

Ищенко Роман Александрович, студент 1 курса магистратуры ФЕН НГУ, кафедра органической химии, гр. 20406м, срок окончания обучения 31.08.2022

[r.ishchenko@g.nsu.ru](mailto:r.ishchenko@g.nsu.ru)

**Научный руководитель:** Наталья Алексеевна Орлова, к.х.н. с.н.с. ЛОСМ НИОХ СО РАН, [ona@nioch.nsc.ru](mailto:ona@nioch.nsc.ru)

**Название (тема) работы:** Компьютерное моделирование новых пиразолиновых хромофоров для электрооптики

**Научная новизна, практическая значимость работы:**

Разработка хромофоров для электрооптики является актуальной задачей. Органические нелинейно-оптические материалы (композиции полимер-хромофор) могут быть использованы для создания электрооптических модуляторов — устройств сопряжения между оптическим и электрическим каналами связи.

Привлечение методов вычислительной химии позволяет полуколичественно предсказать тенденции изменения гиперполяризуемости в ряду однотипных структур, не производя их синтез и физико-химическое исследование.

Насколько известно, компьютерное моделирование хромофоров на основе полифторированных пиразолинов проводится впервые.

**Современное состояние проблемы, с ссылками на источники:**

Сравнение различных функционалов показывает, что наиболее популярные для расчетов органических молекул гибридные функционалы (B3LYP и PBE0) недостаточно хорошо предсказывают свойства молекул, связанные с делокализацией электронов. Было показано, что этих целей хорошо подходят мета-гибридные функционалы (M06-2X, M05-2X)<sup>[1]</sup> и функционалы с поправкой на дальное действие (long-range corrected, например, CAM-B3LYP)<sup>[2]</sup>, результаты которых хорошо согласуются с более ресурсоемким и более точным методом MP2.

В литературе предложен более выгодный с точки зрения соотношения вычислительная сложность/точность подход, состоящий в оптимизации геометрии на уровне B3LYP/6-31G(d) и расчете электронных свойств молекулы на более высоком уровне M06-2X/aug-cc-pVDZ<sup>[3,4]</sup>.

[1] K. Y. Suponitsky, Y. Liao, A. E. Masunov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10994–11001.

[2] L. E. Johnson, L. R. Dalton, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3258–3265.

[3] A. A. Kalinin, L. N. Islamova, A. G. Shmelev, G. M. Fazleeva, O. D. Fominykh, Y. B. Dudkina, T. A. Vakhonina, A. I. Levitskaya, A. V. Sharipova, A. S. Mukhtarov, A. R. Khamatgalimov, I. R. Nizameev, Y. H. Budnikova, M. Y. Balakina, *Dye. Pigment.* **2021**, *184*, 108801.

[4] A. I. Levitskaya, A. A. Kalinin, O. D. Fominykh, I. V. Vasilyev, M. Y. Balakina, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1094*, 17–22.

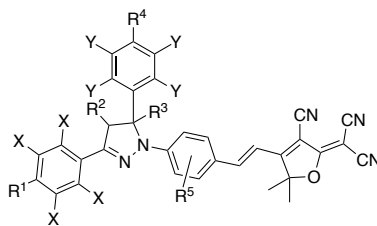
## Аннотация

Ряд новых хромофоров на основе пиразолиновых доноров был исследован методом M06-2X/aug-cc-pVDZ. Было показано, что для этого типа хромофоров возможно достигнуть гиперполяризуемости до  $1700 \cdot 10^{-30}$  esu (что в 3 раза выше гиперполяризуемости хромофоров на основе диэтиланилинового донора) при использовании простого акцептора на основе трицианофурана. Обнаружено, что основное влияние на

гиперполяризуемость оказывает кольцо в 3 положении пиразолинового цикла, что также подтверждается анализом первого электронного перехода методом TD-DFT.

### Подробное описание работы

Были исследованы пиразолиновые хромофоры следующей структуры (Рис. 1) (заместители  $R^1$ - $R^5$  варьировались по природе, а  $R^5$  — также и по положению). Все расчеты проводились в пакете Gaussian 16 rev. C0.1. Геометрия молекулы была оптимизирована методом B3LYP/6-31G(d) при этом для всех двойных связей была зафиксирована (*E*)-геометрия; далее для подтверждения того, что полученная структура действительно является минимумом на ППЭ также рассчитывали колебательные частоты. Для оптимизированной геометрии молекулы рассчитывали дипольный момент, поляризуемость и гиперполяризуемость методом M06-2X/aug-cc-pVDZ.



**Рис. 1:** Общая структура исследуемых хромофоров ( $R^1, R^4 = H, F, NEt_2$ ;  $R^2, R^3 = H, Et$ ;  $R^5 = OMe, NO_2, H$ ;  $X, Y = H, F$ )

**Таблица 1:** Свойства хромофоров замещенных в кольце 3 и 5

Структура	R1	R4	X	Y	D, Debye	$\alpha, 10^{-24}$ esu	$\beta_{tot}, 10^{-30}$ esu	$\beta_{отн}$
<b>1a</b>	H	H	H	H	19.5	86	913	1.71
<b>1b</b>	F	F	F	F	15.3	86	656	1.23
<b>1c</b>	NEt2	NEt2	F	F	19.7	111	1081	2.03
<b>1d</b>	NEt2	NEt2	H	H	24.8	114	1653	3.10
<b>1e</b>	NEt2	H	F	H	21.2	100	1101	2.06
<b>1f</b>	NEt2	NEt2	F	H	21.3	111	1168	2.19
<b>1g</b>	NEt2	H	H	H	25.0	104	1600	3.00
<b>1h</b>	H	NEt2	H	F	19.5	94	903	1.69

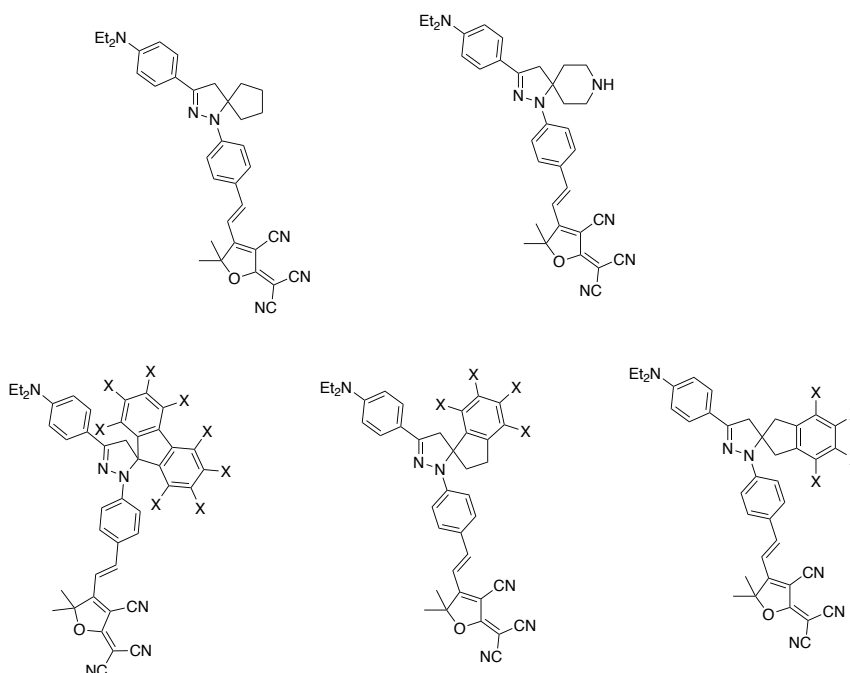
**Таблица 2:** Свойства хромофоров замещенных в кольце 1 ( $X, Y = H, R^1, R^4 = NEt_2$ )

Структура	$R^5$	D, Debye	$\alpha, 10^{-24}$ esu	$\beta_{tot}, 10^{-30}$ esu	$\beta_{отн}$
<b>2a</b>	3-NO <sub>2</sub>	26.3	115	1535	2.88
<b>2b</b>	2-NO <sub>2</sub>	24.7	112	1379	2.58
<b>2c</b>	3-OMe	25.3	113	1334	2.50
<b>2d</b>	2-OMe	22.5	117	1766	3.31

**Таблица 3:** Свойства хромофоров замещенных в пиразолиновом кольце ( $X, Y = H, R^1, R^4 = NEt_2$ )

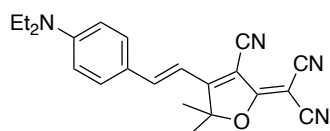
Структура	$R^2$	$R^3$	D, Debye	$\alpha, 10^{-24}$ esu	$\beta_{tot}, 10^{-30}$ esu	$\beta_{отн}$
<b>3a</b>	Et	H	24.9	117	1705	3.20
<b>3b</b>	H	Et	24.5	117	1639	3.07
<b>3c</b>	Et	Et	23.7	119	1626	3.05

Так же исследовали спироциклические хромофоры (Рис. 2). Spirocyclization — популярный мотив в дизайне хромофоров, поскольку спироциклические фрагменты практически перпендикулярны друг другу, что придает молекуле «объемности». Также спироциклические фрагменты могут иметь дополнительные сайты модификации, при этом не оказывая заметного влияния на гиперполяризуемость хромофора.



**Рис. 2:** Структуры спироциклических хромофоров ( $X=H, F$ )

Вычисленное значение гиперполяризуемости сравнивали с значением полученным тем же методом для хромофора сравнения (Рис. 3), поскольку метод DFT показывает лучшие результаты при расчете относительных значений гиперполяризуемости.



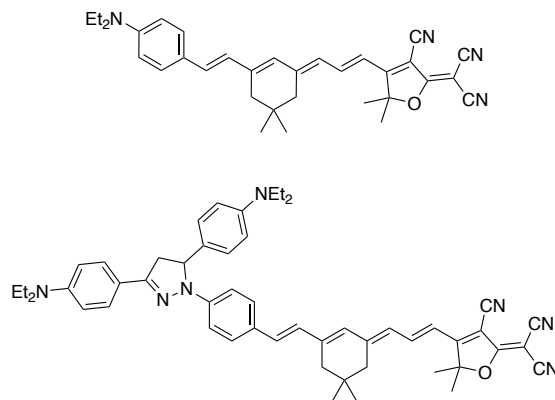
**Рис. 3:** Структура хромофора сравнения

Обобщая результаты расчетов свойств 25 структур, можно заключить, что наибольшее влияние на гиперполяризуемость молекулы оказывает заместитель в кольце в 3 положении пиразолинового цикла. Это согласуется и с расчетом вкладов фрагментов в распределение плотностей электрона и дырки в первом возбужденном состоянии.

Более интересна роль заместителя  $R^5$ ; мы исследовали влияние как донорного, так и акцепторного заместителя, исходя из предположения, что их введение может сделать кольцо побочным донором или акцептором, соответственно. В несопряженном с

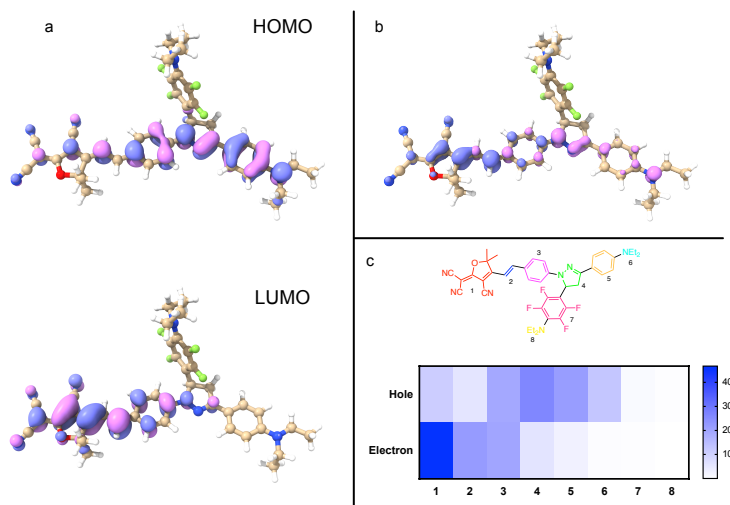
пиразолиновым кольцом положении нитрогруппа мало влияет на гиперполяризуемость, а в сопряженном ослабляет ее с  $1624 \cdot 10^{-30}$  до  $1354 \cdot 10^{-30}$  esu. Это можно объяснить тем, что в сопряженном положении нитрогруппа выступает как основной акцептор, формируя более короткую цепь сопряжения. Похожий эффект наблюдается и для метоксигруппы, которая в сопряженном с акцептором положении ослабляет гиперполяризуемость, выступая в роли основного донора, а в несопряженном мало влияет на гиперполяризуемость.

Некоторые из исследованных структур демонстрируют значения гиперполяризуемости, превосходящие в 3 раза гиперполяризуемость хромофора сравнения. То же наблюдается и для хромофоров CLD-типа (Рис. 4), гиперполяризуемость пиразолинового хромофора в 2.3 выше, чем хромофора с простым донором.



**Рис. 4:** Структуры хромофоров CLD-типа

Для уточнения роли различных фрагментов был исследован первый электронный переход молекулы с одним из наибольших значений гиперполяризуемости (Рис. 5). Энергия этого перехода соответствует максимуму поглощения ранее синтезированных красителей такого типа. Анализ вклада фрагментов в плотность электрона и дырки на основе зарядов Хиршфельда показывает, что основным донором электронной плотности в молекуле является пиразолиновый цикл (фрагмент 4), а кольцо в 3 положении (фрагменты 5, 6) — побочным. При этом кольцо в 5 положении не вносит никакого вклада в донорно-акцепторную систему и, соответственно, практически не влияет на значение гиперполяризуемости.



**Рис. 5:** Исоповерхности граничных орбиталей (а), изоповерхности плотностей электрона (синий) и дырки (розовый) в первом возбужденном состоянии (b) и вклад фрагментов в плотность электрона и дырки (c) рассчитанные методом TD-PBE0/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)

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

Проведение расчетов для сравнительно больших молекул современными методами требует значительных вычислительных ресурсов. Учитывая количество проанализированных структур, без привлечения кластера было бы невозможно провести расчеты за разумное время.

### **Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

1. R. A. Ishchenko, I. Y. Kargapolova, N. A. Orlova, V. V Shelkovnikov, A. M. Maksimov, N. D. Ryazanov, V. N. Berezhnaya and A. A. Chernonosov, Polyfluorinated triphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles with dendroid arylsulfanyl moieties as donor blocks in donor-acceptor chromophores, *J. Fluor. Chem.*, 2021, **248**, 109841.
2. Ищенко, Р. А. Исследование методом DFT нелинейно-оптических характеристик донорно-акцепторных хромофоров на основе полифторированных триарилпиразолинов. *Материалы XXII Международной Научно-Практической Конференции Студентов и Молодых Ученых Имени Выдающихся Химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Посвященной 125-Летию Со Дня Основания Томского Политехнического Университета (г. Томск, 17–20 Мая 2021 Г.)*, 298–299.