

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Цель работы - установление механизмов поглощения, возбуждения, люминесценции и фотопереноса протона в молекулах - производных пиримидина и имидазола, а также в комплексах переходных металлов на их основе, при помощи современных квантовохимических методов. В рамках работы для расчёта электронных свойств основного и возбуждённых состояний использованы подходы, основанные на теории функционала плотности (DFT), а также методы *ab initio*, основанные на мультikonфигурационном самосогласованном поле в активном пространстве (CASSCF/NEVPT2). Комбинирование разных квантовохимических методов анализа способствовало достижению максимального понимания взаимосвязи между физико-химическими свойствами синтезированных ESIPT-флуорофоров с их химической структурой на молекулярном уровне. Механизмы фотопереноса протона и пути релаксации возбуждённых состояний установлены для ряда ESIPT-активных молекул на основе имидазола и пиримидина.

2. Тема работы

Теоретическое исследование люминесценции органических флуорофоров и комплексов переходных металлов на их основе

3. Состав коллектива

Бушуев Марк Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, профессор Кафедры аналитической химии Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Руководитель коллектива. Адрес электронной почты: m.bushuev@g.nsu.ru.

4. Финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Работа направлена на разработку стратегии направленного дизайна органических флуорофоров и комплексов переходных металлов на их основе с требуемыми фотолюминесцентными свойствами. Задачи работы включают в себя (i) установление механизмов поглощения, возбуждения, люминесценции, безызлучательной деактивации и фотопереноса протона при помощи методов квантовой химии и молекулярной динамики, (ii) сравнительный анализ расчётных и экспериментальных данных для установления корреляций по типу «структура - свойство» и «внешние условия – свойство», (iii) формулировку выводов о способах структурной модификации исследуемых люминесцирующих систем для предсказуемой настройки их фотолюминесцентных свойств (количество и положение полос эмиссии, зависимость эмиссии от внешних стимулов, увеличение доли излучательных процессов и уменьшение доли безызлучательных потерь).

5.2. Современное состояние проблемы (на момент начала работы)

Большинство исследований люминесценции органических флуорофоров и комплексов переходных металлов на их основе ограничено экспериментальными фотофизическими данными. Тем не менее, в последнее время возрастает тенденция к комбинированному теоретическому и экспериментальному исследованию фотолюминесценции новых соединений. Комбинация экспериментальных и теоретических исследований позволяет внести вклад не только в понимание фотохимических и фотофизических процессов в исследуемых соединениях, но и в разработку стратегии направленного дизайна соединений, проявляющих такие свойства.

Особенности структуры исследуемых нами соединений часто способствуют проявлению так называемых «аномальных» фотофизических свойств, к которым относится, например, эмиссия с нарушением правила Каши, двойная эмиссия, а также эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света и от температуры. В нашей группе имеется опыт комбинированного квантово-химического и экспериментального описания люминесценции координационных соединений, в том числе, «аномальной» люминесценции. Так, в работе [1] исследована люминесценция комплекса марганца(II), зависящая от температуры и энергии возбуждающих квантов, и проанализированы механизмы релаксации возбуждённых состояний. Синтез и исследование первого комплекса цинка(II), который одновременно демонстрирует термически активированную замедленную флуоресценцию, фотоперенос протона в возбуждённом состоянии и фосфоресценцию, описан в работе [2]. Описываемые в работе [3] комплексы серебра(I) демонстрируют уникальную фотолюминесценцию, зависящую от длины волны возбуждающего света и от температуры. Согласно расчётам, эмиссия данных комплексов является сочетанием трёх одновременно протекающих механизмов релаксации с разными временами жизни возбуждённых состояний – от наносекунд до миллисекунд. В работе [4] описывается двойная люминесценция комплексов цинка(II) и кадмия(II), связанная с переходами S_1-S_0 и T_1-S_0 . В работе [5] квантово-химические расчёты по теории функционала плотности позволили объяснить пути релаксации возбуждённых состояний для обеих полос в спектре люминесценции 2-амино-4-метилпиримидина.

[1] A. S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. A. Nadolinny, T. S. Sukhikh, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, M. B. Bushuev, Temperature- and excitation wavelength-dependent emission in a manganese(II) complex // Dalton Transactions, 2018, 47, P. 1657–1665.

[2] A. S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, V. F. Plyusnin, A. S. Kupryakov, N. V. Pervukhina, D. Y. Naumov, M. B. Bushuev, Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // Chemistry – A European Journal, 2018. V. 24. P. 12790-12795 (Статус «Very Important Paper»).

[3] N. A. Shekhovtsov, K. A. Vinogradova, A. S. Berezin, T. S. Sukhikh, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, M. B. Bushuev, Excitation wavelength dependent emission of silver(I) complexes with a pyrimidine ligand // Inorganic Chemistry Frontiers. 2020, 7, P. 2212–2223.

[4] T. E. Kokina, M. I. Rakhmanova, N. A. Shekhovtsov, L. A. Glinskaya, V. Y. Komarov, A. M. Agafontsev, A. Y. Baranov, P. E. Plyusnin, L. A. Sheludyakova, A. V. Tkachev, M. B. Bushuev, Luminescent Zn(II) and Cd(II) complexes with chiral 2,2'-bipyridine ligands bearing natural monoterpene groups: synthesis, speciation in solution and photophysics // Dalton Transactions. 2020, 49, pp. 7552–7563.

[5] N. A. Shekhovtsov, K. A. Vinogradova, E. B. Nikolaenkova, V. P. Krivopalov, M. B. Bushuev, Dual emission of 2-amino-4-methylpyrimidine: a theoretical study // Journal of Structural Chemistry, 2020, 61, 10, P. 1521-1529.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Квантовохимические расчеты исследуемых соединений направлены на выявление связи между их физико-химическими свойствами и структурой на молекулярном уровне, а также на установление механизмов поглощения, возбуждения, эмиссии и фотопереноса протона

Большая часть квантовохимических расчётов проводилась в рамках стационарной теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) и нестационарной теории функционала плотности (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT). Эти методы хорошо зарекомендовали себя в научном сообществе за счёт малых затрат компьютерных ресурсов при достаточно высокой точности расчётов. Эффекты окружения молекул учитывались для соответствующей среды. Модель поляризуемого континуума (Polarizable Continuum Model, PCM) применялась для учета электростатических вкладов в растворе. Комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics, QM/MM) использовался для моделирования свойств соединений в твёрдом состоянии. В случае участия триплетных состояний в механизмах эмиссии и поглощения, энергии триплетных уровней учитывались методом Тамма-Данкова (TDA-DFT), а активационные барьеры для электронных переходов между состояниями с разной мультиплетностью – по теории Маркуса. Расчёт матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и факторов Хуанга-Риса для молекул комплексов позволили определить оптимальные пути интеркомбинационной конверсии. Для ESIPT-активных соединений были построены кривые зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний от расстояния O-H во внутримолекулярной водородной связи O-H...N, определена энергия активации реакции фотопереноса протона.

С целью независимого подтверждения результатов расчётов методами DFT и TDDFT, были проведены дополнительные вычисления многоконфигурационными методами, а именно методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF). Для учёта динамической электронной корреляции использовались так называемые пост-CASSCF методы, основанные на многоконфигурационной теории возмущений второго порядка: NEVPT2 (N-Electron Valence state Perturbation Theory) и CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory).

5.4. Полученные результаты

Подробное описание полученных результатов представлено в соответствующих статьях (см. перечень публикаций), далее представлены некоторые результаты работы в гораздо более кратком виде.

Методами квантовой химии исследованы механизмы фотофизических процессов в серии ESIPT-активных органических соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола L^1 , L^2 , L^{Py} , а также ESIPT-активных координационных соединений $[ZnL^1X_2]$, $[ZnL^2X_2]$ и $[ZnL^{Py}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$, рис. 1). Люминесценция свободных лигандов не может быть интерпретирована в соответствии с правилом Каши, так как рассчитанная длина волны перехода $S_1^T \rightarrow S_0$ (>900 нм) находится за пределами наблюдаемой полосы эмиссии (450 – 650 нм). Установлено, что лиганды проявляют эмиссию с

нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики - правила Каши - из состояния S_2 благодаря большому энергетическому зазору S_2-S_1 . Малый квантовый выход эмиссии лигандов ($< 0.1\%$) обусловлен эффективной безызлучательной деактивацией состояния S_1 через коническое пересечение S_0/S_1 . В отличие от лигандов, комплексы цинка(II) флуоресцируют по правилу Каши, то есть из возбуждённого состояния S_1 , согласно сравнительному анализу экспериментальных и расчётных данных. Фотоперенос протона во всех соединениях проходит либо безбарьерно, либо с очень малым энергетическим барьером. Механизм эмиссии во всех случаях – внутрелигандный перенос заряда с протоноакцепторного пиридинового цикла на протонодонорный имидазольный цикл.

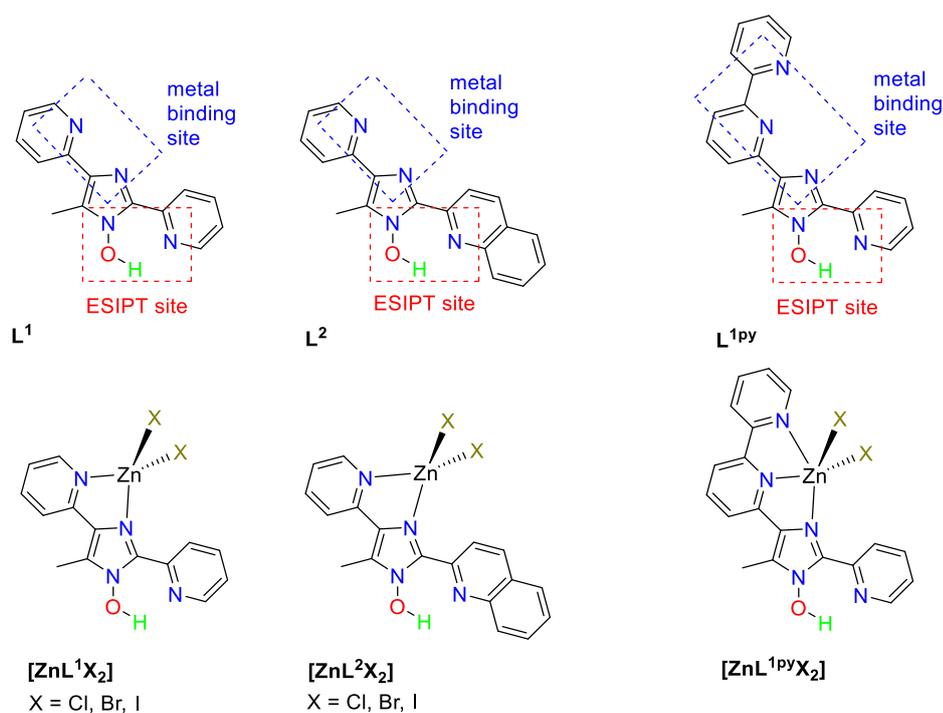


Рис. 1. Структурные формулы ES IPT-активных органических и координационных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола.

Для выяснения причин того, почему при переходе от $L^1/[ZnL^1Cl_2]$ к $L^2/[ZnL^2Cl_2]$ полосы в спектре люминесценции значительно смещаются в красную область, в то время как при переходе от $L^1/[ZnL^1Cl_2]$ к $L^{1py}/[ZnL^{1py}Cl_2]$ спектр эмиссии практически не меняется, были проведены квантовохимические расчёты. Обнаружено, что энергия эмиссии зависит от величины атомных зарядов на протоне и протоноакцепторном атоме азота: чем выше модуль произведения зарядов на этих атомах, тем стабильнее таутомерная форма рассматриваемого соединения. В свою очередь, стабилизация таутомерной формы приводит к смещению полосы эмиссии в область низких энергий (рис. 2). В данной серии соединений модификация именно протоноакцепторной части молекулы значительно влияет на величину зарядов на атомах N и H и, следовательно, на положение полосы эмиссии и цвет эмиссии. Напротив, модификация протонодонорной части молекулы почти не влияет на атомные заряды и не приводит к смещению полосы люминесценции. Установленная зависимость «положение полосы эмиссии – заряды на атомах N и H» в перспективе позволит предсказывать положение максимума полосы эмиссии модельного люминофора, планируемого к синтезу, путём простого вычисления зарядов на его атомах.

Исследованы люминесцентные свойства производных 4-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола $L^{OH,OH}$ и $L^{H,OH}$ (рис. 3). Соединение $L^{OH,OH}$ интересно тем, что является редким примером

ESIPT-активного люминофора, содержащего два ESIPT-сайта. Хотя структуры $L^{H,OH}$ и $L^{OH,OH}$ отличаются лишь одной OH-группой в имидазольном цикле, фотолюминесцентные свойства этих двух соединений имеют заметные различия. В твёрдом состоянии соединение $L^{H,OH}$ с одним ESIPT-сайтом проявляет зелёную эмиссию, а соединение $L^{OH,OH}$ с двумя ESIPT-сайтами люминесцирует в оранжевой области спектра. Согласно расчётам, люминесценция двух исследуемых производных 4-(2-гидроксифенил)-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазол характеризуется общим механизмом излучательной релаксации – фосфоресценцией $T_1 \rightarrow S_0$ исходных форм (N - $L^{H,OH}$ и N,N - $L^{OH,OH}$), не связанных с фотопереносом протона (рис. 4). Наличие дополнительного ESIPT-сайта у $L^{OH,OH}$ приводит к появлению второго канала излучательной релаксации – флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ формы T,N - $L^{OH,OH}$.

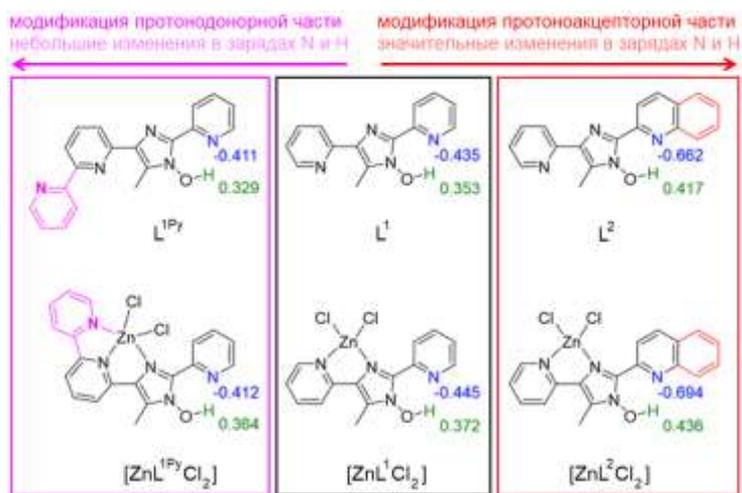


Рис. 2. Заряды на атомах N и H в серии соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола.

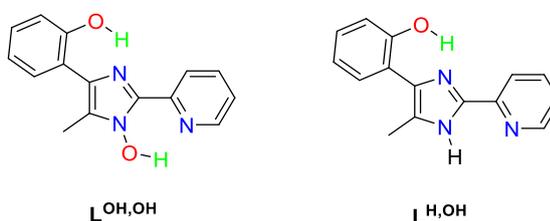


Рис. 3. Структурные формулы $L^{OH,OH}$ и $L^{H,OH}$.

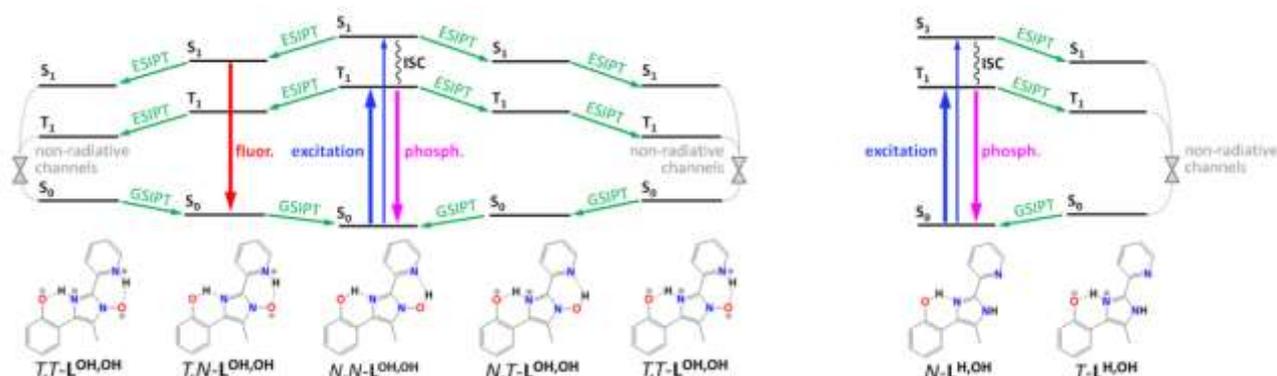


Рис. 4. Упрощённые схемы фотофизических и фотохимических процессов для $L^{H,OH}$ (справа) и $L^{OH,OH}$ (слева).

Моделирование ряда молекул комплексов цинка(II) с ESIPT-лигандами на основе пиримидина и имидазола, содержащих два типа сайтов (ESIPT-активный *O,N*-сайт и дополнительный *N,N*-сайт), показало, что наиболее предпочтительный сайт координации катионов Zn^{2+} (по *O,N*-сайту либо по *N,N*-сайту) значительно зависит от лигандного остова. Так, в случае с лигандами на основе пиримидина, в которых гидроксифенильный заместитель выступает в качестве донора протона, *N,N*-форма комплекса во всех случаях значительно стабильнее *O,N*-формы (на 17-24 ккал/моль), а модификация остова или введение заместителей разной природы слабо влияет на разность энергии между двумя формами. Напротив, при переходе к ESIPT-лигандам, в которых гидроксимидазольный заместитель является донором протона, энергии *N,N*- и *O,N*-форм близки друг к другу, поэтому путём введения разных заместителей можно сделать наиболее термодинамически стабильной либо *N,N*-форму, либо *O,N*-форму.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование кластера позволило интерпретировать экспериментальные фотофизические данные и предложить наиболее вероятные механизмы для наблюдаемых фотофизических процессов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, A. A. Ryadun, S. N. Vorobyeva, V. P. Krivopalov and M. B. Bushuev. Dual emission of ESIPT-capable 2-(2-hydroxyphenyl)-4-(1H-pyrazol-1-yl)pyrimidines: interplay of fluorescence and phosphorescence, **New Journal of Chemistry**, **2023**, 47, 6361–6377; DOI: 10.1039/D3NJ00570D
2. T. E. Kokina, N. A. Shekhovtsov, E. S. Vasilyev, L. A. Glinskaya, A. V. Mikheilis, V. F. Plyusnin, A. V. Tkachev and M. B. Bushuev. Efficient emission of Zn(II) and Cd(II) complexes with nopinane-annelated 4,5-diazafuorene and 4,5-diazafluoren-9-one ligands: how slight structural modification alters fluorescence mechanism, **Dalton Transactions**, **2023**, 52, 7429–7446; DOI: 10.1039/D3DT00904A
3. N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, S. N. Vorobyova, V. F. Plyusnin, K. A. Vinogradova, T. S. Sukhikh, A. Ya. Tikhonov and M. B. Bushuev. Luminescence of ESIPT-capable zinc(II) complexes with a 1-hydroxy-1*H*-imidazole-based ligand: exploring the impact of substitution in the proton-donating moiety, **Dalton Transactions**, **2023**, 52, 8114–8134; DOI: 10.1039/D3DT01190A
4. N. A. Shekhovtsov, S. Vorob'eva, E. B. Nikolaenkova, A. A. Ryadun, V. P. Krivopalov, C. Gourlaouen and M. B. Bushuev. Complexes on the Base of a Proton Transfer Capable Pyrimidine Derivative: How Protonation and Deprotonation Switch Emission Mechanisms, **Inorganic Chemistry**, **2023**, 62, 41, 16734–16751; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02036
5. S. N. Vorobyeva, S. A. Bautina, N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, T. S. Sukhikh, Y. A. Golubeva, L. S. Klyushova, V. P. Krivopalov, M. I. Rakhmanova, C. Gourlaouen and M. B. Bushuev, $N^N\wedge C$ -Cyclometalated rhodium(III) complexes with isomeric pyrimidine-based ligands: unveiling the impact of isomerism on structural motifs, luminescence and cytotoxicity, **Dalton Transactions**, **2024**, 53, 8398–8416; DOI: 10.1039/D4DT00824C
6. T. E. Kokina, A. M. Agafontsev, N. A. Shekhovtsov, L. A. Glinskaya, K. D. Sizintseva, M. I. Rakhmanova, Y. A. Golubeva, L. S. Klyushova, A. V. Tkachev and M. B. Bushuev, Copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes

with the O-picolyl ether of chiral α -aminoxime of natural (+)-limonene: synthesis, structures, luminescence and cytotoxicity, **Inorganic Chemistry Communications**, **2024**, 170, 2, 113381; DOI: 10.1016/j.inoche.2024.113381

7. T. E. Kokina, N. A. Shekhovtsov, A. V. Tkachev, A. M. Agafontsev, C. Gourlaouen and M. B. Bushuev, Palladium-Catalyzed C(sp³)-H Activation in A Monoterpene-Based Compound Under Mild Conditions: A Combined Experimental and Theoretical Mechanistic Study, **ChemPlusChem**, **2024**, e202400509; DOI: 10.1002/cplu.202400509
8. N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, S. Vorobyeva, A. A. Ryadun and M. B. Bushuev, Coordination-driven molecular switch on the base of an ESIPt-capable pyrimidine ligand: Synthesis, fine-tuning of emission by the halide anion and theoretical studies, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **2025**, 459, 116091; DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.116091
9. S. V. Skvortsova, N. A. Shekhovtsov, M. I. Rakhmanova, D. G. Samsonenko, E. B. Nikolaenkova and M. B. Bushuev, Copper(I) complexes with a 4-(1H-pyrazol-1-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidine ligand: Synthesis, structures and theoretical insights into the tuning of emission properties, **Inorganic Chemistry Communications**, **2025**, 174, 114048; DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114048