

## Тема работы

Теоретический анализ электронной структуры и спектроскопических свойств дидерных комплексов металлов 11-ой группы (Cu(I), Ag(I), Au(I)) с тетрафосфановым мостиковым лигандом

## Состав коллектива

Научные руководители:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, зав. лаб. ЛКХКМ, ИХКГ СО РАН
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, к.ф.-м.н., н.с. ЛКХКМ, ИХКГ СО РАН

Одуд Илья Михайлович, бакалавр ФФ НГУ

## Постановка задачи

Данная работа посвящена изучению электронной структуры и теоретическому анализу фотофизических свойств дидерных комплексов катионов металлов 11-ой группы с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами на базе мостикового лиганда – тетракис(дифенилфосфин)бензола (рисунок 1), недавно синтезированных нашими коллегами<sup>(1)</sup>. Целью работы является детальное понимание электронных, спектральных и фотофизических свойств новых металлорганических соединений с использованием методов расчетной квантовой и компьютерной химии. Для достижения этой цели мы решали следующие задачи:

1. Установление электронной структуры новых дидерных комплексов.
2. Качественное исследование координационных связей металлов 11-ой группы с лигандным окружением.
3. Теоретический расчет электронных спектров поглощения исследуемых комплексов.

## Описание работы

На данный момент, комплексы, обладающие *термически активированной замедленной флюоресценцией* (*thermally activated delayed fluorescence, TADF*), являются наиболее перспективными электро-люминофорами<sup>(3)</sup>. Ключевым фактором реализации механизма TADF является близкое расположение нижних синглетных и триплетных возбуждённых состояний (до  $\sim 1000$  см<sup>-1</sup>), позволяющее установиться равновесию между уровнями разной

1 – группа д.х.н. А. В. Артемьева, Лаборатория металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН

2 – <https://doi.org/10.1002/advs.202002254>

мультиплетности, и использовать не только синглетные, но и триплетные уровни в процессах излучения.

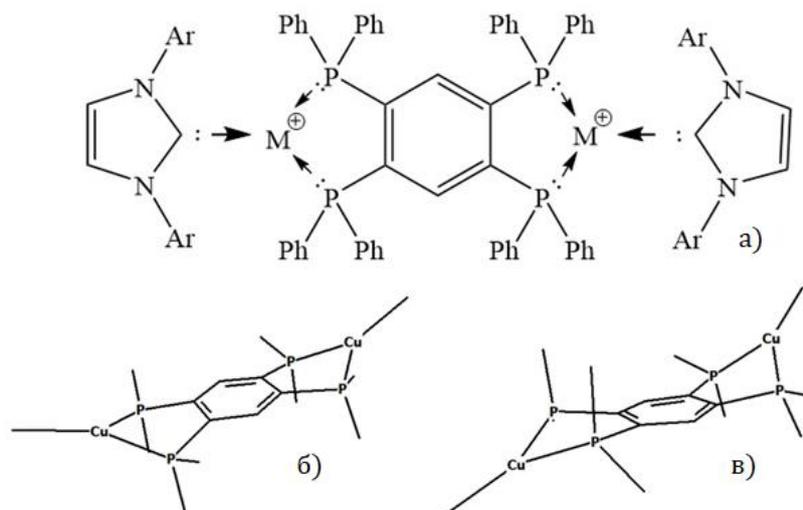


Рисунок 1. а) структурная формула изучаемых комплексов, где  $M = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}$  и  $\text{Au(I)}$ . б) схематичное строение комплекса Cu-ванна. в) схематичное строение комплекса Cu-кресло

Для выполнения поставленных задач применялись следующие методы:

1. Полноэлектронные волновые функции комплексов рассчитывали методом DFT со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2 и гибридным функционалом B3LYP. Также использовали составной релятивистский базисный набор: Для атомов Cu, Ag, Au – базисный набор WTBS; Для остальных атомов (H, C, N и P) – модифицированный для релятивистских расчетов базисный набор def2-TZVP.
2. Рассчитанные волновые функции анализировали при помощи метода QTAIM – пакета Multiwfn версии 3.7.
3. Положения максимумов полос поглощения и силы осцилляторов электронных переходов были рассчитаны методом зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) с использованием гибридного функционала DKH2-B3LYP с базисным набором из пункта 1 (использовано RIJCOSX приближение).

Квантовохимические расчёты выполнялись с использованием программных пакетов Gaussian16 и Orca 4.2.1 на базе вычислительного кластера ИВЦ НГУ.

## Результаты

### Исследование координационных связей

Для всех комплексов в таблице 1 приведены рассчитанные для **критических точек** координационных **связей** (КТС) топологические дескрипторы. Из данных таблицы 1 видно, что значения электронных плотностей  $\rho$  в КТС связей М-С лежат в диапазоне от 0.098 до

0.140, а для связей М-Р от 0.060 до 0.110. Учитывая, что энергия (или сила) связи обычно коррелирует с величиной  $\rho$  в КТС, можно предположить, что связи М-С в среднем сильнее, чем связи М-Р. Кроме того, из данных по значениям  $\rho$  в КТС (таблица 1) видно также, что как для связей М-С, так и для связей М-Р, наименьшие значения  $\rho$  соответствуют комплексам серебра, а наибольшие – комплексам золота. Подобное отличие указывает на немонотонную зависимость силы этих связей от номера атома металла: самые сильные связи образует катион золота, а самые слабые – катион серебра. Следует, однако, отметить, что в случае комплексов золота для связей Au-P наблюдается очень большой разброс длин (от 2.270 до 3.239 Å). При этом наименьшие длины связей короче суммы ковалентных радиусов атомов Au и P (2.50 Å), что типично для полярных ковалентных связей [58], а наибольшее значение длины связи Au-P уже приближается к сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $r_{vdW}$ ) атомов Au и P, равной 3.44 Å, если использовать значение  $r_{vdW} = 1.66$  Å. Хотя недавно для Au было предложено существенно большее значение  $r_{vdW} = 2.32$  Å. Значения лапласианов электронных плотностей  $\Delta\rho$  в КТС для всех 36-ти связей больше нуля (таблица 1), что указывает на ионный характер всех рассмотренных координационных связей. Значения величин  $|V|/G$  в КТС для всех исследованных координационных связей лежат в интервале от 1.25 до 1.53, что попадает в интервал значений для частично ковалентных связей (от 1 до 2 – частично ковалентные,  $>2$  – ковалентные).

Таблица 1. Результат исследования координационных связей комплексов монетных металлов 11-ой группы. Данные QTAIM анализа: электронная плотность  $\rho$ , лапласиан плотности  $\Delta\rho$ , соотношения средней потенциальной энергии к кинетической энергии Лагранжа ( $|V|/G$ ) в КТС

| Комплекс |    | № | $r(M...Y)$ ,<br>Å | $\Sigma r_{cov}$ ,<br>Å | $ V /G$ | $\Delta\rho$ | $\rho$ |       |
|----------|----|---|-------------------|-------------------------|---------|--------------|--------|-------|
| С - М    | Cu | В | 1                 | 1.948                   | 2.150   | 1.29         | 0.38   | 0.107 |
|          |    |   | 2                 | 1.947                   |         | 1.29         | 0.38   | 0.107 |
|          |    | К | 1                 | 1.960                   |         | 1.28         | 0.37   | 0.105 |
|          |    |   | 2                 | 1.941                   |         | 1.29         | 0.38   | 0.109 |
|          | Ag | В | 1                 | 2.131                   | 2.300   | 1.25         | 0.34   | 0.098 |
|          |    |   | 2                 | 2.109                   |         | 1.24         | 0.33   | 0.094 |
|          |    | К | 1                 | 2.097                   |         | 1.26         | 0.35   | 0.101 |
|          |    |   | 2                 | 2.097                   |         | 1.26         | 0.35   | 0.101 |
|          | Au | В | 1                 | 2.105                   | 2.210   | 1.30         | 0.35   | 0.111 |
|          |    |   | 2                 | 2.078                   |         | 1.31         | 0.37   | 0.117 |
|          |    | К | 1                 | 1.992                   |         | 1.37         | 0.42   | 0.140 |
|          |    |   | 2                 | 2.027                   |         | 1.34         | 0.41   | 0.130 |
| Р - М    | Cu | В | 1                 | 2.300                   | 2.440   | 1.35         | 0.17   | 0.075 |
|          |    |   | 2                 | 2.284                   |         | 1.36         | 0.18   | 0.077 |
|          |    |   | 3                 | 2.296                   |         | 1.36         | 0.17   | 0.075 |
|          |    |   | 4                 | 2.293                   |         | 1.36         | 0.18   | 0.076 |
|          |    | К | 1                 | 2.478                   |         | 1.34         | 0.16   | 0.070 |
|          |    |   | 2                 | 2.478                   |         | 1.35         | 0.17   | 0.073 |
|          |    |   | 3                 | 2.478                   |         | 1.36         | 0.16   | 0.073 |
|          |    |   | 4                 | 2.478                   |         | 1.34         | 0.16   | 0.071 |
|          | Ag | В | 1                 | 2.537                   | 2.590   | 1.28         | 0.15   | 0.063 |
|          |    |   | 2                 | 2.501                   |         | 1.30         | 0.15   | 0.066 |
|          |    |   | 3                 | 2.480                   |         | 1.29         | 0.15   | 0.065 |
|          |    |   | 4                 | 2.515                   |         | 1.27         | 0.14   | 0.060 |
|          |    | К | 1                 | 2.478                   |         | 1.30         | 0.16   | 0.067 |
|          |    |   | 2                 | 2.478                   |         | 1.30         | 0.16   | 0.067 |
|          |    |   | 3                 | 2.478                   |         | 1.30         | 0.16   | 0.067 |
|          |    |   | 4                 | 2.478                   |         | 1.30         | 0.16   | 0.067 |
|          | Au | В | 1                 | 2.270                   | 2.500   | 1.53         | 0.17   | 0.110 |
|          |    |   | 2                 | 2.736                   |         | 1.21         | 0.11   | 0.047 |
|          |    |   | 3                 | 2.448                   |         | 1.37         | 0.16   | 0.079 |
|          |    |   | 4                 | 2.391                   |         | 1.41         | 0.17   | 0.088 |
|          |    | К | 1                 | 2.292                   |         | 1.51         | 0.18   | 0.108 |
|          |    |   | 2                 | 3.239                   |         | 1.04         | 0.04   | 0.020 |
|          |    |   | 3                 | 2.354                   |         | 1.43         | 0.18   | 0.094 |
|          |    |   | 4                 | 2.592                   |         | 1.28         | 0.13   | 0.060 |

## Теоретический расчет электронных спектров поглощения

Расчёты энергий переходов и сил осцилляторов в ЭСП всех исследованных комплексов проведены методом TD-B3LYP/def2-TZVP. На рисунке 2а приведён для примера экспериментальный ЭСП для комплекса Cu-кресло, растворённого в ацетоне, а на рисунке 2г – ЭСП для порошка смеси комплекса Cu-кресло и BaSO<sub>4</sub>, а также расчетные энергии переходов. Видно, что в целом расчет неплохо согласуется с экспериментальным спектром. Как в случае ЭСП комплекса Cu-кресло (рисунок 2), так и для всех остальных исследованных комплексов, в длинноволновую полосу в спектре поглощения дают вклад переходы в 4 близко расположенных возбужденных состояния (S<sub>1</sub> – S<sub>4</sub>, таблица 2). Причём во всех случаях первые два возбуждения S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> и S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> имеют много большую силу осциллятора, чем два других (S<sub>0</sub>→S<sub>3</sub> и S<sub>0</sub>→S<sub>4</sub>) и, следовательно, дают основной вклад в длинноволновую полосу поглощения ЭСП комплексов. Положения максимумов длинноволновых полос поглощения неплохо согласуются с расчетными значениями энергий переходов: разница между средним значением энергий интенсивных переходов и максимумом длинноволновой полосы ЭСП лежит в диапазоне от 600 – 1300 см<sup>-1</sup> (от 2% до 5% энергии перехода) в зависимости от комплекса.

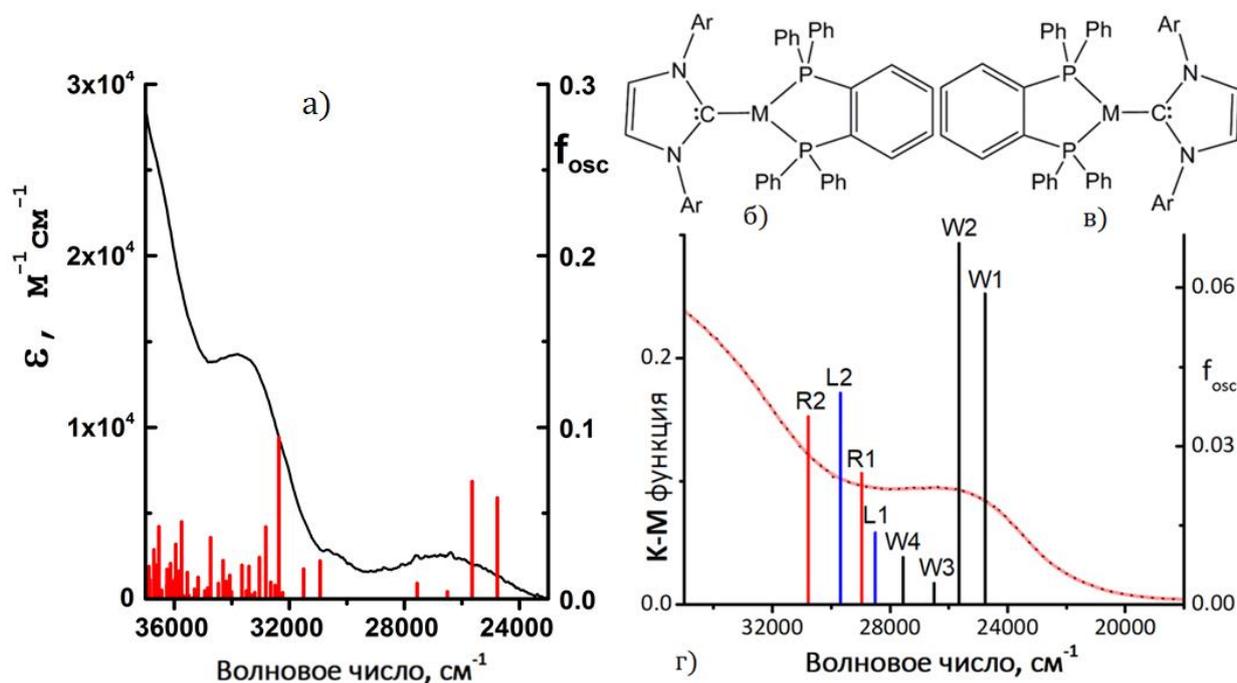


Рисунок 2. а) Экспериментальный электронный спектр поглощения диядерного комплекса меди в ацетонитриле (черный спектр). Вертикальные красные линии – положения и силы осциллятора электронных переходов, рассчитанные методом TD-B3LYP/def2-TZVP в растворе для оптимизированной в растворе геометрии комплекса в конформации кресло. б) Структура левого фрагмента и в) структура правого фрагмента. г) Электронный спектр поглощения порошковой смеси Cu-кресло и BaSO<sub>4</sub> – сплошная линия. Вертикальные черные линии – расчёт для полной структуры, синие – для левого фрагмента (б), красные – для правого фрагмента (в).

Таблица 2. Расчетные значения энергий переходов в четыре нижних синглетных и триплетных состояния, силы осциллятора переходов в синглетные состояния и максимумы длинноволновых полос твердотельных ЭСП, рассчитанных, как функция Кубелки – Мунка, для порошков комплексов Cu-кресло, Ag-ванна и Au-ванна. Силы осциллятора рассчитаны через метод электронного дипольного момента перехода – EDM и скоростного дипольного момент перехода – VDM.

| Расчёт  | Cu-кресло                        |                     |                     | Ag-ванна                         |                     |                     | Au-ванна                      |                     |                     |
|---|----------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
|   | $\Delta E$ ,<br>см <sup>-1</sup> | $f_{EDM}$           | $f_{VDM}$           | $\Delta E$ ,<br>см <sup>-1</sup> | $f_{EDM}$           | $f_{VDM}$           | $\Delta E$ , см <sup>-1</sup> | $f_{EDM}$           | $f_{VDM}$           |
| S1  | 25282                            | 0.069               | 0.006               | 26040                            | 0.109               | 0.016               | 24500                         | 0.144               | 0.015               |
| S2  | 26281                            | 0.058               | 0.008               | 26710                            | 0.100               | 0.018               | 24980                         | 0.017               | 0.003               |
| S3  | 27245                            | 0.005               | 0.001               | 27840                            | 0.003               | 0.001               | 25240                         | 0.066               | 0.009               |
| S4  | 28291                            | 0.009               | 0.002               | 28370                            | 0.005               | 0.001               | 25710                         | 0.003               | 0.002               |
| T1  | 23730                            | $1.9 \cdot 10^{-6}$ | $1.9 \cdot 10^{-6}$ | 24630                            | $2.1 \cdot 10^{-7}$ | $2.7 \cdot 10^{-7}$ | 23160                         | $1.6 \cdot 10^{-5}$ | $6.0 \cdot 10^{-7}$ |
| T2  | 24420                            | $2.0 \cdot 10^{-5}$ | $2.0 \cdot 10^{-5}$ | 24770                            | $2.4 \cdot 10^{-6}$ | $2.9 \cdot 10^{-6}$ | 23410                         | $7.3 \cdot 10^{-6}$ | $9.8 \cdot 10^{-7}$ |
| T3  | 25470                            | $5.8 \cdot 10^{-5}$ | $5.8 \cdot 10^{-5}$ | 26350                            | $8.6 \cdot 10^{-5}$ | $8.0 \cdot 10^{-5}$ | 23980                         | $1.9 \cdot 10^{-4}$ | $5.6 \cdot 10^{-5}$ |
| T4  | 26150                            | $6.3 \cdot 10^{-6}$ | $6.3 \cdot 10^{-6}$ | 26870                            | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $5.7 \cdot 10^{-4}$ | 24590                         | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$ |
| $1/\lambda_{\text{макс}}$<br>в ЭСП,<br>см <sup>-1</sup> | 26481                            |                     |                     | 25791                            |                     |                     | 25540                         |                     |                     |

Отметим, что в волновые функции возбужденных состояний S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub> преобладающий вклад вносят по одному детерминанту, каждый из которых отвечает возбуждению электрона с одной из почти вырожденных занятых молекулярных орбиталей (HOMO или HOMO-1) на одну из почти вырожденных свободных молекулярных орбиталей (LUMO или LUMO+1). Таким образом, природа четырех длинноволновых переходов и вид МО, участвующих в электронных переходах, для всех исследованных комплексов качественно совпадают. Поэтому приводим данные только для комплекса меди в конформации кресло (Cu-кресло), но аналогичная интерпретация длинноволновых полос поглощения распространяется на весь ряд комплексов металлов 11-ой группы (Cu(I) – Au(I)).

Как отмечалось ранее, длинноволновая полоса поглощения в ЭСП комплекса Cu-кресло является суперпозицией четырех полос поглощения (рисунок 3). Связано это с тем, что орбитали HOMO и HOMO-1 ( $\Delta E = 0.21$  эВ) и LUMO и LUMO+1 ( $\Delta E = 0.13$  эВ) почти вырождены (рисунок 4). Кроме того, орбитали HOMO и HOMO-1 обладают схожей структурой: отвечающая им электронная плотность локализована в основном на d-АО металла. Орбитали LUMO и LUMO+1 при этом локализованы в основном на центральном мостиковом лиганде, причём, основной вклад в LUMO и LUMO+1 дают  $\pi^*$ -МО бензольного кольца.

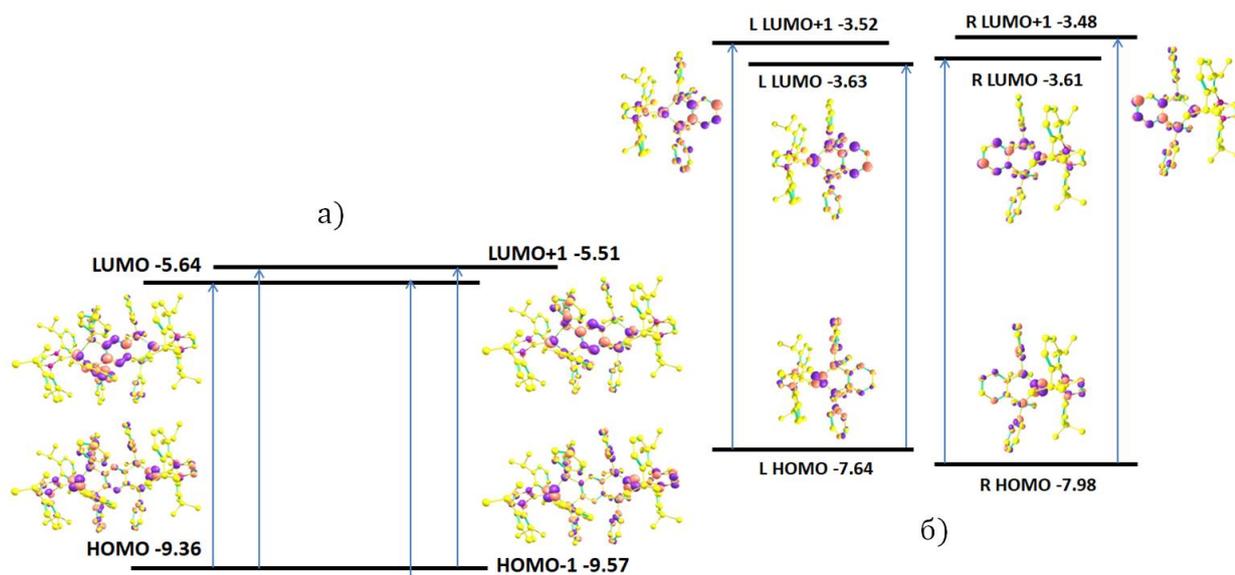


Рисунок 3. Схема граничных молекулярных орбиталей, энергия МО, и вклады в длинноволновое возбуждение переноса заряда между граничными МО для комплекса а) Cu – кресло, и б) для половинок (L – левая часть, R – правая часть).

### Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Благодаря кластеру ИВЦ НГУ были произведены основные расчёты данной работы – полноэлектронные волновые функции основного состояния и возбуждённых комплексов.