

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Шеховцова Никиты Александровича

«ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПИРИМИДИНА И ИМИДАЗОЛА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Перераспределение электронной плотности при возбуждении органических молекул приводит к изменению их кислотно-основных свойств и, как следствие, для молекул, у которых имеется водородная связь, к быстрому сдвигу протона от донорного центра к акцепторному в возбуждённом состоянии. Фотореакции внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии (ВППВС) органических молекул, как правило, характеризуются большими Стоксовыми сдвигами люминесценции и вызывают интерес исследователей в течение нескольких последних десятилетий.

Соединения с ВППВС имеют большой спектр возможных практических применений: активные среды для лазеров, оптические переключатели, фотостабилизаторы, электролюминесцентные материалы с высокой фотохимической стабильностью, регистрирующие среды для устройств трехмерной оптической памяти, люминесцентные сенсоры. Комплексные соединения исследованы в меньшей степени, чем органические хромофоры. Поиск новых лигандов и комплексных соединений проявляющих ВППВС и тем более, имеющих отличительные «особенности» люминесценции требует получения фундаментальных знаний о каналах диссипации энергии возбуждения. Поэтому актуальной задачей является анализ фотофизических и фотохимических процессов возбуждённом состоянии в новых комплексах и

лигандах с ВППВС, как с привлечением экспериментальных данных по люминесценции соединений, так и современных квантово-химических расчётов для их адекватной интерпретации.

Тема диссертации «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование» полностью соответствует решению данной задачи.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, в котором отражены пункты необходимые для диссертации: актуальность темы исследования, степень её разработанности, цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы. Во введении также отражены: теоретическая и практическая значимость работы, степень достоверности результатов исследования, методология и методы исследования, его научная новизна, соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия, объём и структура работы.

В Главе 1 дан литературный обзор, в котором приводятся как история открытия и развития исследований ВППВС-активных люминофоров органических гетероциклических соединений и комплексов, так и современные тенденции и приложения в данной области. Автор оправданно ввёл часть обзора, которая касается методологии квантово-химических расчётов при теоретических исследованиях люминофоров с ВППВС.

В Главе 2 описаны методы и объекты исследования: лиганды и комплексы Zn^{2+} на основе гетероциклических производных 1-гидрокси-1H-имидазола и 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина, экспериментальное оборудование для измерения спектров электронного поглощения и люминесцентных характеристик, методы квантово-химических расчётов и характеристики вычислительного кластера.

Глава 3 полностью посвященная описанию полученных результатов: особенностям координации и стабильности комплексов Zn^{2+} -гетероциклический лиганд, экспериментальных спектров поглощения и люминесценции ВППВС люминофоров, положению рассчитанных уровней энергии основного и возбуждённых состояний и переходов между ними, фотофизических свойств ВППВС люминофоров в растворах и твёрдом состоянии, обсуждению и интерпретации наблюдаемых эффектов.

В заключении автор кратко обобщает установленные механизмы поглощения и люминесценции ряда ВППВС-активных лигандов и комплексов цинка на основе 1-гидрокси-1-Имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина. Далее следуют основные результаты и выводы, список литературы и благодарности. Диссертация изложена на 160 страницах, содержит 115 рисунков и 7 таблиц, список цитируемой литературы составляет 134 наименования.

Следует отметить, что в представленной диссертационной работе автором проведён впечатляюще большой объём теоретических расчётов и экспериментальных исследований.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов.

Обоснованность научных положений диссертации подтверждается высоким уровнем проведённых теоретических расчётов и обширным экспериментальным материалом по спектрам поглощения, отражения, возбуждения и испускания исследованных соединений при различных температурных условиях, различных линиях возбуждения, с измерением кинетики люминесценции и определением квантовых выходов эмиссии. Результаты квантово-химических расчётов воспроизводят экспериментальные спектры поглощения и длины волн эмиссии и позволяют описать природу фотохимических и фотофизических процессов исследуемых соединений.

Уровень теоретических расчётов.

1. Проведено подробное описание методов квантово-химических расчётов электронных свойств ВППВС люминофоров с выбором наиболее подходящего функционала для оптимизации геометрий основного и возбуждённых электронных состояний путём сопоставления с экспериментальными спектрами поглощения и люминесценции соединений.
2. Проведена проверка глобального минимума потенциальной поверхности основного состояния по рассчитанным колебательным спектрам молекул
3. Использование комбинированного метода квантовой и молекулярной механики QM/MM для моделирования свойств соединений в твёрдом состоянии с параметрами, полученными из данных рентгеноструктурного анализа
4. Для некоторых систем, представленных в данной работе, с целью независимого подтверждения результатов расчётов методами функционала плотности 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).
5. Проведён расчёт матричных элементов спин-орбитального взаимодействия для цинковых комплексов для определения пути фосфоресценции исследуемых соединений
6. Проведено построение кривых зависимости потенциальной энергии основного и возбуждённых состояний от расстояния O-H во внутримолекулярной водородной связи O-H...N и определение энергии активации реакции фотопереноса протона.
7. Для некоторых соединений в программном пакете MOMAP по формализму корреляционной функции тепловых колебаний (Thermal Vibration Correlation Function Formalism) были рассчитаны теоретические значения времён жизни возбуждённых состояний и проведено их сравнение с экспериментальными данными.

8. Поскольку физико-химические свойства ВППВС активных соединений исследовались как в растворе, так и в твёрдом состоянии, в расчётах была использована теоретическая модель, учитывающая окружение молекул. 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) был использован для моделирования свойств соединений в твёрдом состоянии. Для расчётов этим методом бралась часть кристаллической структуры исследуемого соединения.

Экспериментальная часть работы по измерению спектрально люминесцентных свойств соединений проведена методически полно на современном оборудовании: спектрофлуориметре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon с соответствующими приставками и спектрофотометрах СФ-2000 и Cary 60 Uv-Vis (Agilent).

Публикации по теме диссертации с участием Шеховцова Н.А. в качестве первого автора в высокорейтинговых рецензируемых международных журналах являются подтверждением признания результатов его работы мировым научным сообществом.

Оценка научной новизны и ценности полученных результатов для науки и практики.

Получение и исследование комплексов с эффектом ВППВС является новым явлением и направлением в области функциональных люминофоров. Известно всего несколько примеров таких комплексов на основе металлов, например, Eu^{3+} , Ir^{3+} с лигандами бензтиазольного и бензимидазольного типа, Zn^{2+} комплексов с производными 3-гидроксифталимида.

Автором найден и исследован ряд новых лигандов на основе производных 1-гидрокси-1H-имидазола и 2-гидроксифенилпиримидина и их комплексов с Zn^{2+} . Важной особенностью данных люминофоров является сохранение центра ВППВС при комплексообразовании, что позволило впервые

экспериментально и теоретически проследить изменение механизмов эмиссии при переходе от лигандов к комплексам. Причём, в отличие от известных работ в данной области, где рассматривается, как правило, люминесценция в растворе, в данной диссертации автор провёл анализ и сопоставление фотофизических свойств ВППВС люминесцентных лигандов и комплексов, как в растворе, так и твёрдом состоянии.

Научной новизной обладает анализ стабильности изомеров комплексов цинка $[Zn(HL^p)X_2]$, проведённый на основании квантово-химических расчётов относительной энергии образования изомеров (N,N ; $O,N1$; $O,N2$) и обоснование формирования комплекса цинка связанного с лигандом по азотным центрам как наиболее стабильной формы комплекса $[Zn(HL^p)X_2]$.

Научной новизной обладает предложенный соискателем механизм люминесценции лигандов производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола в твёрдом состоянии и в растворе.

- В твёрдом состоянии испускание кванта происходит через ВППВС состояние S_2^T с нарушением правила Каша. Предложенному пути дезактивации возбуждённого "нормального" состояния способствует несколько обоснованных автором положений: безбарьерный перенос протона с образованием таутомерной формы, большой энергетический зазор $S_2^T - S_1^T$ состояний таутомерной формы, безизлучательная дезактивация состояния S_1^T через коническое пересечение состояний S_0^T и S_1^T таутомерной формы.

- Согласно теоретическим расчётам автором показано, что в растворе в возбуждённом состоянии S_1^N «нормальной» формы лиганда HL^p и HL^q появляется энергетический барьер и, в отличие от кристаллов, наблюдается люминесценция из S_1^N состояния.

- Комплексообразование $HL^{p/q/b}$ с цинком $[Zn(HL^{p/q/b})Cl_2]$ приводит к изменению электронного уровня, с которого происходит излучение кванта света по сравнению с лигандом, и испусканию флуоресценции с соблюдением правила Каша из состояния S_1^T .

Шеховцовым Н.А. выдвинуто следующее положение, обладающее новизной и предсказательной силой: длинноволновый сдвиг полосы поглощения ВППВС люминофоров на основе производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола коррелирует с увеличением положительного заряда на атоме азота пиридинового гетероцикла акцепторной части молекулы.

Автором диссертации впервые показано, что комплекс цинка с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидиновым лигандом $[Zn(HL)Cl_2]$ демонстрирует как минимум три механизма люминесценции: полоса при 565 нм связана с сочетанием флуоресценции с наносекундными временами и термически активированной замедленной флуоресценции с микро- и миллисекундными временами, а полоса при 640 нм связана с фосфоресценцией с миллисекундными временами жизни. При этом для данного комплекса описан, обоснованный расчётами, уникальный случай не только флуоресценции $S_2^K \rightarrow S_0$ из кетонной формы лиганда, но и $T_2^K \rightarrow S_0$ фосфоресценции из триплетного кетонного состояния против правила Каша.

Описанные соискателем новые явления при диссипации энергии возбуждения в ВППВС люминофорах имеют несомненную ценность, как в области фундаментальной науки физической химии, так и для практики поиска и развития новых функциональных люминофоров для различных приложений.

Замечания по диссертационной работе

1. Автор иногда использует жаргонные выражения, англицизмы, которые следует избегать в диссертационном тексте.

- Стр. 7. «Сенсинг» ионов металлов.

- Стр. 116 «донирует» протон.

- Часто по тексту диссертации встречается термин «анти-Кашевская» люминесценция. Принятым является термин «люминеценция против правила Каша».

2. Неточности в оформлении и по тексту диссертации.

- Стр. 49, 50. Параграфы 2.3, 2.4 – повтор названия.
- Стр. 59 «Полярность наиболее стабильной *N,N*-формы составляет 9-10 D», правильнее «дипольный момент наиболее стабильной *N,N*-формы составляет 9-10 D». Далее по тексту также количественная мера измерения полярности, в конкретном случае диполя, заменяется общим понятием «полярность».
- Стр. 77, рисунок 3.14. «Вертикальные полосы показывают энергию и силу осциллятора рассчитанных синглет-синглетных переходов с глобальных энергетических минимумов S_0^N (чёрным) и S_0^T (красным)». Вертикальные полосы на рисунке и силы осцилляторов не приведены.
- Стр. 89. На рис. 3.20 и 3.25 шкала энергий даётся в kJ/mol, выше по тексту на рисунке 3.16 она проводилась в eV. Также при ссылке на рисунки приведена размерность в эВ. Целесообразно приводить подобные данные в одних единицах и на одном языке.

3. При прочтении текста диссертации приведённые брутто формулы исследованных соединений не передают различий в их структуре, что затрудняет восприятие рассуждений и умозаключений автора. Например, $[Zn(HL^P)Cl_2]$ это комплексы цинка(II) с производными 1-гидрокси-1-имидазола и, практически, совпадающая формула $[Zn(HL)Cl_2]$ это комплексы цинка(II) с производными 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)-пиримидина, т.е. с иным типом гетероциклических соединений и соответственно с другой структурой самого лиганда и ВППВС центра.

4. В ряде случаев по тексту, характерным примером являются выводы стр. 147, автор при символьном обозначении энергетических состояний опускает индексы «Т – таутомер, К - кетон» или «N – нормальная форма, Е - енол» в обозначении состояний, что затрудняет восприятие текста. Без разъяснений, которые читателю приходится выбирать из предыдущего контекста, не понятно, о каком состоянии идёт речь.

5. В литературном обзоре в качестве примеров практического приложения автор уделит основное внимание аналитическим применениям и электрооптическим материалам с использованием соединений с эффектом ВППВС. К сожалению, остались не затронутыми другие не менее важные примеры практического применения, которые усиливают степень актуальности проведённого исследования. В частности, это применение соединений с эффектом ВППВС в качестве активных сред для лазеров, оптических переключателей, фотостабилизаторов, регистрирующих сред для трехмерной оптической памяти.

6. При интерпретации экспериментальных спектров (стр. 91, 92) автор заключает, что «Надо отметить, что ни один переход «нормальной» формы не может объяснить появление плеча в спектрах поглощения при 400-450 нм, однако вычисленные длины волн первого синглет-синглетного поглощения «таутомерной» формы $S_0^T \rightarrow S_1$ (HL^b : $\lambda = 403$ нм, $f = 0.4219$, $[Zn(HL^b)Cl_2]$: $\lambda = 397$ нм, $f = 0.3375$) хорошо сходится с положением данного плеча. Таким образом, на основании сравнения теоретических и экспериментальных спектров поглощения мы можем предполагать существование равновесия между «нормальной» и «таутомерной» формами в растворе, при котором большая часть молекул находится в самом энергетически стабильном минимуме S_0^N , а меньшая часть – в минимуме S_0^T ».

При рассмотрении спектров поглощения и люминесценции предложенное равновесие в растворе не представляется однозначным.

Поглощение. В твёрдом состоянии плечо поглощения в спектрах диффузного отражения лиганда HL^b и комплекса $[Zn(HL^b)Cl_2]$ при 460 нм (рис. 3.27) присутствует, в растворе данное плечо поглощения отсутствует или не отражено. Из приведённых спектров поглощения в ацетонитриле нет экспериментального подтверждения существования перехода $S_0^T \rightarrow S_1$ в растворе. Поэтому вывод по тексту о том, что «механизмы поглощения в

ацетонитриле и в твёрдом состоянии идентичны друг другу» для исследованных соединений находится под сомнением.

Люминесценция. Согласно спектрам возбуждения и люминесценции лиганда, приведённым на рис 3.34 широкая полоса люминесценции HL^b в растворе вполне может соответствовать интегральному испусканию нормальной $S_1^N \rightarrow S_0$ (443 нм) и таутомерной формы лиганда $S_1^T \rightarrow S_0$ (549 нм) в соответствии с правилом Каша.

7. При изучении люминесценции в твёрдом состоянии можно ожидать проявления агрегационных эффектов, например, на уровне образования димеров в основном состоянии или эксимеров в возбуждённом состоянии. Кроме того, как указывает автор в литературном обзоре, стр. 36 известны ESIPT люминофоры в которых свечение в твёрдом состоянии обусловлено агрегатными формами. «Три механизма люминесценции включают эмиссию енольной формы, эмиссию кето-формы и эмиссию агрегатов. Цвет свечения в твёрдом состоянии зависит от температуры». При этом для гетероциклических соединений и их комплексов нельзя исключить вероятность межмолекулярного переноса протона. Примеры межмолекулярного переноса протона между кетонной и енольной формой гетероциклических азотсодержащих соединений в твёрдом состоянии известны [Kazuki Ohira, Kumpei Kozuka, Naoki Kaneda, Masahiro Yamamoto, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama. *Photochromism of phenazine-2,3-diol derivatives through excited state intermolecular proton transfer based on keto-enol tautomerization, Org. Biomol. Chem.*, 2024, 22, 4077-4088, DOI: 10.1039/D4OB00387J]. Однако, в диссертации возможность участие агрегатных состояний в приведённых фотопроцессах и механизмах диссипации энергии возбуждения в исследованных соединениях в конденсированном состоянии не рассматривается.

8. На характеристики люминесценции органических и комплексных соединений в растворе и, особенно, в твёрдом состоянии и в случае измерения

слабых излучательных сигналов при малых квантовых выходах люминесценции влияют примесные соединения, которые образуются во время синтеза. В диссертации отсутствует характеристика синтезированных соединений по чистоте. Целесообразно привести методы очистки полученных соединений, содержание примесей, их возможный характер и влияние на спектрально люминесцентные свойства лигандов и комплексов.

9. На стр. 115 в качестве аргумента о наличии нескольких механизмов эмиссии лиганда **NL** приводится разложение спектра эмиссии **NL** на две гауссовы функции (рисунк 3.49). Одна из них, как полагает автор, ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм) может относиться к флуоресценции и ТАЗФ, а другая ($\lambda_{\text{макс}} = 580$ нм) – к фосфоресценции. Судя по спектру люминесценции на рис. 3.49, это типичная ассиметричная полоса испускания, характерная для многих люминофоров. Такие спектры наблюдаются, практически, для люминесценции всех соединений представленных в диссертации. В данном случае разложение спектра на две гауссовы функции не является надёжным аргументом в пользу нескольких механизмов эмиссии.

10. *Пожелания.* Для усиления статистической достоверности предложенной автором корреляции (длина волны люминесценции - заряд на атоме азота), на основании трёх примеров, целесообразно расширить круг гетероциклических ВППВС люминофоров, демонстрирующих подобное поведение при фотопереносе протона.

Для дополнительного подтверждения проявления излучательной релаксации возбуждения в гетероциклических ВППВС люминофорах против правила Каша, целесообразно провести теоретический расчёт вероятностей безизлучательного и излучательного переходов S_1 , S_2 состояний в зависимости от величины энергетической щели.

Сделанные замечания не умаляют ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности и научной значимости.

Заключение.

Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Анализ природы возбуждённых состояний, ряда ВППВС-активных люминофоров на основе 1-гидрокси-1-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина и ВППВС-активных комплексов цинка(II) с этими лигандами, проведённый соискателем с применением современных методов квантовой химии и экспериментальных методов фотофизических исследований способствует более глубокому пониманию механизмов люминесценции комплексных соединений. Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы и сама работа удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям.

Автор работы, Шеховцов Никита Александрович, несомненно, заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент - Шелковников Владимир Владимирович, доктор химических наук, специальность 1.4.4. - физическая химия, Заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) 630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9 Тел. 8-905-953-58-85, Электронная почта: vice@nioch.nsc.ru
Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись _____
2 сентября 2024г.

Подпись Шелковникова В.В. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН



Р.А. Бредихин