

Аннотация:

Работа посвящена комбинированному теоретическому и экспериментальному исследованию фотолюминесценции органического флуорофора 2-амино-4-метил-6-фенилпиримидина. Люминесценция полученного соединения зависит от агрегатного состояния. В растворе ацетонитрила L демонстрирует флуоресценцию с максимумом при 375 нм. Согласно расчётам, эта полоса связана с переходами $\pi^*-\pi$ и $\pi^*-\pi$. В твёрдом состоянии эмиссия L также зависит от энергии возбуждающего света. Возбуждение длинами волн 280–360 нм ведёт к полосе эмиссии с максимумом при 375 нм, которая наблюдалась в растворе, и плечом низкоэнергетической полосы при ~450 нм. Люминесценция при 450 нм обусловлена флуоресценцией ассоциата (L)₂-имино. Расчётные длины волн флуоресценции хорошо совпадают с экспериментальными величинами. Необычная люминесценция исследуемого соединения делает его перспективным для создания «умных» материалов – соединений, у которых физические или физико-химические свойства изменяются под влиянием внешних воздействий.

Тема работы:

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

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.

Шеховцов Никита Александрович, студент Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, 5 курс, группа 16402с. Обучение заканчивается 31 августа 2021. Планируется поступление в очную аспирантуру ИНХ СО РАН (научный руководитель д.х.н. М. Б. Бушуев). Участник коллектива. Адрес электронной почты: shna1998@mail.ru.

Научное содержание работы

Постановка задачи:

Основная цель работы - установление механизмов люминесценции и путей релаксации возбуждённых состояний молекул - производных пиримидина и имидазола, а также комплексов переходных металлов на их основе. В рамках работы для расчёта электронных свойств основного и возбуждённых состояний будут использоваться подходы, основанные на теории функционала плотности (DFT). Для оптимизации геометрий основного (S_0) и первого возбуждённого триплетного состояний (T_1) планируется использовать стационарную неограниченную теорию функционала плотности (unrestricted DFT, UDFТ); оптимизация геометрий вышележащих синглетных и триплетных состояний будет проведена по нестационарной теории функционала плотности (time-dependent DFT, TDDFT). Для малых молекул (не более 30 атомов) в качестве сравнения планируется провести квантово-химические расчёты по методам, целиком основанным на уравнениях

квантовой механики (из первых принципов, *ab initio*), к которым относятся, например, метод Хартри-Фока с различными уточнениями, метод сопряжённых кластеров, метод конфигурационного взаимодействия. Поскольку эффекты среды (растворитель, упаковка) по-разному влияют на энергию и природу возбуждённых состояний, будет производиться учёт этих эффектов методами COSMO, PCM, (LR)PCM и (SS)PCM. Для моделирования кристаллической фазы, а также в тех случаях, когда указанные подходы недостаточно точны, учёт эффектов среды планируется проводить посредством квантово-механических/молекулярно-механических подходов (QM/MM). Все описанные расчёты планируется проводить в программных пакетах Gaussian, GAMESS и Molpro. Полученные расчётные данные будут сопоставлены с экспериментальными и литературными данными.

Современное состояние проблемы:

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 относятся, 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 квантовохимического 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]. В работе [3] описывается двойная люминесценция комплексов цинка(II) и кадмия(II), связанная с переходами S_1-S_0 и T_1-S_0 . В работе [4] квантовохимические 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] 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.

Научная новизна, практическая значимость работы:

В результате исследования мы планируем получить теоретические модели фотофизических процессов, наблюдаемых в органических флуорофорах и комплексах переходных металлов на их основе. Подобные модели в настоящее время практически неизвестны для соединений, демонстрирующих «аномальные» фотофизические свойства. Практическое применение запланированных результатов связано с возможным созданием принципиально новых люминесцирующих материалов для оптоэлектроники. Второе направление возможного применения результатов проекта связано с образовательной сферой. Полученные результаты теоретического исследования механизмов релаксации возбуждённых состояний, ответственных за эмиссию, чувствительную к внешним воздействиям, можно использовать в образовательном процессе на старших курсах университетов.

Полученные результаты:

Проведено комбинированное квантовохимическое и экспериментальное исследование люминесценции органического флуорофора – 2-амино-4-метил-6-фенилпиримидина (L). В растворе ацетонитрила L демонстрирует флуоресценцию ($\tau = 0.2$ нс) с максимумом при 375 нм. В твёрдом состоянии при $T = 300$ К фотолюминесценция соединения L зависит от энергии возбуждающего света. Возбуждение длинами волн 280–360 нм ведёт к полосе эмиссии с максимумом при 375 нм и плечом низкоэнергетической полосы при ~450 нм. Полоса эмиссии с максимумом при 450 нм может быть селективно получена при возбуждении 380 нм. Наносекундные времена жизни обеих полос эмиссии свидетельствуют о синглет-синглетной природе переходов из возбуждённого состояния в основное. Цвет фотолюминесценции L при $\lambda_{\text{возб.}} = 280\text{--}380$ нм – синий. По данным расчётов, полоса флуоресценции при 375 нм связана с переходами $\pi^*\text{--}\pi$ и $\pi^*\text{--}n$ в молекуле L¹. Энергия перехода $S_1\text{--}S_0$ эквивалентна 360 нм, что всего на 15 нм меньше экспериментального максимума данной полосы. Поскольку в твёрдом состоянии молекулы L образуют ассоциаты (L)_n с межмолекулярными водородными связями N–H...N, то, согласно литературным данным, при возбуждении светом возможен фотоперенос протона от атомов азота аминогрупп одной молекулы L к атомам азота пиримидинового цикла соседней молекулы L. При одновременном фотопереносе двух протонов между двумя соседними молекулами L образуется ассоциат (L)₂-имино. Вероятно, эмиссия при 450 нм в твёрдом состоянии обусловлена флуоресценцией ассоциата (L)₂-имино. Согласно расчётам, переход $S_1\text{--}S_0$ ассоциата (L)₂-имино расположен при 439 нм, что хорошо согласуется с максимумом полосы (450 нм). В разбавленных растворах ($c \sim 10^{-5}$ М) молекулы L расположены на значительном расстоянии друг от друга, поэтому при возбуждении светом ассоциаты (L)₂-имино образовываться не могут, и наблюдается только полоса эмиссии молекулы L с максимумом при 375 нм.

Спектр поглощения L в ацетонитриле содержит две интенсивные полосы при 240 и 310 нм. Спектр диффузного отражения отличается от спектра поглощения в ацетонитриле: максимумы полос симбатно смещены в длинноволновую область, появляется плечо в области 360–400 нм. Спектр поглощения L в ацетонитриле хорошо согласуется с

расчётным спектром поглощения молекулы L, в то время как спектр диффузного отражения L хорошо коррелирует с расчётным спектром поглощения димера (L)₂. Таким образом, расчёты спектров поглощения подтвердили, что причиной смещения спектра диффузного отражения в низкоэнергетическую область относительно спектра поглощения в MeCN является ассоциация молекул L¹ в твёрдом состоянии за счёт водородных связей N–H⋯N.

Иллюстрации, визуализация результатов:

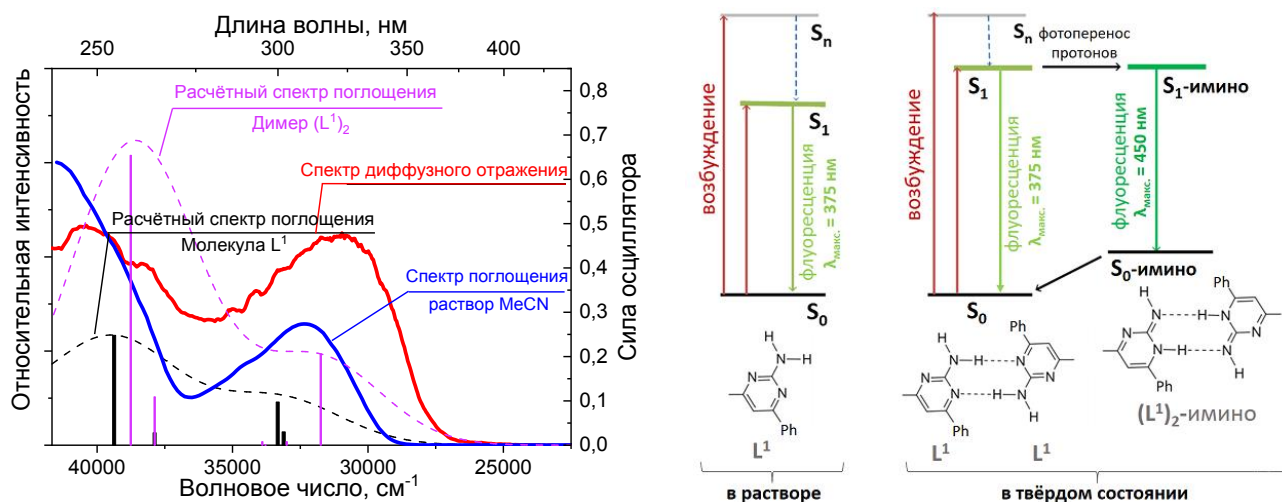


Рис. 1. Расчётные и экспериментальные спектры поглощения L (слева); механизм люминесценции соединения L (справа)

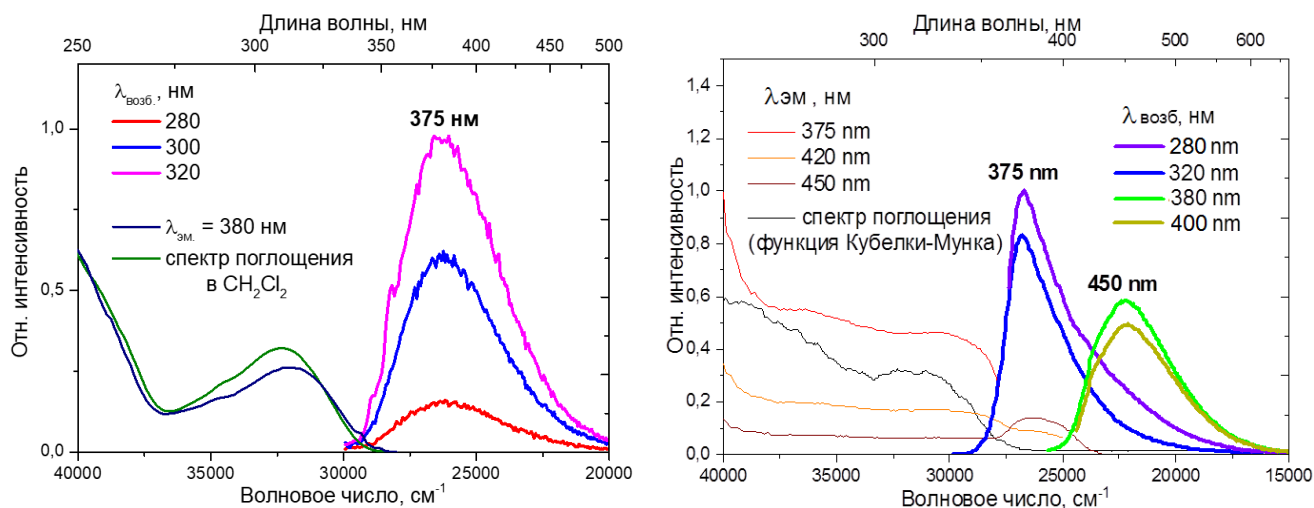


Рис. 2. Спектры поглощения, возбуждения и эмиссии L в растворе MeCN (слева) в твёрдом состоянии (справа) при T = 300 K

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Благодаря расчётам в программе Gaussian16, оптимизированы геометрии основного и возбуждённых состояний молекулы L и её димерного ассоциата L₂, получены энергии электронных переходов, вычислены молекулярные орбитали. Это позволило установить механизмы люминесценции соединения L, реализующиеся в растворе и в твёрдом состоянии.