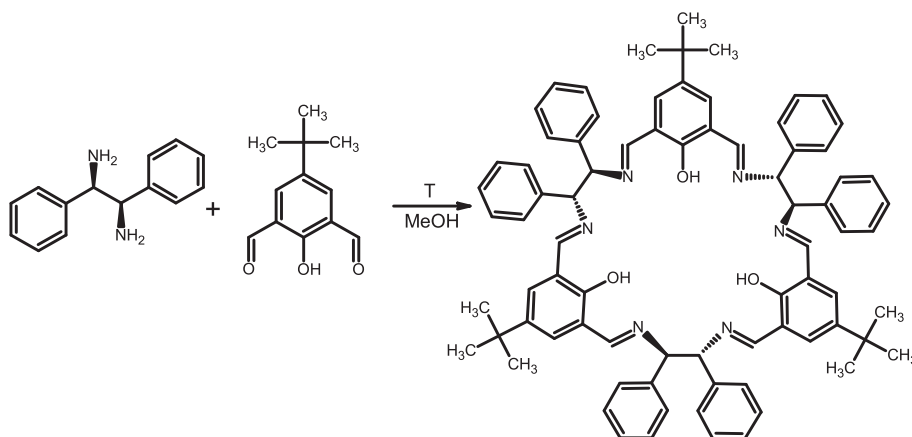


Fig. 1. Scheme of the synthesis of the macrocyclic (3 + 3) ligand **S1**. Similarly, the **S1a** was synthesised.

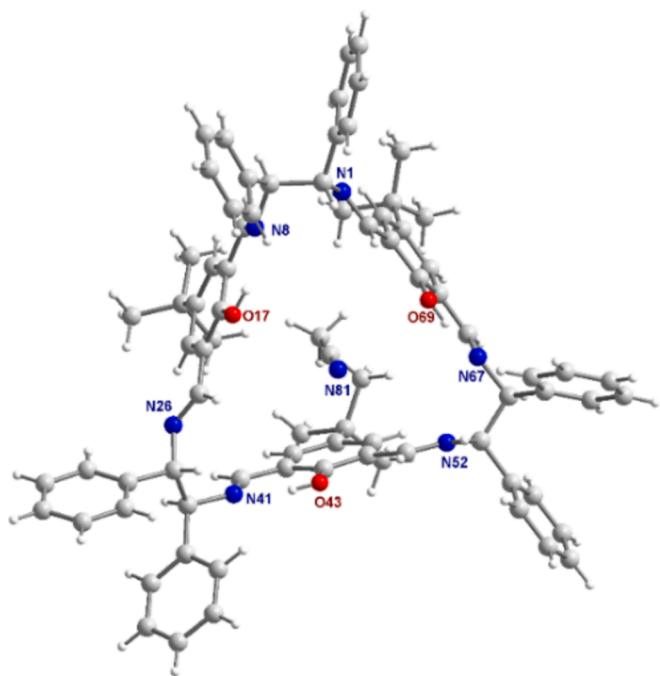


Fig. 2. Structure of **S1a** with one molecule in the asymmetric unit. The names of nitrogen and oxygen atoms are given.

Because of the bypass procedure, only intramolecular hydrogen bonds were detected, and intermolecular contacts were limited to Schiff base – Schiff base interactions. Due to many aromatic rings, the crystal network is maintained by intermolecular $\pi \dots \pi$ interactions between mainly lateral phenyl rings, which are not involved in the macrocycle formation. In the cavity of the Schiff base, the acetonitrile molecule was identified as forming C(82)–H(82A) $\dots \pi$, C(82)–H(82B) $\dots \pi$, C(82)–H(82C) $\dots \pi$ interactions with surrounding C(17), C(43) and C(69) phenyl rings. Hence, in the layer, tightly packed molecules form mainly weak interactions.

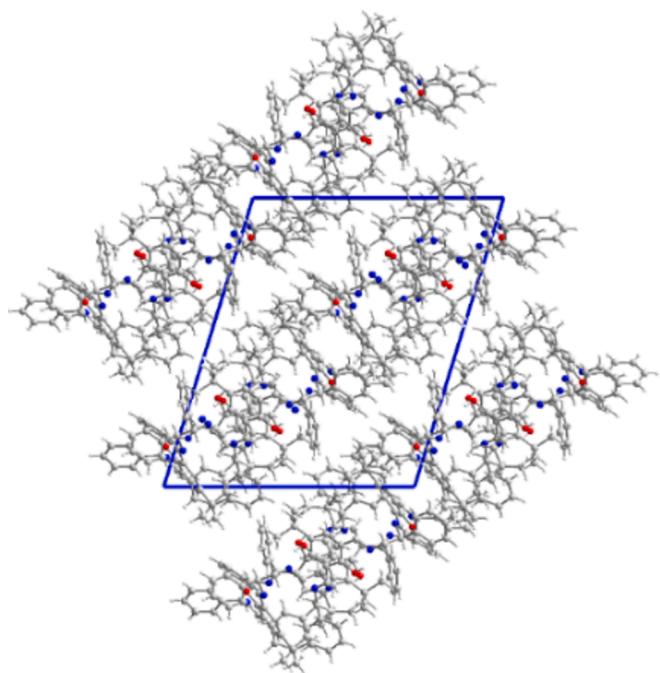


Fig. 3. Packing of **S1a** along *b* axis.

2.3. *UV–vis and fluorescence spectroscopy*

The UV–Vis and fluorescence spectra of the compounds were recorded at room temperature in chloroform (Fig. 4, Table S2). The UV–Vis spectra of the **S1** and **S1a** macrocyclic (3 + 3) ligands exhibited typical for the Schiff bases band between 345 and 346 nm connected with the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the azomethine group. A similar observation was noted in the case of 27-membered triphenolic Schiff base macrocycles derived from (1*R*,2*R*) or (1*S*,2*S*)-cyclohexane-1,2-diamine and 2,6-diformyl-4-substituted phenols (R = Cl or CH₃). [24] The band related to the intra-ligand transitions, which was registered at 451 nm [24]. (Table S2). Studies of the ligand's fluorescence properties in the solution showed that the excitations at 330 nm, 350 nm, 370 nm and 400 nm lead to the emission bands in the 540–549 nm range related to intra-ligand transitions. However, when excitation was set at $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, the stronger intensity of the emission band was registered. (Fig. 4, S8, Table S2). The yellow-green emission was also noted for the compounds derived from (1*R*,2*R*)(–)-cyclohexanediamine and 2,6-diformyl-4-substituted phenols (R = Cl or CH₃). [24].

The emission spectra of the ligands registered in the solid state showed the emission bands from intra-ligand transitions in the 550–557 nm range after excitation at $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm, 350 nm, 370 nm or 400 nm. The observed bathochromic shift of the emission bands in the solid state compared to the solution connected with the higher rigidity of the molecule was registered. (Fig. 4, Table S3).

2.4. *Thin material of macrocyclic (3 + 3) ligand*

The thin materials were obtained in two ways: by spin coating and by thermal vapour deposition. The thin film's morphology, surface roughness and composition of the material obtained by the spin coating method were investigated using SEM/EDS and AFM techniques. (Figs. S9–S10). The results of these measurements showed the presence of very thin, homogenous layers with roughness parameters $R_a = 3.78$ nm, $R_q = 7.05$ nm. The materials were too thin for further investigation.

2.4.1. *Thermal vapour deposition method*

The two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images scanned over a surface area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ are shown in Figs. 5–6. The root-mean-square (RMS) parameters were calculated from the AFM images. The AFM images of the films indicate thin, amorphous, homogenous layers of compounds deposited on the silicon surfaces with roughness parameters $R_a = 1.16$ nm and $R_q = 1.52$ nm. Moreover, SEM/EDS analysis showed the presence of carbon, nitrogen and oxygen in the layer. (Fig. 6) SEM/EDS, together with mapping analysis, confirmed the composition of the material.

2.5. *Luminescent properties of S1/Si film – thermal vapour deposition method*

The photoluminescence spectra of a thin **S1**/Si film (1) and (2), with two emission profiles, correspond to 320 nm and 350 nm excitation wavelengths, respectively. Both curves peak in a close energy range, suggesting a minor influence of the excitation wavelength on the emission energy, which implies a narrow electronic band gap. The spectral overlap showed that the electronic transitions responsible for emission are similar for both excitation energies. Moreover, the slight difference in peak intensity and their width could be attributed to the variation in the absorption coefficient at different excitation wavelengths. The above facts point to the homogeneity of the films received and the homogeneity of the electronic environment within the material [25]. (Fig. 7).

The excitation spectrum of **S1**/Si film exhibited two emission peaks at 541 nm and 545 nm (Fig. 8).

The emission peak at $E_m = 541$ nm shows a sharper and higher intensity, indicating a stronger excitation response at this energy level. In

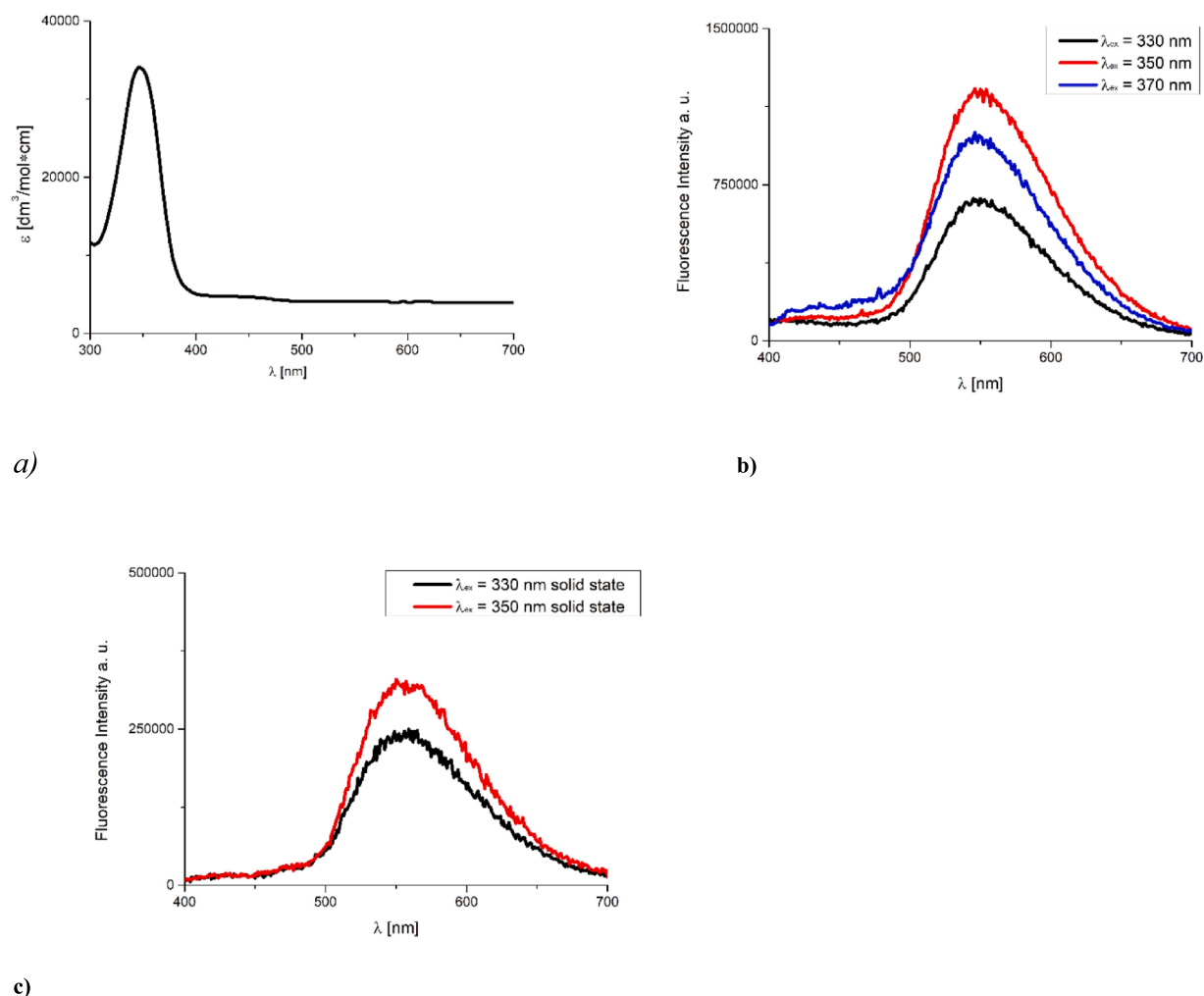


Fig. 4. (a) Solution absorption spectra; (b) solution emission spectra of **S1** macrocyclic (3 + 3) ligand $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm (chloroform, 9.09×10^{-6} mol/dm³, RT); (c) solid-state emission spectra of ligand $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

contrast, the peak at $E_m = 545$ nm is broader and less intense, which is connected with a less efficient excitation process or a broader distribution of excitable states at this wavelength. The occurrence of distinct peaks points to the existence of discrete energy levels within the material that can be excited. The difference in peak shapes and intensities show the material's photophysical properties, which might be influenced by molecular structure, film thickness, and crystallinity. These characteristics are crucial for understanding the material's electronic transitions and optimizing its application in devices such as light-emitting diodes or laser sources [26,27].

The decay profile of **S1**/Si film, recorded at an emission wavelength of 540 nm following excitation at 340 nm, displays a non-single-exponential decay characteristic of phosphorescence or delayed fluorescence (Fig. 9). This suggests the presence of multiple emissive states or intricate energy transfer processes within the material. Notably, two distinct decay times are observed: a rapid decay component τ_1 of 1.22 ns, likely associated with the direct relaxation of the excited state, and a slower decay component τ_2 of 19.38 ns. The latter may indicate additional energy transfer mechanisms or intersystem crossings contributing to the overall decay kinetics. The coexistence of these two-time constants underscores the complexity of the relaxation dynamics and the heterogeneity of the luminescent studied system. [26].

2.6. Luminescence of **S1**/Si film under synchrotron radiation

The luminescence properties of the **S1**/Si film were probed utilising synchrotron radiation (SR) as an excitation source, characterized by pulse durations of 0.126 ns and a broad energy spectrum ranging from 3.8 to 13 eV. The photoluminescence responses of the film were evaluated at a cryogenic temperature of 10 K, which facilitated the assessment of thermal effects on the material's electronic transitions and luminescence behaviour.

The luminescence spectrum of **S1**/Si film under SR excitation (Fig. 10) exhibits a pronounced peak at 2.33 eV, indicative of the electronic transitions within the **S1**/Si layer. The low-temperature environment reduces thermal broadening effects, allowing for a more precise determination of the energy levels involved in luminescence. This narrow peak suggests a well-defined electronic transition, likely corresponding to the film's specific molecular or crystalline feature [28,29].

Whereas, in the emission spectrum of **S1a** powder (Fig. 11), a significant emission peak at approximately 2.21 eV indicates the presence of a prominent emissive process within this wavelength. This contrasts with the **S1** material, which exhibited emission peaks in the 541–545 nm range. The **S1a** emission in the yellow-green region of the spectrum suggests potential applications in displays and sensors where emission within this spectral region is requisite.

A pronounced peak at 6.31 eV in the SR excitation spectra of the **S1**/Si layer (Fig. 12) marks the excitation energy for luminescence,

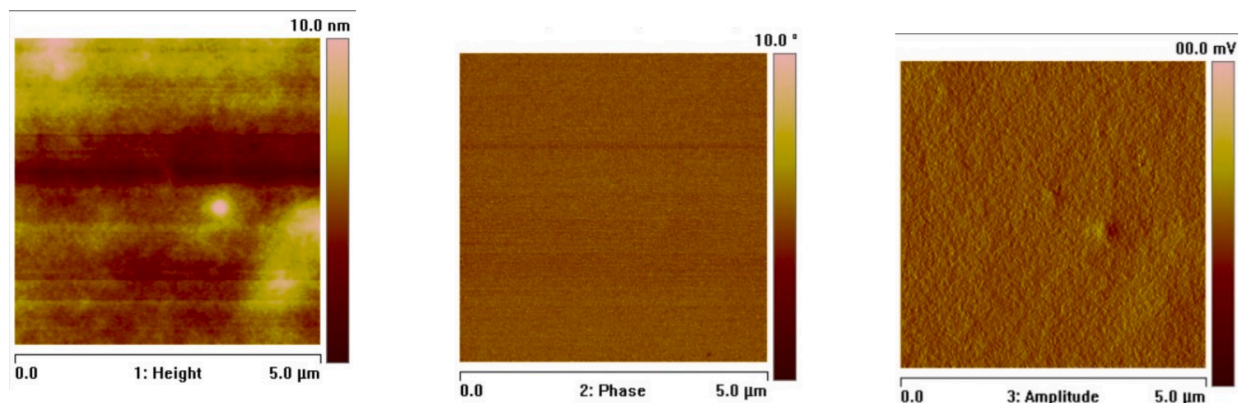


Fig. 5. AFM of S1/tvd, scan size 5 μm , height (thickness) 10.5 nm, $R_a = 1.16$ nm, $R_q = 1.52$ nm.

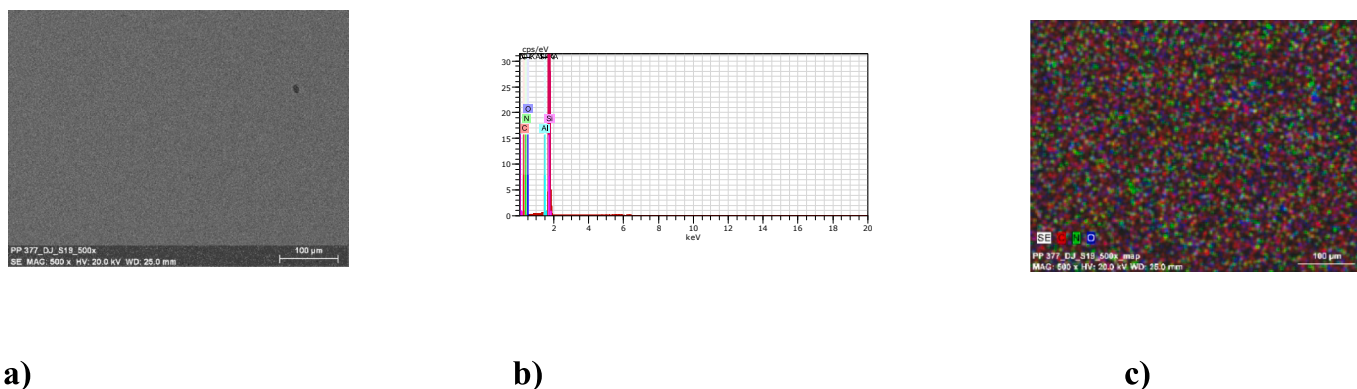


Fig. 6. a) SEM of S1/tvd b) EDS c) EDS mapping of S1/tvd.

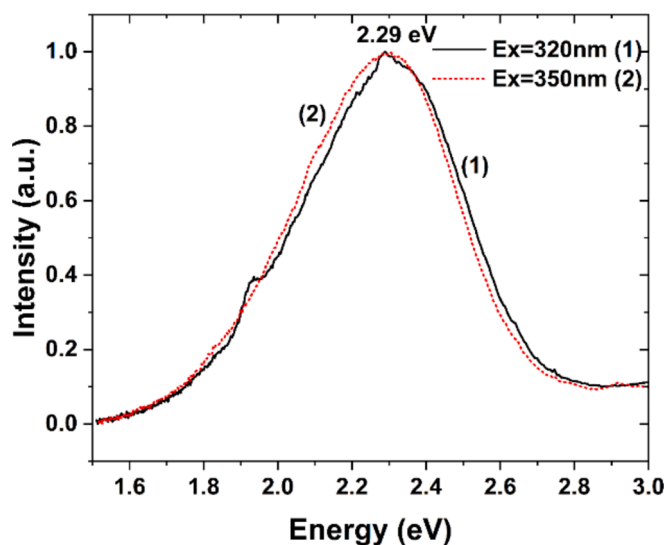


Fig. 7. S1/Si film emission spectra at 300 K under excitation at 320 nm (1) and 350 nm (2).

corresponding to an emission (E_m) wavelength of 520 nm (2.38 eV). This observation is pivotal in pinpointing the energy levels involved in electronic transitions that lead to luminescence [30].

At the excitation profile of S1a (Fig. 13), a notable response peak at 7.51 eV appeared. This peak shows that the S1a has a high excitation efficiency at this shorter wavelength. Compared to S1, which demonstrated emission peaks within a longer wavelength range, S1a exhibits

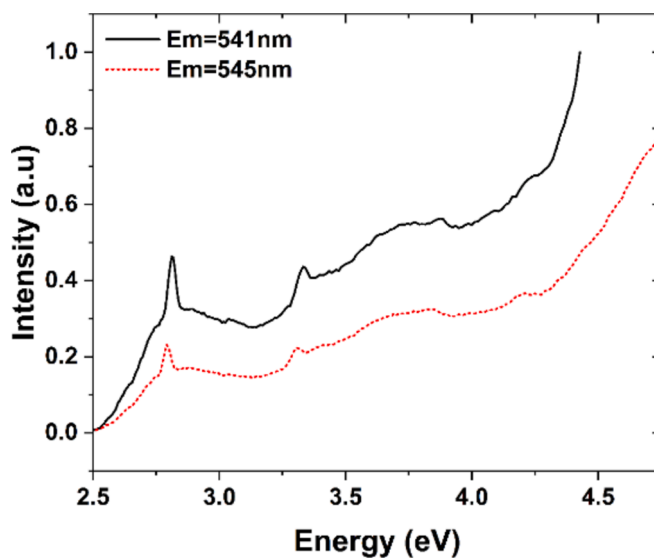


Fig. 8. The excitation spectra of luminescence of S1/Si film.

significantly different excitation characteristics that could be harnessed for applications requiring deep ultraviolet excitation.

To further elucidate the photophysical properties of the S1/Si layer, the luminescence decay kinetics under synchrotron radiation (SR) excitation were investigated. The decay profile, characterised by the time-resolved luminescence intensity, is depicted in the accompanying graphical representation (Fig. 14). The luminescence intensity, plotted as a function of time in nanoseconds (ns), exhibits a pronounced peak

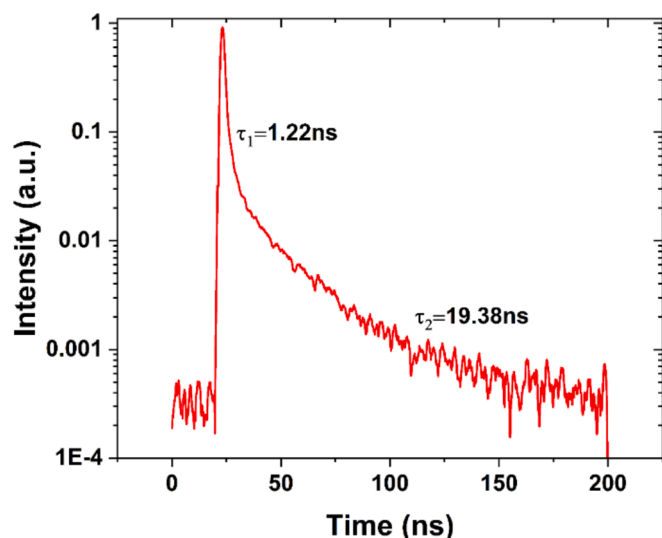


Fig. 9. The luminescence decay kinetics of the S1/Si film at 300 K under excitation at 340 nm and registration of emission at 540 nm.

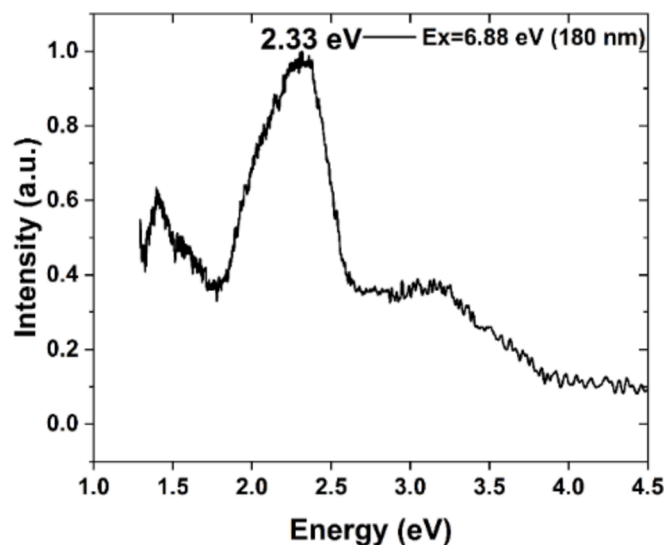


Fig. 10. The luminescence spectra of the S1/Si film under SR excitation at 10 K.

indicative of an immediate and intense emission following SR excitation. This is connected with a rapid decay, with a significant reduction in intensity. The time constant for the decay, denoted by τ_1 , was determined to be approximately 1.02 ns, suggesting a fast deactivation process of the excited electronic state in the S1/Si material. Such rapid luminescence decay kinetics indicate efficient non-radiative deactivation pathways within the material, which may be attributed to the intrinsic properties of the S1/Si layer or the interactions at the molecular level within the thin film structure.

The characteristic lifetime (t) of S1a equalled 2.24 ns (Fig. 15). This is a longer decay time than S1's material lifetime of approximately 1.02 ns. The prolonged decay period suggests that S1a is a more suitable candidate for applications with desirable sustained excited state duration, such as real-time luminescent sensing technologies.

Distinct emissive and excitation properties are observed upon comparing the S1a compound to the S1 material. For S1a, the shift to a higher emission maximum in the yellow-green spectral region and different ultraviolet absorption characteristics may contribute to novel technological applications. Furthermore, the extended luminescence

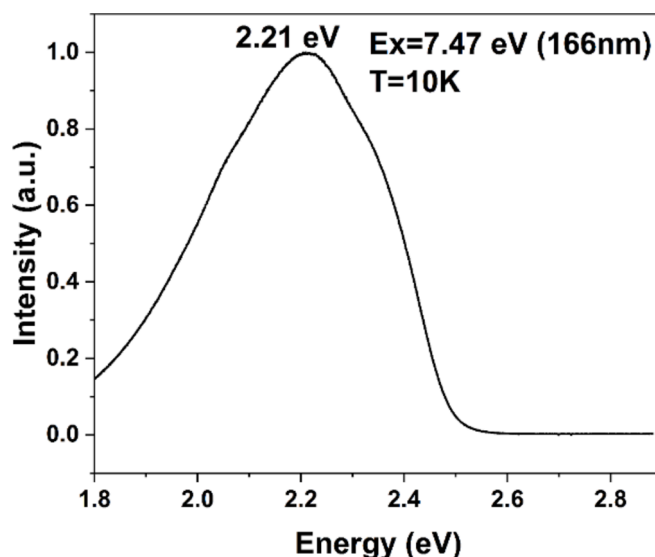


Fig. 11. The photoluminescence profile of S1a with intensity as a function of wavelength across the 400–700 nm range.

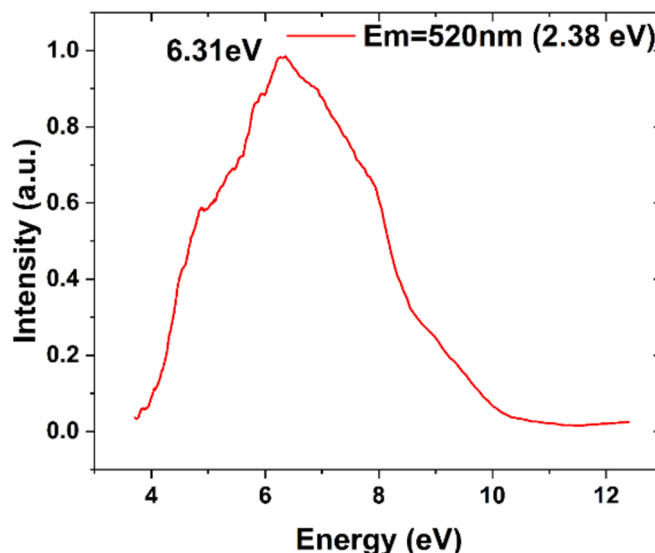


Fig. 12. The excitation spectra of luminescence of 113 nm thick S1/Si film under SR excitation.

decay time for S1a indicates potential suitability for technologies where prolonged emission is crucial.

2.7. Spectroscopic ellipsometry results of the thin materials

The complex refractive index $\tilde{n} = n - ik$ of the S1 layer, where n is the real part of $\tilde{n}$ and k is the extinction coefficient, as well as thickness of the organic and the surface rough layers have been determined based on the spectroscopic ellipsometry measurements using a five medium optical model of a sample (from bottom to top): Si / native SiO₂ / S1 layer / surface rough layer / ambient. Optical constants of the substrate (Si and SiO₂) were taken from the database of optical constants [31]. The complex refractive index of the S1 layer was parameterized using the sum of Gaussian oscillators. [31,32]

$$\tilde{n}^2 = \epsilon_\infty + \sum_j \text{Gauss}(A_j, E_j, Br_j) \quad (1)$$

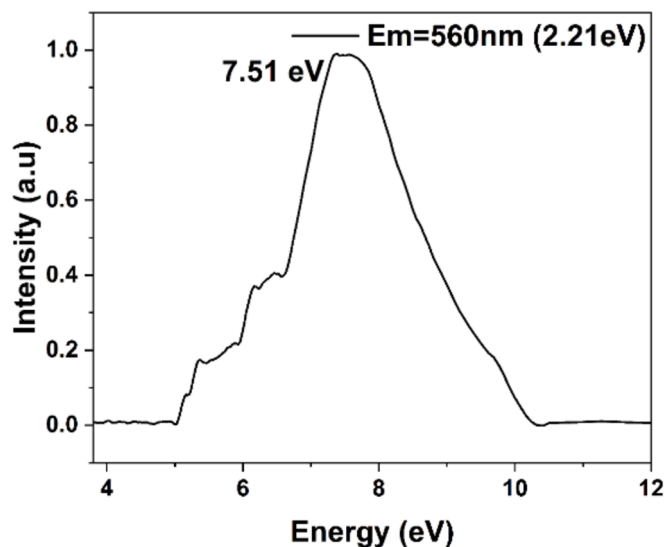


Fig. 13. The excitation profile of S1a.

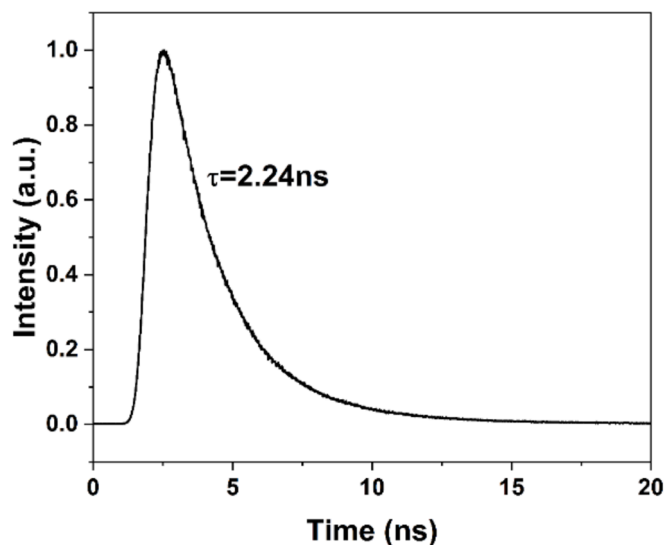


Fig. 15. The luminescence decay kinetics of S1a.

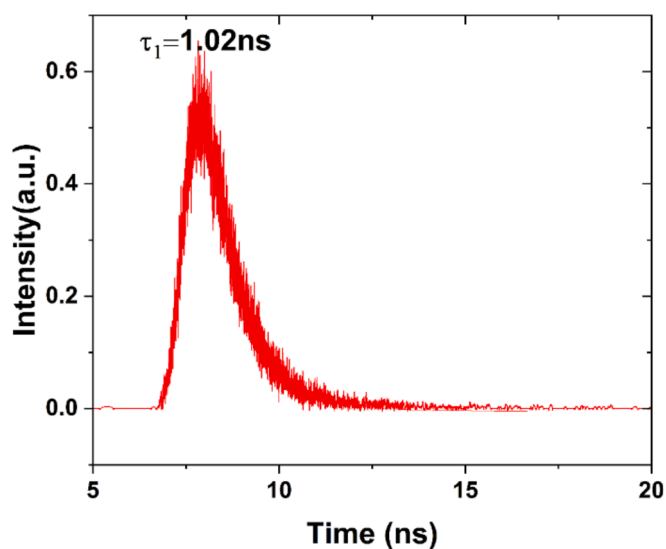


Fig. 14. The luminescence decay kinetics of the S1/Si layer under SR excitation.

where ε_∞ is a high-frequency dielectric constant and A_j , E_j , and B_j are the amplitude, energy and broadening of the j -th Gaussian oscillator. The surface roughness was parameterised using the Bruggeman Effective Model Approximation [31,32]. The model parameters were adjusted to minimise the mean squared error (χ^2), which is defined as [31,32]

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_j \left(\left(\frac{\Psi_j^{\text{mod}} - \Psi_j^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi_j}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_j^{\text{mod}} - \Delta_j^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_j}} \right)^2 \right) \quad (2)$$

In Eq.(2) N is the total number of data points and P is the number of fitted model parameters. Quantities Ψ_j^{mod} , Ψ_j^{exp} , Δ_j^{mod} and Δ_j^{exp} are experimental (the quantities with superscript “exp”) and calculated (the quantities with superscript “mod”) ellipsometric azimuths and σ_{Ψ_j} and σ_{Δ_j} are standard deviations of Ψ and Δ angles.

Measured Ψ and Δ ellipsometric azimuths with model fits are presented in Fig. 16(a). The χ^2 value was calculated to be 2.76. The determined thickness of the S1/Si layer is 113.0 ± 0.1 nm, while that for the surface roughness – 3.1 ± 0.2 nm. The optical constants (n and k) of the S1/Si film presented in Fig. 16(c) exhibit semiconducting behaviour.

In the IR spectral range, the refractive index (n) decreases from 1.65@500 nm to 1.59@2000 nm (n exhibits the normal dispersion relation in this spectral range), while the extinction coefficient (k) is equal to 0. The pronounced absorption features are visible in the UV spectral range (see Fig. 16(c) and (d)). To determine the band gap energy (E_g) of the Tauc method was used [33] (see the inset in Fig. 16(d)). To obtain the value of E_g the quantity $(\alpha h\nu)^{1/m}$ should be plotted as a function of $h\nu$, according the following relation [33]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

The exponent m in Eq.(3) depends on the type of transition and is equal to $m = 1/2$, $3/2$, 2 or 3 for the direct allowed transition, the direct forbidden transition, the indirect allowed transition and the indirect forbidden transition, respectively. The direct allowed transition is suggested by the absorption coefficient value at the level of 10^5 cm^{-1} [34]. Therefore, in this investigation, the value of m was set to $1/2$. The Tauc plot for the obtained film is shown in Fig. 16(d). The band-gap energy is 3.46 ± 0.01 eV (358 ± 1 nm). The absorption bands in the spectral range 300–340 nm (see Fig. 16(c) and (d)) are related to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the azomethine group (characteristic for the Schiff bases [35]), while those observed for wavelengths below 300 nm are associated with the $n \rightarrow \pi^*$ transitions.

The weak (but non-zero) absorption observed in the extinction coefficient (Fig. 16(c)) and absorption spectra (Fig. 16(d)) for the wavelengths from 360 nm to 500 nm (longer wavelengths than the corresponding E_g value) can be explained as intra-ligand transitions. Considering this fact, the band-gap energy (E_g) value should be recognized as a value above which a significant absorption coefficient increases.

3. Experimental

4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol (97 %), (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-diphenylethylenediamine (97 %), were purchased from Sigma-Aldrich, (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-diphenylethylenediamine (99.95 %) was purchased from AmBeed and used without further purification.

3.1. Methods and Instrumentation

UV–Vis absorption spectra were recorded in chloroform (9.09×10^{-6} M) solutions on a Hitachi spectrophotometer. The fluorescence spectra were recorded on a spectrofluorometer Gildenplotonics 700 in the range

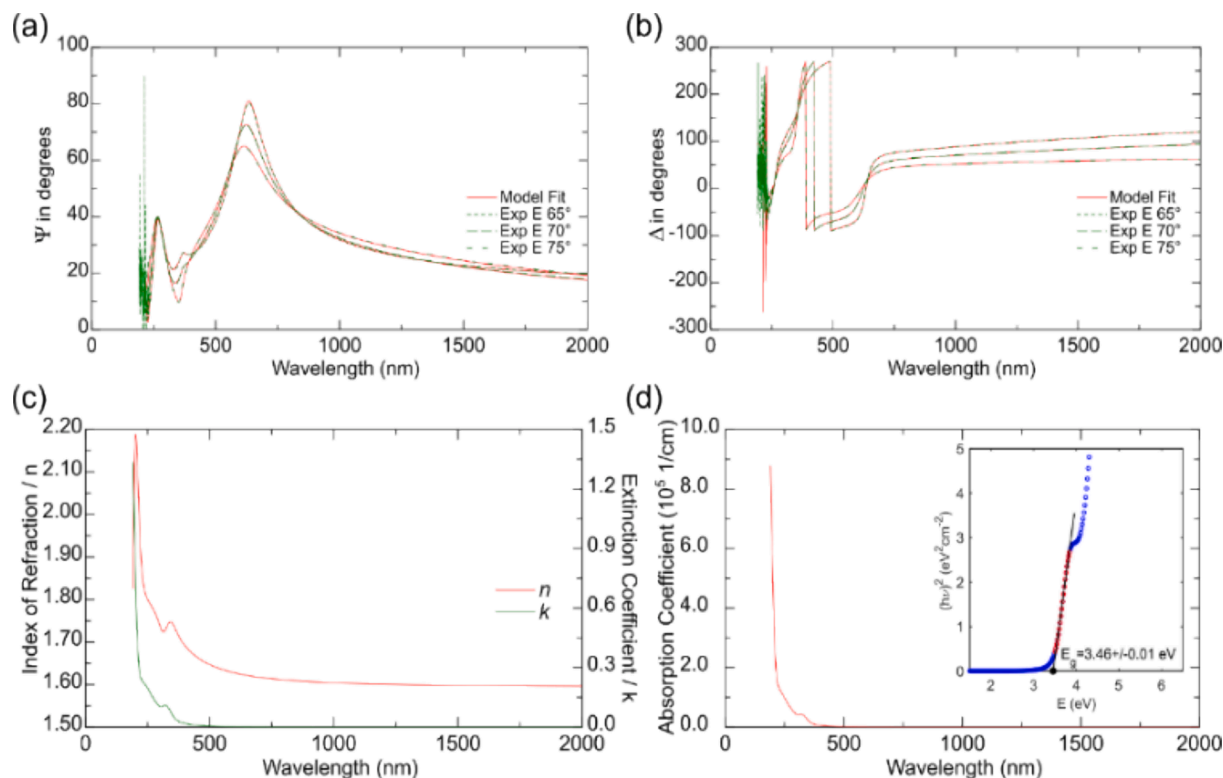


Fig. 16. Experimental and calculated (a) Ψ and (b) Δ ellipsometric azimuths for the **S1** sample. (b) The refractive index (n), (c) the extinction coefficient (k) and (d) the absorption coefficient of the **S1**/Si layer (inset: the Tauc plot).

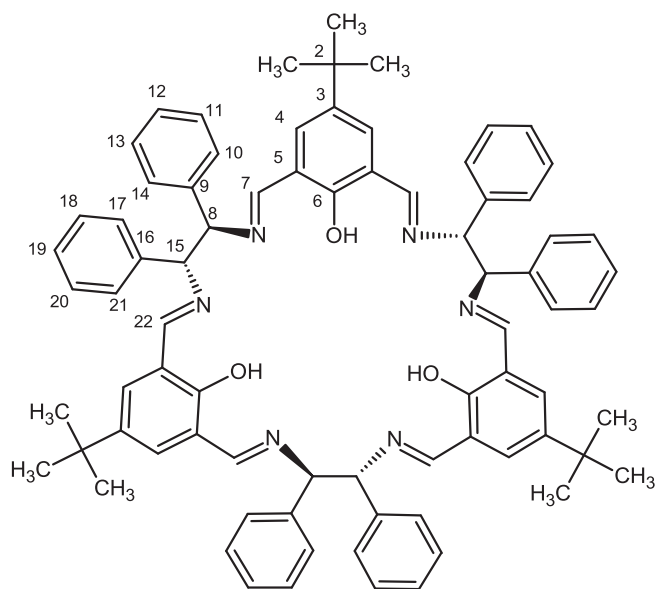


Fig. 17. The structural formula of **S1** ligand with numbering scheme.

900–200 nm (grating 1, bandpass 5 and 8, integration time 100 ms, chloroform solution of compounds the same as in the case of the UV–Vis studies or silicon slides). The elemental analysis was carried out using a Vario EL III Elemental analyzer. The IR spectra were recorded on the Bruker instrument using the ATR technique in the 70–4000 cm^{-1} range.

3.2. Spin coating method

Layers of the compound **S1** were deposited on Si(111) wafers (10 nm x 10 mm) using the spin coating technique. Precursors were dissolved in

chloroform deposited on Si using a spin coater (Laurell 650 SZ). The spin speed varied from 3000 rpm, and the coating time was 10 s, 10 times.

3.3. Thermal vapor deposition

The thin macrocyclic 3 + 3 Schiff base layer was deposited on an n-type silicon substrate. The orientation of the silicon substrate was (100) with electrical resistivity (ρ) equal to $6.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. The silicon wafer was first degreased in acetone, ethanol, and finally in deionised water using an ultrasonic bath. On the front side (polished side) of the silicon wafer, an **S1** layer of 50 nm thickness was deposited in a vacuum ($p = 2 \times 10^{-4}$ Pa) by a thermal evaporation method, with an evaporation rate of 0.2 nm/s, without heating of the substrate.

3.4. Spectroscopic ellipsometry

The ellipsometric azimuths Ψ and Δ were recorded using the V-VASE device from J.A.Woollam Co., Inc. (Lincoln, NE, USA). The measurements were performed in the spectral range from 0.6 eV (2070 nm) to 6.5 eV (190 nm) for three angles of incidence (65°, 70° and 75°).

3.5. Luminescent measurement of S1/Si film obtained by thermal vapour deposition method

Photoluminescence (PL) investigations were conducted using spectroscopic equipment. The measurements were conducted using an Edinburgh Instruments FS5 spectrophotometer equipped with a 150 W continuous Xenon lamp. This was complemented by an array of pulsed light sources, including lasers and LEDs operating at 260, 340, and 380 nm wavelengths. These diverse light sources enabled us to extensively probe the UV–Vis PL emission and excitation spectra and measure the PL decay kinetics at a constant temperature of 300 K.

Furthermore, the PL emission and excitation spectra, along with the PL decay kinetics, were examined at 10 K. These low and room

temperature measurements were facilitated by the use of a pulsed synchrotron radiation (SR) source, determined by a pulse duration of 0.16 ns and an energy range spanning 3.8–13 eV. These SR-based experiments were carried out at the Superlumi station, a facility within the HASYLAB at DESY in Hamburg, Germany [36].

An ARC monochromator was employed with a Hamamatsu R6358P photomultiplier to acquire the emission spectra, ensuring high precision and reliability in spectral recording. Additionally, the PL decay dynamics under SR excitation were meticulously measured over a time gate ranging from 0 to 200 ns, with the measurements being conducted at 10 K. This approach allowed for a detailed temporal resolution of PL decay, providing valuable insights into the photophysical properties of the materials under study [37].

3.6. Luminescence studies of S1/Si film obtained under synchrotron radiation

The luminescence properties of the S1/Si film, with a measured thickness of 113 nm, were probed utilising synchrotron radiation (SR) as an excitation source, characterised by pulse durations of 0.126 ns and a broad energy spectrum ranging from 3.8 to 13 eV. The photoluminescence responses were evaluated at cryogenic (10 K) temperature, enabling an assessment of thermal effects on the material's electronic transitions and luminescence behaviour [28].

3.7. Crystallography

The diffraction data of S1a was collected for the single crystal at 100 K on Rigaku XtaLAB Synergy (Dualflex) diffractometer with HyPix detector with monochromated CuK α X-ray source ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). The data reduction and absorption correction were performed with CrysAlis Pro. [37].

The direct methods solved the structure and refined with a full-matrix least-squares procedure on F2 (SHELXL-2018/1 [38]). All heavy atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were located at calculated positions with thermal displacement parameters fixed to a value of 20 % or 50 % higher than the corresponding carbon atoms. Hydrogen atoms from the hydroxyl group were located from electron density. They were refined with thermal displacement parameters fixed to a value of 50 % higher than the corresponding oxygen atoms. The refinement process became unstable due to the disordered solvent region. Hence, we decided to apply the bypass procedure implemented in Olex2 [39], significantly improving the refinement process. All solvent density was erased except the acetonitrile molecule located in the central cavity. All figures were prepared in DIAMOND [40]. The results of the data collection and refinement have been summarized in Table S1.

CCDC 2,345,712 contains the supplementary crystallographic data for S1a. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via https://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3.8. Synthetic procedures

S1 macrocyclic ligand 3 + 3.

0.1032 g (0.0005 mol) of 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol was added to 0.1063 g (0.0005 mol) of (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-diphenylethylenediamine dissolved in 80 cm³ of methanol. The synthesis was carried out under reflux for 2 h, the product was filtered off and dried under air, a yellow precipitate was received, and the synthesis yield was 90 %. The melting point of the obtained product was 290–295 °C. C₇₈H₇₈N₆O₃ (calc./found %): C% 81.64/81.85, N% 7.32/7.64, H% 6.85/6.17. (Fig. 17).

A single colourless crystal of compound S1 was obtained by using a mixture of solvents chloroform/acetonitrile. Unfortunately, the lattice parameter of the monocrystal was very weak. Therefore it was carried out an analogue procedure to obtain the (1*S*,2*S*) enantiomer of

compound S1a. Monocrystal is of much better quality and was hence presented in this work.

Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm⁻¹) 3028 ν_{OH} , 2950, 2867 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1639, 1600 $\nu_{\text{C=N}}$, 1453 $\nu_{\text{C=CHA}}$, 1391, 1363, 1315 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1286 $\nu_{\text{C-NHA}}$, 1257 $\nu_{\text{Ph-O}}$. (Fig. S1) UV-vis (chloroform, $9.09 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$): λ/nm 346 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 34077), 451 (4650) (Table S2).

¹H [ppm] (chloroform-*d*₁): 1.25 (s, 27H) -C(CH₃)₃, 4.74–4.82 (dd, 6H, $J = 8.67 \text{ Hz}$; $J = 46.2 \text{ Hz}$) CH-CH; 7.10–7.21 (m, 33H) Ar-H; 8.06 (d, 3H, $J = 2.12 \text{ Hz}$) Ar-H; 8.46 (s, 3H) CH = N, 8.90 (s, 3H) CH = N, 13.87 (s, 3H) -OH (Figs. S2–S4).

¹³C [ppm] (chloroform-*d*₁): 31.39 (C1), 33.95 (C2), 81.22 (C8), 82.51 (C15), 118.66 (C5), 122.89 (C10, C14), 126.65 (C17), 126.95 (C21), 127.21 (C4), 127.85 (C13), 127.91 (C20), 128.17 (C11), 128.21 (C18), 131.03 (C12), 140.18 (C19), 140.53 (C16, C9), 141.06 (C3), 156.83 (C7), 159.00 (C6), 165.26 (C22) (Figs. S2–S4).

S1a Selected FT-IR (data reflectance, crystal) (cm⁻¹) 3028 ν_{OH} , 2951, 2867 $\nu_{\text{C-HAr}}$, 1640, 1600 $\nu_{\text{C=N}}$, 1466 $\nu_{\text{C=CHA}}$, 1391 $\nu_{\text{C=CAr}}$, 1363 $\nu_{\text{C-NHA}}$, 1315 $\nu_{\text{Ph-O}}$. (Fig. S5) UV-vis (chloroform, $9.09 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$): λ/nm 345 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 26362). (Table S2).

¹H [ppm] (chloroform-*d*₁): 1.25 (s, 27H) -C(CH₃)₃, 4.75–4.83 (dd, 6H, $J = 9.22 \text{ Hz}$; $J = 47.0 \text{ Hz}$) CH-CH; 7.10–7.22 (m, 33H) Ar-H; 8.06 (s, 3H) Ar-H; 8.47 (s, 3H) CH = N, 8.91 (s, 3H) CH = N, 13.87 (s, 3H) -OH (Figs. S6–S7).

¹³C [ppm] (chloroform-*d*₁): 31.37 (C1), 33.95 (C2), 81.23 (C8), 82.52 (C15), 118.66 (C5), 122.89 (C10, C14), 126.65 (C17), 126.95 (C21), 127.21 (C4), 127.86 (C13), 127.91 (C20), 128.17 (C11), 128.21 (C18), 131.04 (C12), 140.20 (C19), 140.53 (C16, C9), 141.07 (C3), 156.84 (C7), 159.00 (C6), 165.28 (C22) (Figs. S6–S7).

4. Conclusions

This article presents a comprehensive study on newly synthesised macrocyclic Schiff base material S1, obtained via Molecular Beam Epitaxy (MBE). Moreover, preliminary research on the macrocyclic S1a compound is also included. X-ray analysis of S1a showed that the S1a molecule creates channels with distances between oxygen atoms ranging from 5.8–6.3 Å and sufficiently large to host acetonitrile molecule. New material obtained by the thermal vapour deposition method resulted in thin, homogenous films exhibiting optical properties. Spectroscopic ellipsometry results showed that the S1 material exhibits semi-conducting behaviour with pronounced absorption features in the UV range, attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions, characteristic of Schiff bases. The band-gap energy, determined using the Tauc method, is $3.46 \pm 0.01 \text{ eV}$. This analysis highlights the material's potential in applications requiring precise control of optical properties. The fluorescence emission spectrum of S1/Si film, characterised by peaks between 518 nm and 528 nm under excitation wavelengths of 320 nm to 400 nm, aligns with the material's electronic transitions. Notably, the hypsochromic shift, observed as blue-shifted emission peaks, suggests a more constrained electronic environment in the vapour-deposited film than its solution and solid-state forms. This shift is likely due to increased molecular framework stiffness, affecting energy release upon relaxation from the excited state. For the S1a compound, the shift of the emission maximum to a higher yellow-green spectral region and different ultraviolet absorption characteristics, along with the extended luminescence decay time for the S1a compound, were noted. This indicates that S1a may offer alternative and potentially more favourable properties for specific applications than S1, which is significant in designing optoelectronic and photonic devices that require tailored optical and photophysical properties.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

Part of this study was realised under grant4students IDUB project 4101.00000070 Dominika_Jankowska 20/2022, Debiuty_3_Barwiolek_Magdalena IDUB project 4101.00000066 and Horizon Europe – the Framework Programme for Research and Innovation (2021-2027) HE-MCSA-RISE-2022, Sens4Corn, grant number 101086364. An investigation with SR at Superlumi station at DESY was performed in the frame of I-20220044 and I-20220864.

“Funded by the European Union. Views and opinions expressed are, however, those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or European Research Executive Agency. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.”

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>.

References

- [1] J. van der Geer, T. Handgraaf, R.A. Lupton, The art of writing a scientific article, *J. Sci. Commun.* 163 (2020) 51–59, <https://doi.org/10.1016/j.jsc.2020.00372>.
- [2] Y. Zhang, X. Cao, G. Wu, J. Wang, T. Zhang, Quaternized salicylaldehyde Schiff base modified mesoporous silica for efficiently sensing Cu(II) ions and their removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 527 (2020) 146803, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146803>.
- [3] B. Mandal, P. Sonar, S.P. Singh, Visible Light-Stimulated Artificial Synapse Based on an Organic Field-Effect Transistor for Imitating Human Emotions and Mood Swings, *ACS Appl. Electron. Mater.* 6 (2024) 2420–2433, <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00079>.
- [4] M. Mońka, S. Gogoc, K. Kozakiewicz, V. Ievtukhov, D. Grzywacz, O. Ciupak, A. Kubicki, P. Bojarski, P. Data, I.E. Serdiuk, Application of the Heavy-Atom Effect for (Sub)microsecond Thermally Activated Delayed Fluorescence and an All-Organic Light-Emitting Device with Low-Efficiency Roll-off, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 15107–15120, <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00079>.
- [5] Y. Guangtao, Z. Guobin, Z. Hongjun, Q. Zeming, Synchrotron radiation assistant MOCVD deposition of ZnO films on Si substrate, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7695–7699, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.160>.
- [6] A. Nikiforov, V. Timofeev, V. Mashanov, I. Azarov, I. Loshkarev, V. Volodin, D. Gulyaev, I. Chetyrin, I. Korolkov, Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO(x) films obtained by molecular beam epitaxy, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145735, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145735>.
- [7] D.N. Talwar, H.-H. Lin, Structural and optical properties of InP1-xSbx/n-InAs epilayers grown by gas source molecular beam epitaxy, *Appl. Surf. Sci.* 638 (2023) 158008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158008>.
- [8] Z. Wang, H.F. Nour, L.M. Roch, M. Guo, W. Li, K.K. Baldrige, A.C. –H. Sue, M.A. Olson, [3+3] Cyclocondensation of Disubstituted Biphenyl Dialdehydes: Access to Inherently Luminescent and Optically Active Hexa-substituted C3-Symmetric and Asymmetric Trianglimine Macrocycles, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 2472–2480. doi: 10.1021/acs.joc.6b02868.
- [9] P. Li, Y. Jia, P. Chen, Design and Synthesis of New Type of Macrocyclic Architectures Used for Optoelectronic Materials and Supramolecular Chemistry, *Chem. - Eur. J.* 29 (2023) e202300300.
- [10] K. Li, G.S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, Highly phosphorescent platinum(<sc>ii</sc>) emitters: photophysics, materials and biological applications, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1653–1673, <https://doi.org/10.1039/c5sc03766b>.
- [11] C.-M. Che, S.-C. Chan, H.-F. Xiang, M.C.W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, Tetradentate Schiff base platinum(ii) complexes as new class of phosphorescent materials for high-efficiency and white-light electroluminescent devicesElectronic supplementary information (ESI) available: synthesis and spectroscopic, thermal (TGA), photophysical, electrochemical and EL characterization; CIF. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b402318h/>, *Chem. Commun.* (2004) 1484–1485. doi: 10.1039/b402318h.
- [12] Y. Fu, Z. Ye, D. Liu, Y. Mu, J. Xiao, D. Hu, S. Ji, Y. Huo, S. Su, Macrocyclic Engineering of Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters for High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 35 (2023) 2301929, <https://doi.org/10.1002/adma.202301929>.
- [13] G. Salassa, J.R. Wyan, E.C. Escudero-Adán, A.W. Kleij, Spectroscopic properties of Zn(salphenazine) complexes and their application in small molecule organic solar cells, *Dalton Trans.* 43 (2014) 210–221, <https://doi.org/10.1039/c3dt52034j>.
- [14] S. Izumi, H.F. Higginbotham, A. Nyga, P. Stachelek, N. Tohnai, P. de Silva, P. Data, Y. Takeda, S. Minakata, Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor–Acceptor–Donor–Acceptor π -Conjugated Macrocyclic for Organic Light-Emitting Diodes, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 1482–1491, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11578>.
- [15] L. Cheng, J. Wang, X.-Y. Zhang, S.-H. Gou, L. Fang, A trinuclear copper (II) complex derived from a chiral [3+3] phenol-based macrocycle: Synthesis, structure and magnetic properties, *Inorg. Chem. Commun.* 47 (2014) 144–147, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.07.032>.
- [16] M. Urbani, T. Torres, A Constrained and “Inverted” [3+3] Salphen Macrocyclic with an ortho-Phenylethynyl Substitution Pattern, *Chem. - Eur. J.* 26 (2020) 1683–1690, <https://doi.org/10.1002/chem.201904763>.
- [17] X. Liu, C. Manzo, N. Novoa, S. Celedón, D. Carrillo, J.-R. Hamon, Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 357 (2018) 144–172, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.030>.
- [18] M.R. Kamroudi, G. Grivani, Synthesis and characterization of a new Cu(II)-ionic macrocyclic Schiff base complex and its use as an efficient catalyst in one pot-multicomponent Click Synthesis of 1,2,3-Triazoles in water, *Inorg. Chem. Commun.* 158 (2023) 111467, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111467>.
- [19] E.L. Gavey, M. Pilkington, Coordination complexes of 15-membered pentadentate aza, oxoaza and thiaaza Schiff base macrocycles “Old Complexes Offer New Attractions”, *Coord. Chem. Rev.* 296 (2015) 125–152, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.017>.
- [20] K. Staszak, K. Wieszczycka, V. Marturano, B. Tylkowski, Lanthanides complexes – Chiral sensing of biomolecules, *Coord. Chem. Rev.* 397 (2019) 76–90, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.017>.
- [21] K. Wydra, V. Kinzhybalo, J. Lisowski, Solid state structures and solution behaviour of tetranuclear lanthanide(<sc>iii</sc>) carbonate-bridged coordination compounds of chiral 3 + 3 amine macrocycle, *Dalton Trans.* 52 (2023) 11992–12001, <https://doi.org/10.1039/d3dt01948a>.
- [22] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato, *Inorganica Chim. Acta* 202 (1992) 157–171, [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86831-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86831-0).
- [23] N. Kuhnert, G.M. Rossignolo, A. Lopez-Periago, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 1157–1170, <https://doi.org/10.1039/B212102F>.
- [24] Z. Chu, W. Huang, L. Wang, S. Gou, Chiral 27-membered [3+3] Schiff-base macrocycles and their reactivity with first-row transition metal ions, *Polyhedron* 27 (2008) 1079–1092, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.12.003>.
- [25] J.M. Ha, S.H. Hur, A. Pathak, J.-E. Jeong, H.Y. Woo, Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission, *NPG Asia Mater.* 13 (2021) 53, <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00318-8>.
- [26] Y. Shen, Z. An, H. Liu, B. Yang, Y. Zhang, Excitation-Dependent Multicolour Luminescence of Organic Materials: Internal Mechanism and Potential Applications, *Angew. Chem.* 135 (2022) e202214483.
- [27] K.R. Murphy, C.A. Stedmon, P. Wenig, R. Bro, OpenFluor – an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment, *Anal. Methods* 6 (2014) 658–661, <https://doi.org/10.1039/c3ay41935e>.
- [28] P. Popielarski, L. Mosinska, W. Bala, K. Paprocki, Y. Zorenko, T. Zorenko, M. Sypniewska, Persistent photoconductivity in ZnO thin films grown on Si substrate by spin coating method, *Opt. Mater.* 97 (2019) 109343, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109343>.
- [29] C.-I. Wu, G.-R. Lee, T.-W. Pi, Energy structures and chemical reactions at the Al/LiF/Alq₃ interfaces studied by synchrotron-radiation photoemission spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 212108, <https://doi.org/10.1063/1.2135376>.
- [30] B. Zhou, D. Yan, Long Persistent Luminescence from Metal-Organic Compounds: State of the Art, *Adv Funct Materials* 33 (2023) 2300735, <https://doi.org/10.1002/adfm.202300735>.
- [31] J.A. Woollam, Guide to Using WVASE32®, Wextech Systems Inc., New York, NY, USA, 2010.
- [32] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2009.
- [33] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors; Plenum: New York, NY, USA, 1974; ISBN 978-1-4615-8707-1.
- [34] N. Gordillo, R. Gonzalez-Arrabal, M.S. Martin-Gonzalez, J. Olivares, A. Rivera, F. Briones, F. Agulló-López, D.O. Boerma, DC triode sputtering deposition and characterization of N-rich copper nitride thin films: Role of chemical composition, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4362–4367, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.051>.
- [35] M. Barwiolek, D. Jankowska, A. Kaczmarek-Kędziera, S. Wojtulewski, L. Skowroński, T. Rerek, P. Popielarski, T.M. Muziol, Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine, *Molecules* 27 (2022) 7396, <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>.
- [36] P. Popielarski, L. Mosinska, T. Zorenko, Y. Zorenko, Luminescence of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium thin films under synchrotron radiation excitation, *J. Lumin.* 261 (2023) 119930, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119930>.
- [37] A. Markovskiy, V. Gorbenko, T. Zorenko, A. Fedorov, Y. Zorenko, Color converters for white LEDs using liquid phase epitaxy growth method, *J. Lumin.* 266 (2024) 120313, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120313>.
- [38] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- [39] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339–341.
- [40] K. Brandenburg, DIAMOND, Release 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2001.

Supplementary Materials

The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method

Dominika Jankowska¹, Iwona Lakomska¹, Tadeusz M. Muziol¹, Lukasz Skowronski², Tomasz Rerek², Pawel Popielarski^{3*}, Magdalena Barwiolek^{1*}

¹ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland, dominikajankowska@doktorant.umk.pl (D.J); iwolak@chem.umk.pl (I.L), tmuziol@chem.umk.pl (T.M.M); mbarwiolek@umk.pl (M.B)

² Division of Surface Science, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz, Poland; lukasz.skowronski@pbs.edu.pl (L.S); tomasz.rerek@pbs.edu.pl (T.R)

³ Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz, Poland; pawelpop@ukw.edu.pl (P.P)

Supplementary material

Figure S1. IR spectrum of **S1**.

Figure S2. ¹H NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl₃)

Figure S3. ¹³C NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl₃)

Figure S4. ¹H¹³C NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl₃)

Figure S5. IR spectrum of **S1a**.

Figure S6. ¹H NMR spectrum of **S1a**. (700 MHz, CDCl₃)

Figure S7. ¹³C NMR spectrum of **S1a**. (700 MHz, CDCl₃)

Figure S8. (a) Solution absorption spectra; (b) solution emission spectra of **S1a** macrocyclic (3+3) ligand $\lambda_{ex}=350$ nm, $\lambda_{ex}=370$ nm, $\lambda_{ex}=400$ nm (chloroform, 9.09×10^{-6} mol/dm³, RT); (c) solid-state emission spectra of ligand $\lambda_{ex}=350$ nm, $\lambda_{ex}=370$ nm, $\lambda_{ex}=400$ nm.

Figure S9. AFM of **S1**, Si; 3000 rpm, 10 s x 10, scan size 10 μ m, height (thickness) 53.1 nm $R_a=3.78$ nm, $R_q=7.05$ nm.

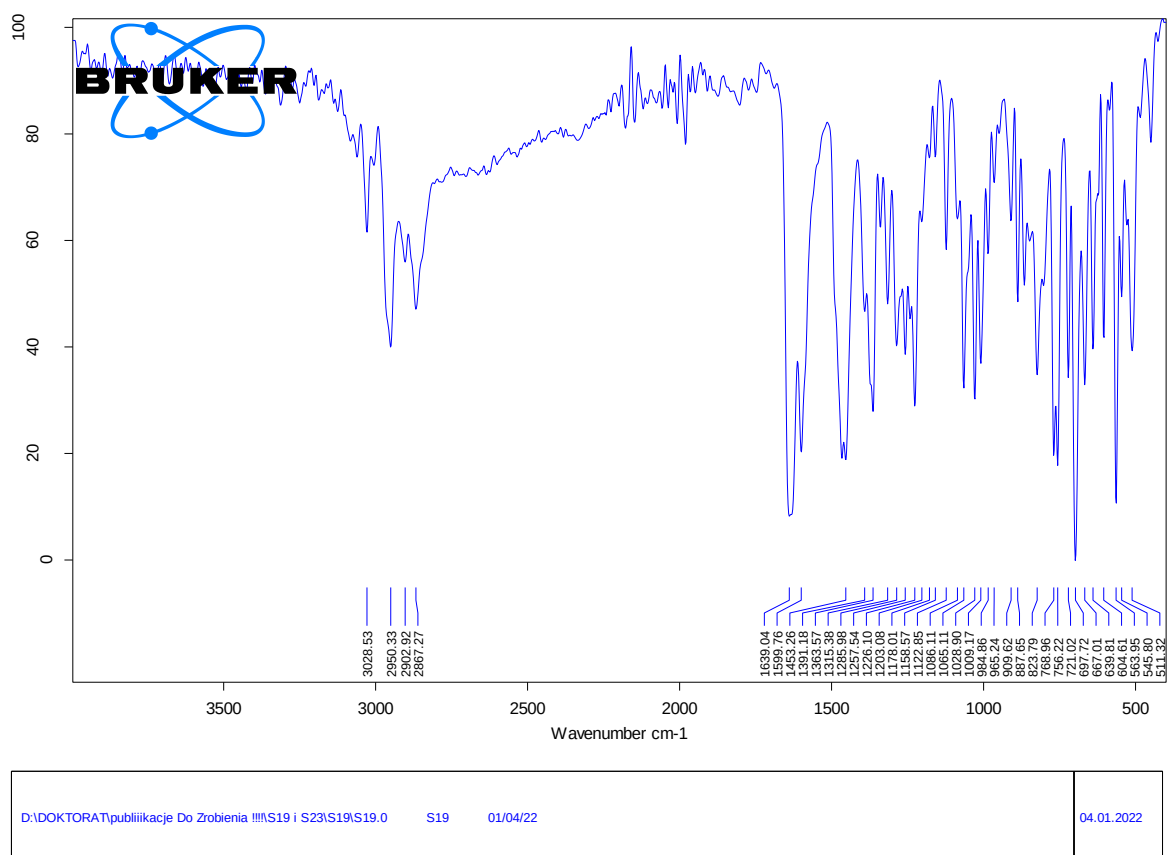
Figure S10. SEM of **S1** a) **S1**, 2000 rpm 10 s x 10 b) EDS mapping of **S1**, 3000 rpm 10 s x 10, scan size 100 μ m.

Table S1 . Crystal data and structure refinement for **S1a**

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, λ [nm] (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])). Bp=8

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds, solid state. Bp=8

Table S4. Relevant photophysical data of studied compound, S1-tvd material. Bp=8



Page 1/1

Figure S1. IR spectrum of **S1**.

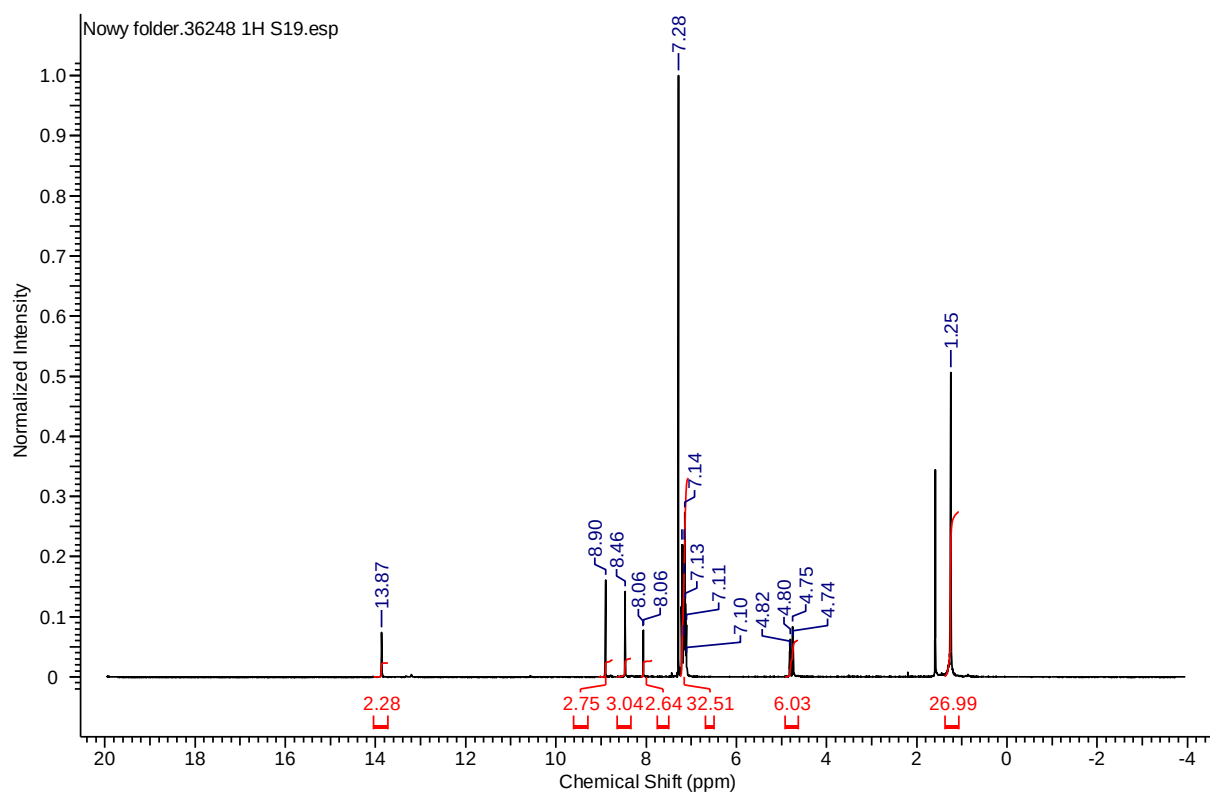


Figure S2. ¹H NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl₃)

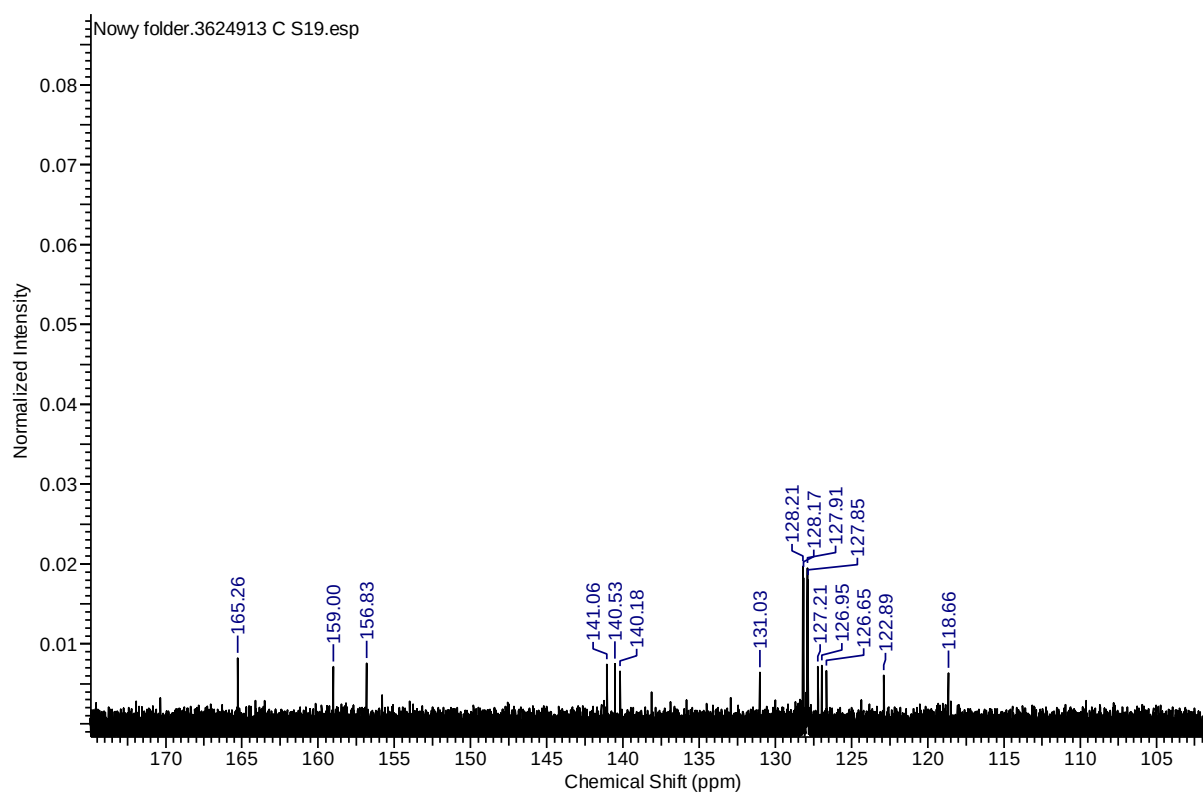


Figure S3. ^{13}C NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl_3)

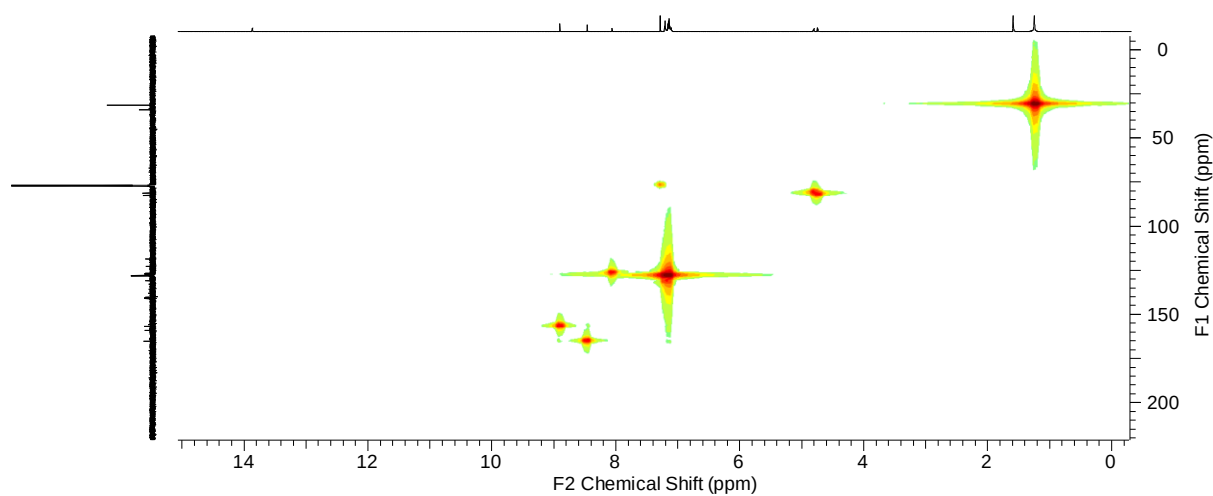
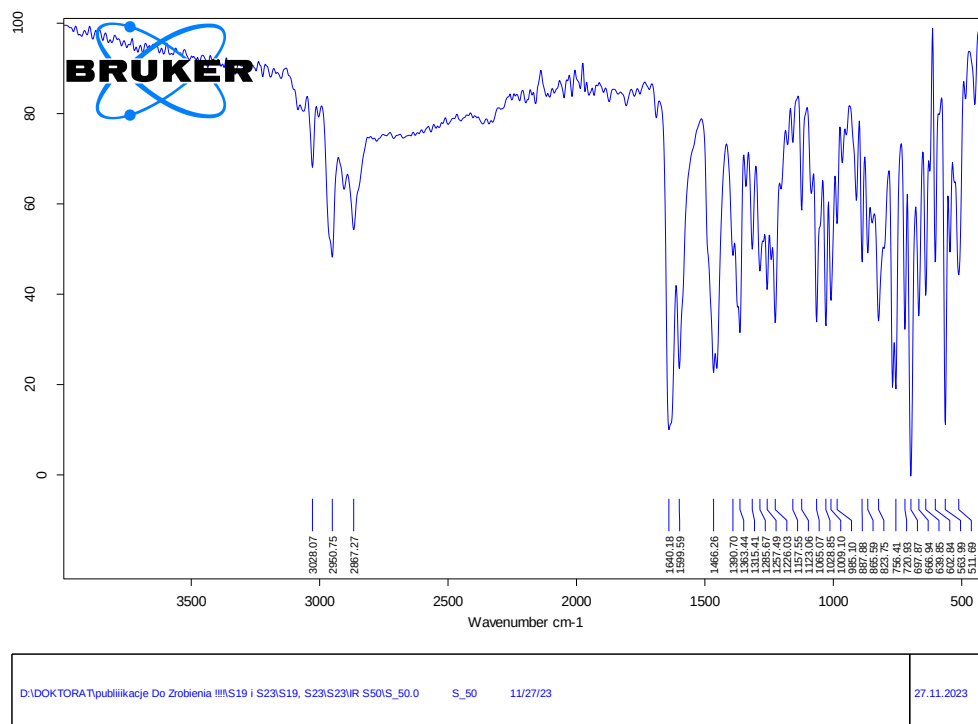


Figure S4. $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR spectrum of **S1**. (700 MHz, CDCl_3)



Page 1/1

Figure S5. IR spectrum of S1a.

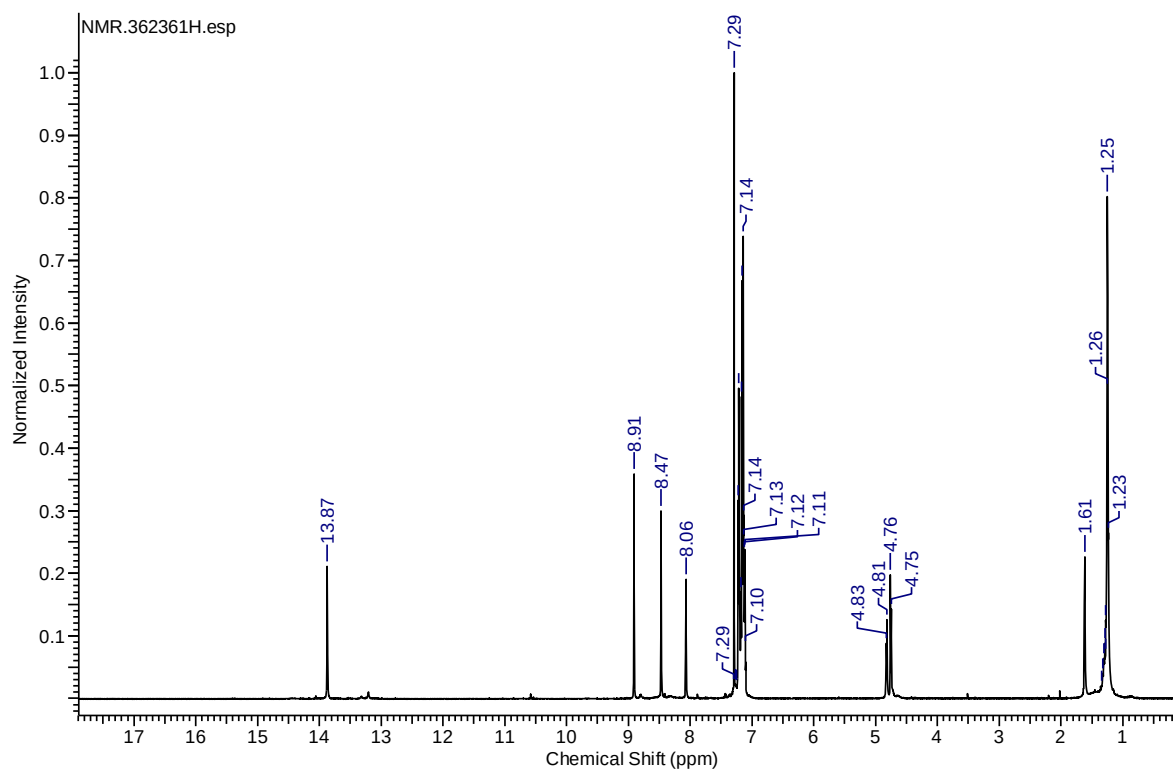


Figure S6. ¹H NMR spectrum of S1a. (700 MHz, CDCl₃)

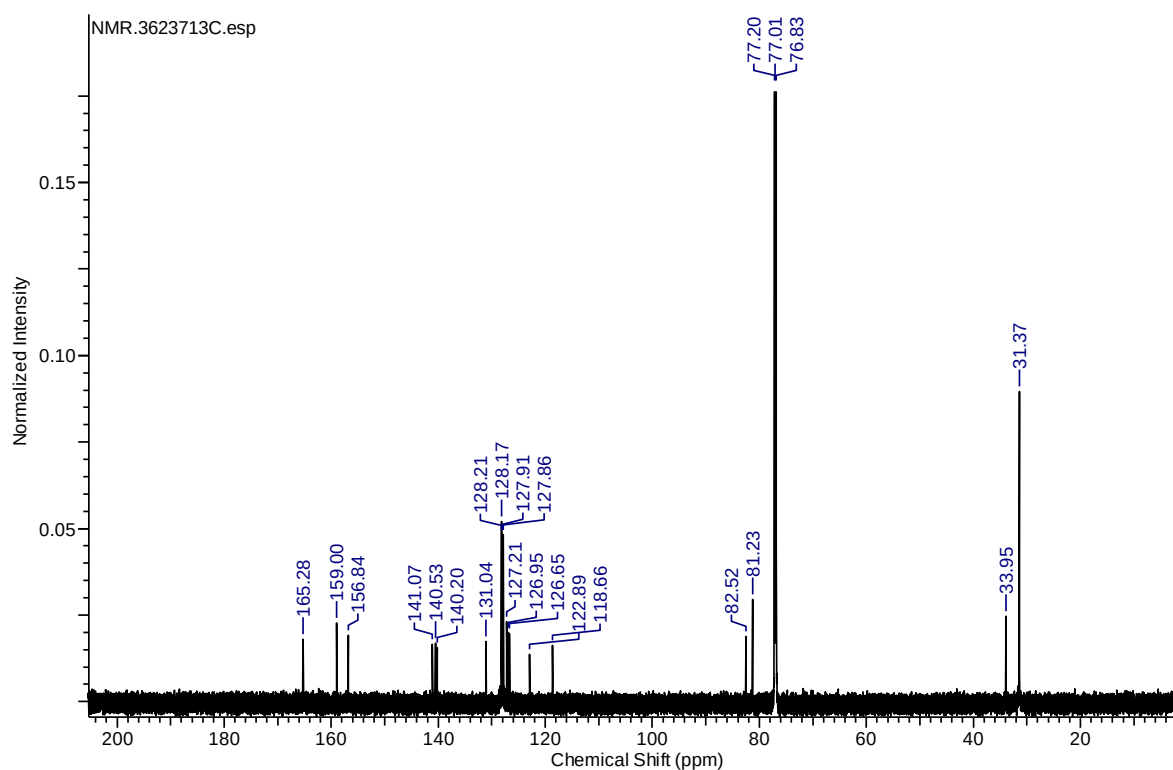


Figure S7. ^{13}C NMR spectrum of **S1a**. (700 MHz, CDCl_3)

Table S1 . Crystal data and structure refinement for **S1a**.

Identification code	S1a
Empirical formula	$\text{C}_{80} \text{H}_{81} \text{N}_7 \text{O}_3$
Formula weight	1188.51
Temperature [K]	100.15 K
Wavelength [$\text{\AA}$]	1.54184
Crystal system, space group	Monoclinic, I2
Unit cell dimensions [$\text{\AA}$] and $^\circ$	$a = 18.6011(3) \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 18.8670(2) \quad \beta = 107.092(2)^\circ$ $c = 22.5526(3) \quad \lambda = 90^\circ$
Volume [$\text{\AA}^3$]	7565.20(19)
Z, Calculated density [$\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$]	4, 1.044
Absorption coefficient [mm^{-1}]	0.495
F(000)	2536
Crystal size [mm^3]	0.12 x 0.08 x 0.03
Theta range for data collection $^\circ$	2.717 to 70.064

Limiting indices	-22<=h<=20 -22<=k<=22 -26<=l<=27
Reflections collected/unique	54604, 14300 [R(int) = 0.0957]
Completeness to theta = 29.732° [%]	99.9
Max. and min. transmission	1.000 and 0.62048
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	14300 / 1 / 824
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1915
R indices (all data)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1961
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.518 and -0.355

Table S2. Relevant photophysical data of studied compounds, (λ_{em} , λ_{ex} nm, $\lambda[nm]$ (ϵ [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])). Bp=8

Compound	Solvent	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.	$\lambda[nm]$ (ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]))	A	C
S1	Chloroform	330	548	677559		0.31	
		350	549	1199826	346 (34077)	0.042	9,09 x 10 ⁻⁶
		370	545	987276	451 (4650)		
S1a	chloroform	350	544	969346			
		370	540	798149	345 (26362)	0.239	9.09x10 ⁻⁶
		400	541	79237			

Table S3. Relevant photophysical data of studied compounds, solid state. Bp=8

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.
----------	---------------------	---------------------	------------------------------

S1	330	557	245518
	350	556	318681
S1a	350	552	1375361
	370	551	1668017
	400	550	1534991

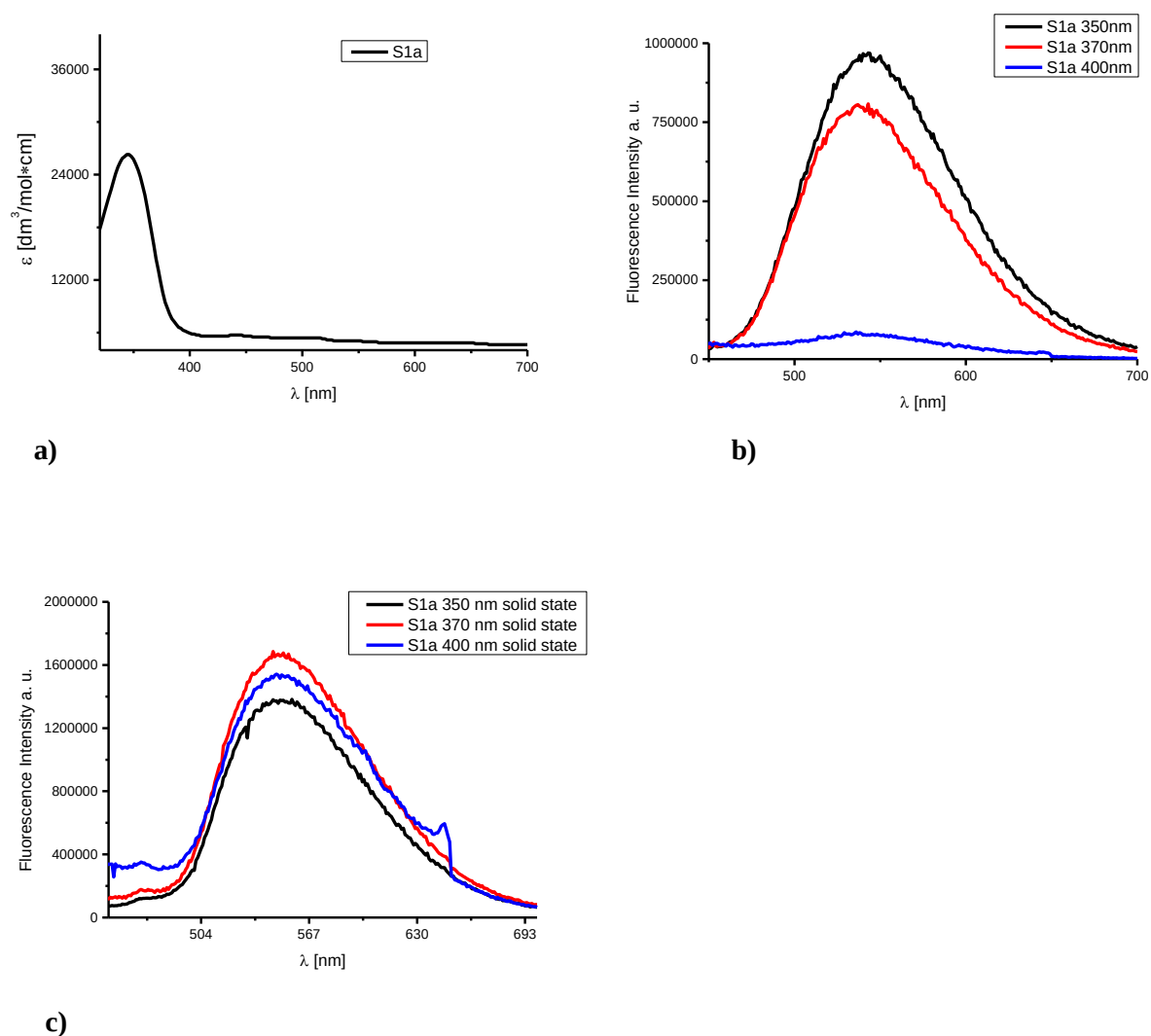


Figure S8. (a) Solution absorption spectra; (b) solution emission spectra of **S1a** macrocyclic (3+3) ligand $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$ (chloroform, 9.09×10^{-6} mol/dm³, RT); (c) solid-state emission spectra of ligand $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$.

Table S4. Relevant photophysical data of studied compound, S1-tvd material . Bp=8

Compound	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Fluorescence Intensity a. u.
----------	----------------------------	----------------------------	------------------------------

	320	525	999422
	330	526	940428
S1 tvd material	350	528	882128
	400	518	565645

Spin coating method

The morphology and the surface roughness of the thin films were investigated using SEM AFM techniques. EDS analyses were conducted for all the samples to study the chemical composition of the films. The optimum parameters of the layers (roughness, thickness, and homogeneity) were obtained in the multistage spin coating process at the spin speed of 3000 rpm, time of coating 10s x 10 for **S1**.

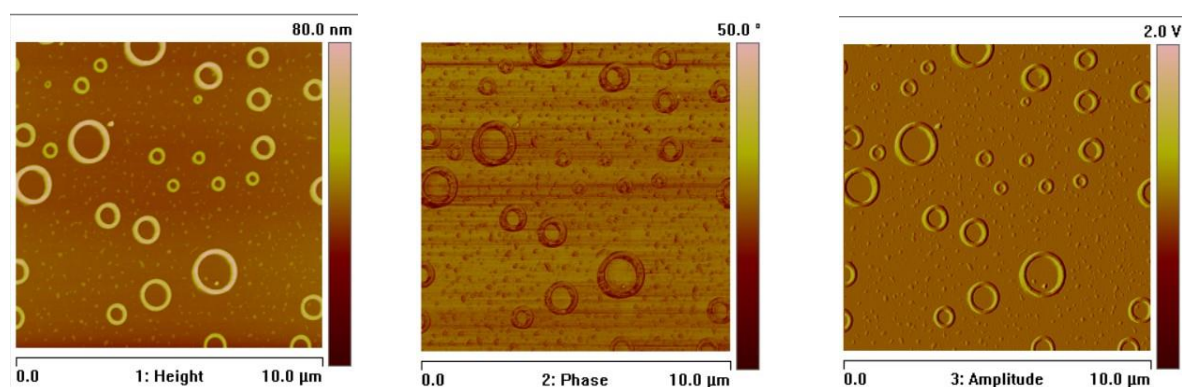


Figure S9. AFM of **S1**, Si; 3000 rpm, 10s x 10, scan size 10 μm, height (thickness) 53.1, $R_a=3.78$ nm, $R_q=7.05$ nm

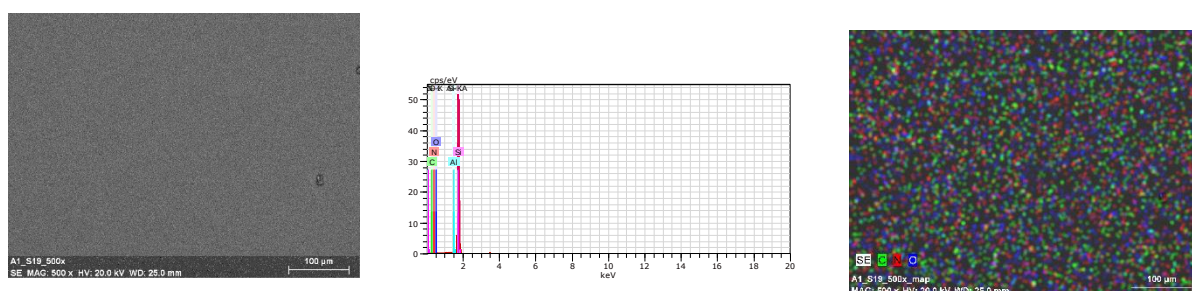


Figure S10. SEM of S1 a) S1, 2000 rpm 10s x 10 b) EDS mapping of **S1**, 3000 rpm 10s x 10, scan size 100 μm.

Toruń, dnia ..28.05.25r.....

Mgr Dominika Jankowska

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych AST
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

1 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie dwóch makrocyclicznych diądrowych kompleksów Zn(II) wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, analiza elementarna, analiza termiczna TG-DTA, temperatura topnienia (analiza właściwości termochromowych kompleksów);
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, jak również w przypadku fluorescencji w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);

- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, *Molecules* 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie dwóch ligandów makrocyclicznych [2+2] wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, analiza elementarna, temperatura topnienia;
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

3 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, *Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*, *Polyhedron* 2022, 224, 116004; doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie oraz oczyszczaniu dwóch ligandów benzimidazolowych wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, analiza elementarna, temperatura topnienia;
- Wykonaniu oraz charakterystyce analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych monokryształów związków (wspólnie z dr Tadeusz Muzioł);

- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie dwóch makrocyclicznych [2+2] kompleksów miedzi(II) wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, analiza elementarna, temperatura topnienia, analiza termiczna TG-DTA;
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 Dominika Jankowska, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Lukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie dwóch makrocyclicznych ligandów [3+3] wraz z otrzymaniem monokryształu (dla jednego ze związków) odpowiedniego do pomiarów dyfraktometrycznych;

- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, analiza elementarna, temperatura topnienia;
- Przygotowanie opisu krystalograficznego ligandów wraz z rysunkami (wspólnie z dr. Tadeuszem Muziołem)
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokladko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

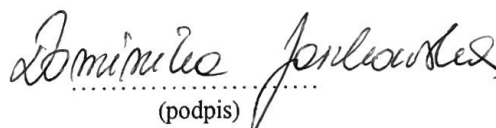
- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie dwóch benzimidazolowych ligandów wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanych związków: IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, analiza elementarna, temperatura topnienia;
- Przygotowanie opisu krystalograficznego ligandów wraz z rysunkami (wspólnie z dr. Tadeuszem Muziołem);
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

7 **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, *ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Syntezie liganda benzimidazolowego wraz z otrzymaniem monokryształów odpowiednich do pomiarów dyfraktometrycznych;
- Charakterystyce strukturalnej otrzymanego związku: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, analiza elementarna, temperatura topnienia;
- Wykonanie oraz interpretacja analizy powierzchni Hirshfelda monokryształów;
- Charakterystyce fizykochemicznej otrzymanych związków: analiza UV-Vis i fluorescencja, w rozpuszczalnikach o różnej polarności, w roztworze i w ciele stałym;
- Opracowaniu warunków depozycji cienkich warstw za pomocą metody powlekania wirowego (spin coating);
- Charakterystyce cienkich warstw za pomocą metod mikroskopowych: AFM oraz SEM-EDS;
- Wykonaniu badań i charakterystyce fluorescencji otrzymanych cienkich warstw związków;
- Przygotowaniu kompozytów ZnO-L1 oraz wykonaniu analiz optycznych;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.


(podpis)

Toruń, dnia 12-05-2025

Dr hab. Magdalena Barwiołek, prof. UMK

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych AST
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

1 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, Molecules 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

3 Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, *Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*, Polyhedron 2022, 224, 116004; doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pozyskaniu funduszy;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 Dominika Jankowska, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Lukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokladko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

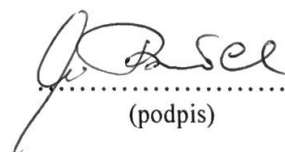
- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

7 **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, *ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn^{2+} and Mg^{2+} ions*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań;
- Konceptualizacji i opisie uzyskanych wyników;
- Analizie formalnej oraz nadzorze;
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.



(podpis)

Toruń, dnia 21.05.2025

Dr Tadeusz Muzioł

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

.....
(jednostka zatrudniająca kandydata/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

1 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określeniu struktury dwóch makrocyclicznych kompleksów cynku(II);
- Przeprowadzeniu analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych związków;
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych;
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their*

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie struktury dwóch makrocyclicznych ligandów (zasad Schiffa);
- Przeprowadzeniu analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych związków (wspólnie z Dominiką Jankowską);
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych;
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

3 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, *Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*, Polyhedron 2022, 224, 116004; doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie trzech struktur ligandów benzimidazolowych;
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych;
- Przeprowadzeniu analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych związków;
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie struktur dwóch makrocyclicznych kompleksów miedzi(II);
- Przeprowadzeniu analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych związków;
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych;
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 Dominika Jankowska, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowronski, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie struktury makrocyclicznego liganda (3+3);
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych (wspólnie z Dominiką Jankowską);
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 Dominika Jankowska*, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokladko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie struktury dwóch ligandów benzimidazolowych;
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych. (wspólnie z Dominiką Jankowską);
- Redagowaniu manuskryptu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

7 Dominika Jankowska, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, *ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów;
- Określenie struktury liganda benzimidazolowego;
- Przeprowadzeniu analizy powierzchni Hirshfelda otrzymanych związków (wspólnie z Dominiką Jankowską);
- Dyskusji uzyskanych danych krystalograficznych;
- Redagowaniu manuskryptu.

Tadeusz Muzioł
.....
(podpis)

Bydgoszcz, dnia 16.05.2025.....

Dr Paweł Popielarski

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego,
Aleja Powstańców Wielkopolskich 2,
85-090 Bydgoszcz, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska*, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, *Molecules* 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i depozycji cienkich warstw metodą termicznego osadzania z fazy gazowej;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, Dominika Jankowska, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i depozycji cienkich warstw metodą termicznego osadzania z fazy gazowej;
- Redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 Dominika Jankowska, Iwona Lakomska, Tadeusz M. Muziol, Lukasz Skowronski, Tomasz Rerek, Pawel Popielarski*, Magdalena Barwiolek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań.
- Doborze metodyki otrzymania warstw za pomocą epitaksji wiązką molekularną.
- Wykonaniu badań luminescencji cienkiego filmu Si/Si pod wpływem promieniowania synchrotronowego.
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 Dominika Jankowska*, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokladko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Współtworzeniu merytorycznej koncepcji badań.
- Doborze metodyki otrzymania warstw za pomocą epitaksji wiązką molekularną.
- Wykonaniu badań luminescencji cienkiego filmu Si/Si pod wpływem promieniowania synchrotronowego.
- Pisaniu i redagowaniu rękopisu.


(podpis)



Toruń, 19. maja 2025

Anna Kaczmarek-Kędziera
Zespół Modelowania Molekularnego
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy
Wydział Chemii UMK

Rada Dyscypliny Nauki Chemiczne
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. **2021**, 11, 24515;

<https://doi.org/10.1039/D1RA03096E>

mój udział polegał na przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych dla badanych związków **K1** i **K2**, interpretacji uzyskanych wyników w porównaniu z rezultatami eksperymentu, zredagowaniu fragmentu manuskryptu dotyczącego obliczeń teoretycznych oraz sprawdzeniu ostatecznej wersji manuskryptu.

2. Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, Molecules **2022**, 27, 7396;

<https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

mój udział polegał na przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych właściwości fotofizycznych dla ligandów **L1** i **L2**, interpretacji uzyskanych wyników w porównaniu z rezultatami eksperymentu, zredagowaniu fragmentu manuskryptu dotyczącego obliczeń teoretycznych oraz sprawdzeniu ostatecznej wersji manuskryptu.



3. Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Tadeusz M. Muzioł, *Optical properties of the p-alkylated 2,6-bis(benzimidazol)phenoles obtained from o-phenylenediamine and their sensitive behavior towards zinc(II) ions*, Polyhedron **2022**, 224, 116004;

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116004>

mój udział polegał na przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych ścieżek reakcji przeniesienia protonu w stanie podstawowym i wzbudzonym dla ligandów **L1** i **L2**, interpretacji uzyskanych wyników w nawiązaniu do rezultatów eksperymentu, zredagowaniu fragmentu manuskryptu dotyczącego obliczeń teoretycznych oraz sprawdzeniu ostatecznej wersji manuskryptu.

4. Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. **2023**, 24, 3017;

<https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

mój udział polegał na przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych widm absorpcyjnych dla badanych związków **K1** i **K2**, interpretacji uzyskanych wyników w porównaniu z rezultatami eksperymentu, zredagowaniu fragmentu manuskryptu dotyczącego obliczeń teoretycznych oraz sprawdzeniu ostatecznej wersji manuskryptu.

5. **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, *ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions*, wysłane do recenzji;

mój udział polegał na przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych tautomerii keto-enolowej dla badanego układu, wyznaczeniu widma absorpcyjnego dla obydwóch tautomerów, interpretacji uzyskanych wyników w nawiązaniu do rezultatów eksperymentu, zredagowaniu fragmentu manuskryptu dotyczącego obliczeń teoretycznych oraz sprawdzeniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Anna Kaczmarek-Kędziera
Anna Kaczmarek-Kędziera

Toruń, dnia 8 maja 2025

prof. dr hab. Iwona Łakomska

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

ul. Gagarina 7

87-100 Toruń, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Nauki Chemiczne
Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

Magdalena Barwiolek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobiński, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na udziale w dyskusji uzyskanych wyników.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

Magdalena Barwiolek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na merytorycznej dyskusji uzyskanych wyników.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

Dominika Jankowska, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowronski, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiolek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na udziale w finalnej korekcie manuskryptu.

.....

(podpis)

Białystok, dnia 15 maja 2025

Dr Sławomir Wojtulewski

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Chemii,
Uniwersytet w Białymstoku,
Ciółkowskiego 1K,
15-245 Białystok, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

1 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobinski, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach monokryształów metodami rentgenostrukturalnymi.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, Molecules 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i pomiarach monokryształów metodami rentgenostrukturalnymi;
- Redagowaniu rękopisu.

Sławomir
Wojtulewski
.....
(podpis)

Bydgoszcz, dnia 15.05.2025 r.

Mgr inż. Mateusz Chorobiński

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich – PBŚ
ul. Aleje Profesora Sylwestra Kaliskiego 7,
85-796 Bydgoszcz, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

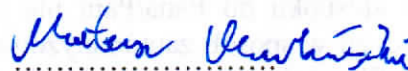
Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

1 Magdalena Barwiolek*, **Dominika Jankowska**, Mateusz Chorobiński, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Sławomir Wojtulewski, Tadeusz M. Muzioł, *New dinuclear zinc(II) complexes with Schiff bases obtained from o-phenylenediamine and their application as fluorescent materials in spin coating deposition*, RSC Adv. 2021, 11, 24515; doi:10.1039/d1ra03096e

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków pomiaru, wykonaniu i opisie analizy elipsometrycznej cienkich warstw dwóch kompleksów cynku(II).



.....
(podpis)

Bydgoszcz, dnia 15.05.2025 r.

dr inż. Tomasz Rerek

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich – PBS
ul. Al. Profesora Sylwestra Kaliskiego 7,
85-796 Bydgoszcz, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, *Molecules* 2022, 27, 7396;
<https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

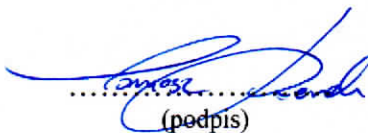
- Opracowaniu warunków i wykonaniu pomiarów elipsometrii spektroskopowej.

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 **Dominika Jankowska**, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2025, 326, 125229,
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i wykonaniu pomiarów elipsometrii spektroskopowej.


.....
(podpis)

Bydgoszcz, dnia 15.05.2025

Dr hab. inż. Łukasz Skowroński, prof. PBS

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich – PBS
ul. Aleje Profesora Sylwestra Kaliskiego 7,
85-796 Bydgoszcz, Polska

(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

2 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska***, Anna Kaczmarek-Kędziera, Sławomir Wojtulewski, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski, Tadeusz M. Muzioł, *Experimental and Theoretical Studies of the Optical Properties of the Schiff Bases and Their Materials Obtained from o-Phenylenediamine*, Molecules 2022, 27, 7396; <https://doi.org/10.3390/molecules27217396>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i wykonaniu pomiarów elipsometrii spektroskopowej;
- Analizie danych elipsometrii spektroskopowej;
- Redagowaniu rękopisu (w części dotyczącej warunków wykonania pomiarów elipsometrycznych – rozdział 3.5. oraz ich analizy – rozdział 2.4.3.).

Niniejszym oświadczam, że w pracy

5 **Dominika Jankowska**, Iwona Łakomska, Tadeusz M. Muzioł, Łukasz Skowroński, Tomasz Rerek, Paweł Popielarski*, Magdalena Barwiołek*, *The optical properties of 3+3 macrocyclic Schiff base thin material obtained by the Molecular Beam Epitaxy method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2025, 326, 125229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125229>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i wykonaniu pomiarów elipsometrii spektroskopowej;
- Analizie danych elipsometrii spektroskopowej;
- Redagowaniu rękopisu (w części dotyczącej warunków wykonania pomiarów elipsometrycznych – rozdział 3.4. oraz ich analizy – rozdział 2.7.)


(podpis)

Kielce, dnia 15.05.2025

Dr hab. Joanna Masternak prof. UJK

(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Instytut Chemii,
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
Uniwersytecka 7,
25-406 Kielce, Polska

(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiolek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków i wykonaniu pomiarów dichroizmu kołowego (CD) dwóch makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) oraz interpretacji danych;
- Redagowaniu rękopisu.

J. Masternak
(podpis)

Kraków, dnia 20.05.2025

Prof. dr hab. Robert Podgajny

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Chemii,
Uniwersytet Jagielloński,
Gronostajowa 2,
30-387 Kraków, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Zaplanowaniu pomiarów magnetycznych metodą SQUID, udział w dyskusji wyników i udział w przygotowaniu stosownego fragmentu manuskryptu;
- Udział w planowaniu obliczeń kwantowo-chemicznych i dyskusja wyników;
- Prace redakcyjne nad manuskrytem.

Podpisany elektronicznie przez
Robert Jerzy Podgajny
20.05.2025
15:13:55 +02'00'

.....
(podpis)

Wrocław, dnia 15.05.2025

Dr hab. Maciej Witwicki, prof. UWr

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Chemii,
Uniwersytet Wrocławski,
Joliot Curie 14,
50-383 Wrocław, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydata/współautora)

Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu warunków pomiaru i pomiarach EPR dwóch makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) i interpretacji danych;
- Redagowaniu manuskryptu.

Maciej Witwicki
.....
(podpis)

Kraków, dnia 15.05.2025 r.

Dr Jędrzej Kobylarczyk

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Instytut Fizyki Jądrowej PAN,
ul. Radzikowskiego 152,
31-342 Kraków, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydata/współautora)

Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

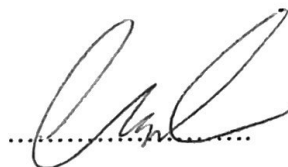
Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

4 Magdalena Barwiołek*, **Dominika Jankowska**, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iwona Łakomska, Jędrzej Kobylarczyk, Robert Podgajny, Paweł Popielarski, Joanna Masternak, Maciej Witwicki, Tadeusz M. Muzioł, *New Dinuclear Macrocyclic Copper(II) Complexes as Potentially Fluorescent and Magnetic Materials*, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3017. <https://doi.org/10.3390/ijms24033017>

Mój udział polegał na:

- Wykonaniu pomiarów magnetycznych w polu DC dla dwóch makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) wraz z opracowaniem i interpretacją uzyskanych danych;
- Redagowaniu artykułu



Dr Jędrzej Kobylarczyk

Kraków, dnia 26.05.2025

dr hab. Ewa Gondek, Prof. PK

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki,
Politechnika Krakowska,
Podchorążych 1,
30-084 Kraków, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

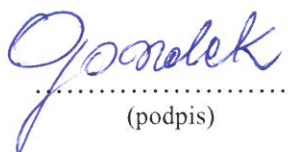
Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokładko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu procedury i skonstruowaniu trzech diod OLED oraz wykonaniu analiz optycznych urządzeń.


.....
(podpis)

Kraków, dnia 26.05.2025.....

dr inż. Monika Pokładko-Kowar

.....
(tytuł, stopień, imię i nazwisko kandydata/współautora)

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki,
Politechnika Krakowska,
Podchorążych 1,
30-084 Kraków, Polska

.....
(jednostka zatrudniająca kandydat/współautora)

**Rada Dyscypliny Wydziału Chemii
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu**

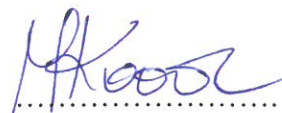
Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy

6 **Dominika Jankowska***, Tadeusz M. Muzioł, Monika Pokładko-Kowar, Ewa Gondek, Paweł Popielarski, Magdalena Barwiołek*, *New benzimidazole ligands as Materials for Electroluminescent Applications*, wysłane do recenzji

Mój udział polegał na:

- Opracowaniu procedury i skonstruowaniu trzech diod OLED oraz wykonaniu analiz optycznych urządzeń.


.....
(podpis)

Riga, ...20.05.2025.....

Assoc. Prof. Roman Viter

.....
(title, degree, first and last name of the candidate/co-author)

Faculty of Science and Technology,

University of Latvia,

19 Raina Blvd., Riga,

LV 1586, Latvia

.....
(entity employing the candidate/co-author)

**Scientific Discipline Council Faculty of Chemistry
at the Nicolaus Copernicus University
in Toruń**

Co-authorship Statement

I hereby declare that in the work

7 Dominika Jankowska, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, ***ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions***, submitted

My contribution consisted of:

- Development of the composite construction process;
- Development of conditions for optical analysis of composites;
- Characteristics of composite materials;
- Editing the manuscript.


.....
(signature)

Riga, 14.05.2025

MSC Iryna Tepliakova

.....
(title, degree, first and last name of the candidate/co-author)

University of Latvia,

19 Raina Blvd., Riga,

LV 1586, Latvia

.....
(entity employing the candidate/co-author)

**Scientific Discipline Council Faculty of Chemistry
at the Nicolaus Copernicus University
in Toruń**

Co-authorship Statement

I hereby declare that in the work

7 Dominika Jankowska, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiołek*, ***ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn²⁺ and Mg²⁺ ions***, submitted

My contribution consisted of:

- Development of the composite construction process;
- Development of conditions for optical analysis of composites;
- Characteristics of composite materials;
- Editing the manuscript.



.....
(signature)

Toruń, 19.05.2025.....

MSC Debleena Mandal

.....
(title, degree, first and last name of the candidate/co-author)

Faculty of Chemistry

Nicolaus Copernicus University in Toruń

7 Gagarina St.

87-100 Toruń

.....

(entity employing the candidate/co-author)

Scientific Discipline Council Faculty of Chemistry
at the Nicolaus Copernicus University
in Toruń

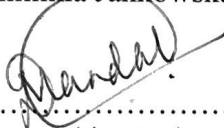
Co-authorship Statement

I hereby declare that in the work

7 **Dominika Jankowska**, Tadeusz M. Muzioł, Debleena Mandal, Anna Kaczmarek-Kędziera, Iryna Tepliakova, Roman Viter, Magdalena Barwiolek*, ***ZnO-benzimidazole composite for selective detection of Zn^{2+} and Mg^{2+} ions***, submitted

My contribution consisted of

- Preparation of ZnO-L1 composites (together with Dominika Jankowska)

.....

(signature)