

## **Тема работы.**

Исследование фотофизических свойств фосфиноаминов и их комплексов с переходными металлами.

## **Аннотация.**

Для координационных соединения иттрия с фосфиноамидными лигандами и литиевых солей изучались электронные спектры, которые показали сильные отличия в электронных переходах для комплексов и солей разного строения. В комплексах, в которых лиганд претерпевает перегруппировку с миграцией протона с атома азота на атом фосфора наблюдается гипсохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению с комплексами, в которых на атомах фосфора отсутствует водород. Для объяснения таких различий проведены квантово-химические расчеты спектров поглощения методами TD-DFT. Также с использованием спектрофотометрии и расчетов методом TD-DFT показано, что литиевая соль при растворении в ТГФ претерпевает перегруппировку с миграцией протона с фосфора на азот.

## **Состав коллектива:**

Хисамов Радмир Мухаметович, младший научный сотрудник ИНХ СО РАН, аспирант ИНХ СО РАН (2019 – 2023 гг).

## **Научное содержание работы:**

### **1. Постановка задачи.**

Необходимо исследовать фотофизические свойства фосфиноаминов разного строения с различными заместителями с помощью метода TD-DFT. Используя различные методы учета окружения выявить влияние растворителя, кристаллической упаковки на спектры поглощения UV-Vis и фотолюминесценции.

### **2. Современное состояние проблемы (на момент начала работы).**

Фосфиноамины - класс органических соединений, содержащих в своей структуре одновременно атомы фосфора и азота. Благодаря наличию двух донорных центров, они играют важную роль в координационной химии в качестве лигандов, могут выступать в качестве полидентатных и мостиковых лигандов. Свойства таких соединений сложным образом зависят от природы заместителей, типа координации, кристаллической упаковки и растворителей. В зависимости от заместителей и природы металла такие координационные соединения могут выступать в качестве люминесцентных красителей, полупроводников, магнетиков и носителей заряда в органических батареях.

Ранее было опубликовано несколько работ по исследованию фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их координационных соединений с некоторыми d-металлами [1,2]. Для них изучены фотофизические свойства с использованием как экспериментальных, так и теоретических методов. Для объяснения фотофизических свойств таких соединений активно применяются квантово-химический метод TD-DFT [3]. Координационная химия фосфиноаминов в основном ограничена d-металлами, примеров координационных соединений редкоземельных металлов в литературе представлено мало. В данной работе развивается координационная химия иттрия и изучаются фотофизические свойства его комплексов.

1. Sukhikh, T.S., Khisamov, R.M., Bashirov, D.A., Komarov, V.Y., Molokeyev, M.S., Ryadun, A.A., Benassi, E. and Konchenko, S.N., 2020. Tuning of the coordination and emission

properties of 4-amino-2, 1, 3-benzothiadiazole by introduction of diphenylphosphine group. *Crystal Growth & Design*, 20(9), pp.5796-5807.

2. Khisamov, R.M., Ryadun, A.A., Sukhikh, T.S. and Konchenko, S.N., 2021. Excitation wavelength-dependent room-temperature phosphorescence: unusual properties of novel phosphinoamines. *Molecular Systems Design & Engineering*, 6(12), pp.1056-1065.

3. Toigo, J., Farias, G., Salla, C.A., Duarte, L.G.T.A., Bortoluzzi, A.J., Zambon Atvars, T.D., de Souza, B. and Bechtold, I.H., 2021. Speeding-up Thermally Activated Delayed Fluorescence in Cu (I) Complexes Using Aminophosphine Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(31), pp.3177-3184.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Задачей данной работы является изучение фотофизических свойств комплексов металлов с фосфиноамидными лигандами PhP(Nbtd)<sub>2</sub> метода TD-DFT. Решение поставленной задачи проводилось в несколько этапов. Сначала из экспериментальных кристаллографических данных выбиралась значимая для изучения часть молекулы, затем проводилась оптимизация геометрии методом DFT с использованием гибридного функционала PBE0 и базисного набора def2-TZVPD. Для оптимизированной геометрии рассчитывались энергии электронных переходов методом TD-DFT с теми же базисными наборами и функционалами.

Все расчеты проводились с использованием программы Orca (v. 5.0.3), с использованием имплементированных в ней алгоритмов. Оптимизация геометрии проводилась для молекул в газе без учета растворителя и без дополнительных ограничений на геометрию. Для ускорения расчетов использовался алгоритм RIJCOSX с вспомогательными базисными наборами def2/J и def2-TZVPD/C. Для визуализации результатов расчетов использовалась программа ChemCraft.

### 4. Полученные результаты.

Было обнаружено, что фосфиноамин PhP(NH-btd)<sub>2</sub> (где btd - 2,1,3-бензотиадиазол с заместителем в 4 положении) в реакции с амидами лития и иттрия (III) может как полностью депротонироваться с образованием дианиона {PhP(N-btd)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>, так и претерпевать перегруппировку с миграцией протона с азота на фосфор и образованием моноанионного лиганда {PhP(H)(N-btd)<sub>2</sub>}<sup>-</sup>. Для комплексов и солей, содержащих разные формы лиганда, значительно отличаются спектры поглощения UV-Vis (рис. 1). Подобное различие было объяснено с использованием метода TD-DFT. Расчеты показывают, что в комплексах с дианионным лигандом длинноволновая полоса соответствует переносу заряда с атома фосфора на группы btd (рис. 2a). В комплексе, содержащем одновременно и дианионный и моноанионный лиганды граничные орбитали также преимущественно локализованы на дианионном лиганде (рис. 2b).

Также было обнаружено, что литиевая соль, содержащая моноанионный лиганд {PhP(H)(Nbtd)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> (соединение **2**) при растворении в ТГФ значительно меняет свой цвет с оранжевого на синий, а рассчитанные с помощью TD-DFT спектры для экспериментально структуры не согласуются со спектрами раствора в ТГФ, экспериментальные спектры сдвинуты bathochromно относительно теоретических. Для объяснения такого различия были проведены расчеты для модельной структуры, в которой протон обратно мигрировал на атом азота [Li{THF}<sub>2</sub>{PhP(NHbtd)(Nbtd)}]. Спектры, рассчитанные для [Li{THF}<sub>2</sub>{PhP(NHbtd)(Nbtd)}] (рис. 1, на картинке приведены в виде столбцов красного цвета) согласуются с экспериментальными

спектрами раствора в ТГФ. Таким образом, при растворении соли  $[\text{Li}\{\text{PhP}(\text{H})(\text{NbtD})_2\}]_2$  в ТГФ происходит обратная перегруппировка с миграцией протона обратно на азот аминогруппы.

### 5. Иллюстрации, визуализация результатов (опционально).

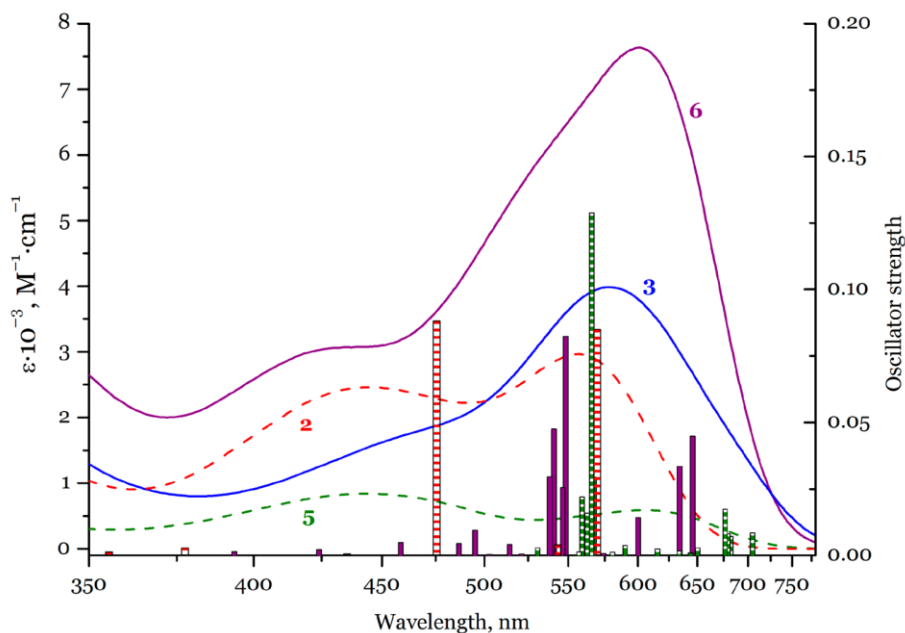


Рис. 1. Экспериментальные электронные спектры для **2** (красная пунктирная линия), **3** (синяя сплошная линия), **5** (зеленая пунктирная линия) и **6** (фиолетовая пунктирная линия) в растворах ТГФ (са. · 10<sup>-4</sup> М). Вычисленные электронные переходы изображены в виде вертикальных столбцов (уровень теории - TD-PBE0/def2-TZVPD).

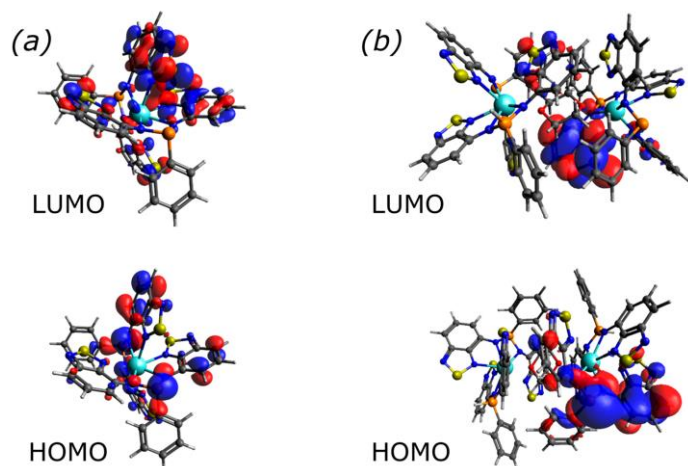


Рис. 2. Граничные орбитали для комплексов (a)  $[\text{YL}_2]^-$  и (b)  $[\{\text{YL}(\text{HL})\}_2(\text{dioxane})]$  (рассчитаны с использованием метода TD-PBE0/def2-TZVPD, изоповерхность 0.03 а.е.).

### Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Расчеты для молекулярных систем с большим количеством тяжелых атомов требуют большое количество процессорного времени, так и большого количества RAM. На персональном компьютере проводить расчеты для таких систем за приемлемое время затруднительно. Ресурсы кластера помогают выполнить расчеты в приемлемое время.

### Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Khisamov, R.M.; Sukhikh, T.S.; Konchenko, S.N.; Pushkarevsky, N.A. Yttrium and Lithium Complexes with Diamidophosphane Ligand Bearing 2,1,3-Benzothiazolyl Substituent: Polydentate Complexation and Reversible NH–PH Tautomery. *Inorganics* **2022**, *10*, 263. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120263>. IF = 2.9