

# Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Цель работы - установление механизмов люминесценции и путей релаксации возбуждённых состояний молекул - производных пиримидина и имидазола, а также комплексов 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). Механизм фотопереноса протона и пути релаксации возбуждённых состояний установлены для молекул на основе 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина. По данным квантовохимических расчётов, эти соединения флуоресцируют и фосфоресцируют с нарушением правила Каши из второго возбуждённого синглетного и триплетного состояний. Пересечение потенциальных кривых состояний  $S_2$  и  $T_2$  ведёт к их эффективному спин-орбитальному взаимодействию и открывает возможности для термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ). Полученные расчётные данные хорошо сходятся с экспериментальными и литературными данными.

## 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@ngs.nsu.ru](mailto:m.bushuev@ngs.nsu.ru).

## 4. Научное содержание работы

### 4.1. 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, UDFT); 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.

#### 4.2. 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 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 расчеты 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.

#### **4.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.**

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.

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, UDFT); оптимизация геометрий вышележащих синглетных и триплетных состояний будет проведена по нестационарной теории функционала плотности (time-dependent DFT, TDDFT). Метод TDDFT успешно зарекомендовал себя при вычислении электронных свойств комплексов переходных металлов, эмиссия которых происходит за счёт внутрелигандных переходов и переносов заряда лиганд–лиганд. Для каждого исследуемого соединения по методу TDDFT будут вычислены спектры поглощения и эмиссии, энергии возбуждённых состояний, распределение электронной плотности в молекуле, энергетический зазор между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). Помимо этого, будут построены поверхности потенциальной энергии возбуждённых состояний и на основании полученных результатов произведена оценка термодинамической и кинетической вероятности фотореакций. Если люминесценция комплекса обусловлена переносом заряда металл–лиганд или лиганд–металл, TDDFT является недостаточно точным подходом, и будут использоваться альтернативные методы: 1) комбинированный метод самосогласованного поля и DFT ( $\Delta$ SCF-DFT); 2) метод ADC(2), имеющий хорошую точность для расчёта возбуждённых состояний флуорофоров. Данные методы сопоставимы по вычислительным затратам с TDDFT и могут применяться для расчётов молекул большого размера (до 150 атомов). Для вычислений по методам, основанным на DFT, будут использованы гибридные функционалы B3LYP и PBE0, включающие 20% и 25% Хартри-Фоковского обмена, соответственно. 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. Данные методы традиционно считаются наиболее точными методами расчёта электронных свойств веществ, однако требуют на порядок больших вычислительных затрат, с чем связано указанное ограничение по числу атомов. В случае, когда

энергии первого возбуждённого синглетного ( $S_1$ ) и первого возбуждённого триплетного ( $T_1$ ) состояний близки (отличаются не более чем на  $1000\text{ см}^{-1}$ ), исследуемые соединения могут демонстрировать термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF). Расчёт матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и факторов Хуанга-Риса позволит определить оптимальные пути интеркомбинационной конверсии (переходов между состояниями различной мультиплетности). 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 будут проведены в программном пакете Gaussian 16.

#### 4.4. Полученные результаты

Механизм фотопереноса протона и пути релаксации возбуждённых состояний установлены для комплекса  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$  с лигандом  $\text{HL}^{\text{pym}}$  на основе 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина (Рис. 1). Данные соединения синтезированы и охарактеризованы в нашей группе в 2018 г. [2]. Уникальное сочетание трёх механизмов излучательной релаксации (флуоресценция, фосфоресценция и ТАЗФ), вклад которых регулируется длиной волны возбуждающего света, делает их подходящей платформой для проверки созданных вычислительных протоколов.

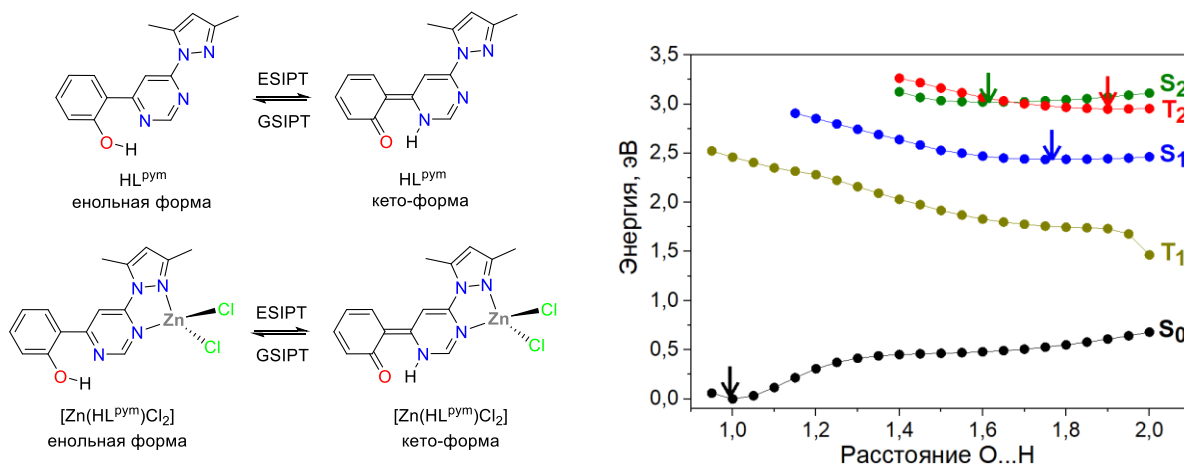


Рис. 1. Слева: фотоперенос протона в  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$  и  $\text{HL}^{\text{pym}}$ . Справа: потенциальные кривые основного и возбуждённых состояний  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$ . Стрелками показаны глобальные энергетические минимумы этих кривых.

По данным квантовохимических расчётов, комплекс  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$  флуоресцирует с нарушением правила Каши из второго возбуждённого синглетного состояния,  $S_2 \rightarrow S_0$  (Рис. 2). Данный вывод установлен на основании следующих фактов: (i) расчётная длина волны флуоресценции в соответствии с правилом Каши ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) значительно сдвинута в красную область по сравнению с экспериментальными данными, в то время как расчётная длина волны эмиссии  $S_2 \rightarrow S_0$  отлично согласуется с экспериментом; (ii) сила осциллятора для перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  (0.0068) очень мала и на два порядка меньше силы осциллятора для перехода  $S_2 \rightarrow S_0$  (0.1329); (iii) большой энергетический зазор  $S_2 - S_1$  (0.6 эВ, Рис. 1) способствует уменьшению скорости внутренней конверсии  $S_2 \rightarrow S_1$ , что приводит к тому, что часть молекул, возбуждённая в состояние  $S_2$ , не релаксирует в  $S_1$ , а излучает непосредственно из  $S_2$ ; (iv) молекулы, возбуждённые в состоянии  $S_1$ ,

не флуоресцирует с этого состояния, а переходят в  $S_0$  через энергетически достижимое коническое пересечение  $S_0/S_1$  (Рис. 2).

Более того, комплекс  $[ZnHL^{pym}Cl_2]$  также фосфоресцирует с нарушением правила Каши из второго возбуждённого триплетного состояния,  $T_2 \rightarrow S_0$ , по тем же причинам. Пересечение потенциальных кривых состояний  $S_2$  и  $T_2$  (Рис. 1) ведёт к их эффективному спин-орбитальному взаимодействию и открывает возможности для замедленной флуоресценции (ТАЗФ):  $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ . По нашим данным, комплекс  $[ZnHL^{pym}Cl_2]$  является первым соединением, в котором ТАЗФ протекает с участием высоколежащих возбуждённых состояний  $S_2$  и  $T_2$ . Поскольку столь нетривиальная интерпретация люминесцентных свойств комплекса в принципе может быть связана с неверным выбором расчётно-теоретической модели, то все вычисления для этого комплекса проведены не только по теории функционала плотности (DFT), но и по теории самосогласованного поля в ограниченном активном пространстве (CASSCF и NEVPT2). Расчёты последними методами подтвердили все выводы, установленные методом DFT. Именно нарушение правила Каши приводит к большой зависимости экспериментального квантового выхода эмиссии от длины волны возбуждающего света (0.02% при  $\lambda_{возб} = 380$  нм, 7.1% при  $\lambda_{возб} = 480$  нм).

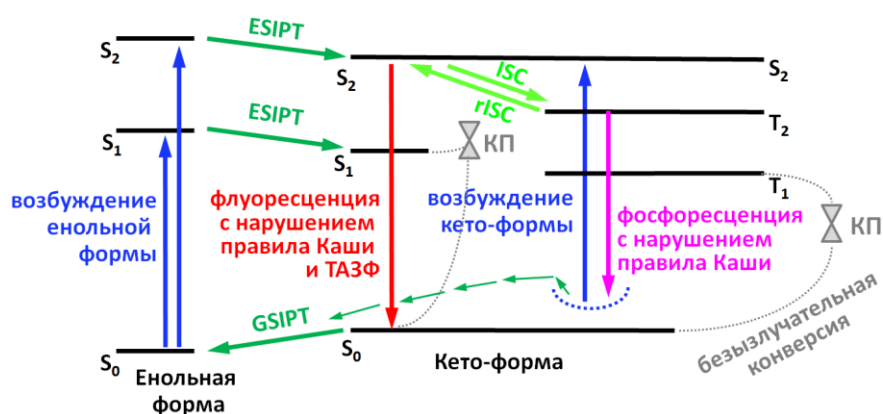


Рис. 2. Упрощённая схема фотофизических и фотохимических процессов для комплекса  $[ZnHL^{pym}Cl_2]$ . КП – коническое пересечение, ISC – интеркомбинационная конверсия, rISC – обратная интеркомбинационная конверсия.

В отличие от классических ESIP-флуорофоров, помимо глобального энергетического минимума основного состояния в енольной форме,  $[ZnHL^{pym}Cl_2]$  имеет локальный минимум в кето-форме, в который молекула комплекса попадает после фосфоресценции  $T_2 \rightarrow S_0$  (Рис. 3). Возбуждение молекулы из минимума кето-формы сдвинуто в красную область по отношению к возбуждению из минимума енольной формы и приводит к аномально малому стоксову сдвигу эмиссии (90 нм) по сравнению с классическими ESIP-флуорофорами. Наличие двух минимумов в состоянии  $S_0$  также способствует появлению зависимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света. При возбуждении высокими энергиями ( $\lambda_{возб} = 380$  нм) заселяются высоколежащие синглетные состояния енольной формы, которые далее переходят в триплетные состояния за счёт хорошего спин-орбитального взаимодействия, что приводит к наблюдению фосфоресценции  $T_2 \rightarrow S_0$  и ТАЗФ  $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ . Напротив, при возбуждении низкими энергиями ( $\lambda_{возб} = 480$  нм) происходит прямое заселение состояния  $S_2$  кето-формы, и наблюдается флуоресценция  $S_2 \rightarrow S_0$ .

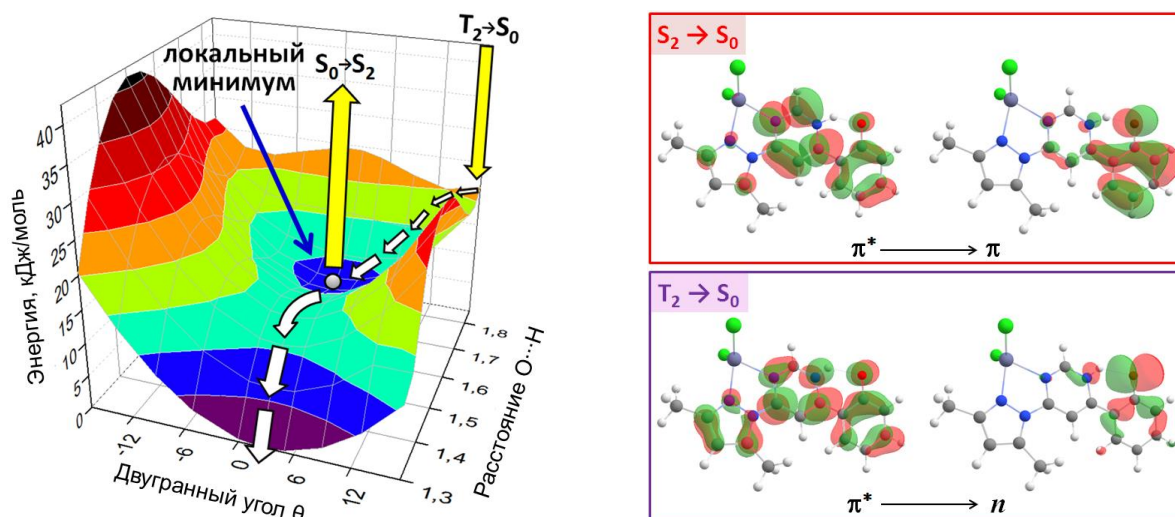


Рис. 3. Слева: потенциальная поверхность основного состояния комплекса  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$  в кето-форме. Справа: молекулярные орбитали, показывающие природу переходов  $S_2 \rightarrow S_0$  и  $T_2 \rightarrow S_0$ .

Так как процессы, связанные с возбуждением и испусканием, имеют внутрелигандный характер (Рис. 3), механизмы фотофизических процессов, установленные для  $[\text{ZnHL}^{\text{pym}}\text{Cl}_2]$ , оказались аналогичными для лиганда  $\text{HL}^{\text{pym}}$ . Однако, в отличие от комплекса, лиганд имеет лишь один энергетический минимум в основном состоянии (в енольной форме) и, следовательно, характеризуется классическим стоковым сдвигом (165 нм) и отсутствием зависимости спектра эмиссии от энергии возбуждения.

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

Использование кластера позволило интерпретировать экспериментальные фотофизические данные (спектры поглощения, возбуждения и эмиссии) и предложить наиболее вероятные механизмы для наблюдаемых процессов.

## 6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

[1] N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, A. S. Berezin, V. F. Plyusnin, K. A. Vinogradova, D. Y. Naumov, N. V. Pervukhina, A. Y. Tikhonov and M. B. Bushuev. A 1-Hydroxy-1H-imidazole ESIPT Emitter Demonstrating anti-Kasha Fluorescence and Direct Excitation of a Tautomeric Form // **ChemPlusChem** (IF = 3.210), 2021, 86, 1436–1441; DOI: 10.1002/cplu.202100370

[2] N. A. Shekhovtsov, E. B. Nikolaenkova, A. A. Ryadun, D. G. Samsonenko and M. B. Bushuev. ESIPT-Capable 4-(2-Hydroxyphenyl)-2-(Pyridin-2-yl)-1H-Imidazoles with Single and Double Proton Transfer: Synthesis, Selective Reduction of the Imidazolic OH Group and Luminescence // **Molecules** (IF = 4.927), 2023, 28, 1793. DOI: 10.3390/molecules28041793