

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН

 К.А. Брылев

«22» апреля 2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Шеховцова Никиты Александровича на тему «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2021 г. по настоящее время Шеховцов Никита Александрович обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, с ноября 2021 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2021 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ИНХ СО РАН 21 марта 2024 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН Бушуев Марк Борисович.

На семинаре отдела присутствовали: 36 сотрудников отдела, в том числе 4 доктора наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н., профессор, чл.-к. РАН Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Бушуев М.Б., д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 20 кандидатов наук (к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Евтушок Д.В., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Уланчиков А.А.).

Слушали: доклад соискателя Шеховцова Никиты Александровича по диссертационной работе «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование».

Рецензент – доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН Козлова Светлана Геннадьевна.

Вопросы задавали: д.х.н., чл.-к. РАН. **Федин В.П.** (Как изменятся фотолюминесцентные свойства, если перейти от комплексов хлорида цинка(II) к комплексам иодида цинка(II)?); к.х.н. **Руднева Ю.В.** (Как информация о том, что лиганды флуоресцируют против правила Каши, может помочь химику-практику при планировании эксперимента? Каким образом нарушение правила Каши влияет на наблюдаемые фотолюминесцентные свойства?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Можете привести примеры каких-либо других соединений, электронные свойства которых исследовали методом QM/MM? Чем Ваш теоретический подход лучше подходов, применяемых в других работах? Какова геометрия конического пересечения потенциальных поверхностей электронных состояний S_0 и S_1 ?); д.х.н., профессор **Лавренова Л.Г.** (Изменятся ли свойства исследуемых соединений, если вместо производных пиримидина и имидазола в качестве ESIPT-активных остовов взять производные 1,2,3-триазола или 1,2,4-триазола? В чем смысл выбора остовов именно на основе пиримидина и имидазола?); д.х.н. **Гущин А.Л.** (Были ли в Вашей диссертационной работе такие примеры, когда Вы сначала проводили моделирование и предсказание свойств соединений, а затем синтезировали эти соединения и проверяли предсказанные свойства на практике? Существуют ли на практике те соединения с модифицированным протоноакцепторным заместителем, которые Вы показывали на одном из слайдов?); д.х.н. **Конченко С.Н.** (Как проводилось протонирование и депротонирование исследуемого в работе соединения NH^+ ? Что являлось кислотой и основанием в этих реакциях?); к.х.н. **Евтушок Д.В.** (Как правильно интерпретировать кривые зависимости потенциальной энергии от расстояния O-H, которые показаны в Вашей работе? С каких электронных уровней на этих кривых происходит возбуждение и эмиссия исследуемых Вами соединений?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Шеховцова Никиты Александровича выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2021 по 2024 гг. Данное исследование проводилось по плану НИР ИНХ СО РАН и в рамках проекта РНФ № 21-13-00216 (руководитель М.Б. Бушуев).

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы планировал и проводил все квантовохимические расчеты, интерпретировал их результаты, анализировал литературные данные по теме диссертации. Автор самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные, полученные от коллег-соавторов, и осуществлял их сравнительный анализ с расчетно-теоретическими данными. Автор проводил съемку спектров поглощения в растворе исследуемых ESIPT-активных соединений. Постановка цели и задач исследования, разработка стратегии достижения цели и решения поставленных задач, подготовка статей и тезисов докладов к публикации проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. М.Б. Бушуевым.

Актуальность темы исследования. Соединения, содержащие сайт с короткой внутримолекулярной водородной связью O-H...N или N-H...Y (Y = O, N) в органическом фрагменте молекулы, при фотовозбуждении способны демонстрировать внутримолекулярный перенос протона (ESIPT) и переходить из нормальной формы в таутомерную. Способность существования соединений с ESIPT-сайтами в двух таутомерных формах, отличающихся положением подвижного протона, приводит к тому, что фотолюминесцентные свойства этих соединений приобретают ряд особенностей, не характерных для классических люминофоров. По сравнению с классическими люминофорами, соединения с ESIPT-сайтами способны проявлять двойную и множественную эмиссию, связанную с излучательными переходами в обеих формах молекулы. Люминесценция таутомерной формы зачастую характеризуется большим стоксом сдвигом, не достижимым для обычных люминофоров. Процесс ESIPT и, следовательно, эмиссия таких соединений чувствительны к влиянию различных факторов, внешних по отношению к ESIPT-активным молекулам (протонирование/депротонирование, полярность среды и ее способность образовывать водородные связи, координация ионов металлов и происходящее при этом депротонирование молекулы). Эти особенности ESIPT-активных молекул делают их перспективной платформой для синтеза сенсоров и умных люминесцирующих материалов.

Научная новизна. Новизну представленной диссертационной работы можно рассматривать по нескольким аспектам. Во-первых, новизной обладают выбранные объекты исследования. Большая часть известных на данный момент ESIPT-люминофоров – это соединения на основе имидазола, оксазола либо тиазола, в которых азольный фрагмент играет роль акцептора протона, донируемого соседней 2-гидроксифенильной группой или ее аналогами. В научной группе, в которой состоит автор работы, синтезирован ряд принципиально новых органических ESIPT-активных соединений на основе имидазола. В этих соединениях имидазольный фрагмент впервые выступает в качестве донора протона, а не акцептора.

Наличие дополнительного N,N-сайта вдобавок к ESIPT-сайту O-H...N позволяет успешно реализовать идею получения ESIPT активных координационных соединений из органических соединений, демонстрирующих ESIPT. Исследования ESIPT-активных комплексов переходных металлов имеют исключительную степень новизны: по сравнению с более чем четырьмя тысячами статей, посвященным характеристике органических ESIPT флуорофоров, лишь около 20 работ на данный момент посвящены исследованию комплексов, способных проявлять ESIPT. Несомненным преимуществом изучения именно координационных соединений является то, что эффективность их люминесценции зачастую в несколько раз превосходит таковую для органических соединений.

Квантовохимические расчеты электронных свойств ESIPT-люминофоров, как правило, проводятся либо в газовой фазе, либо с имплицитным учетом молекул растворителя методами PCM и SMD. Реализация методов квантовой химии для характеристики фотолюминесцентных свойств ESIPT-активных соединений в твердом состоянии – это редкость на данный момент. Известно не так много работ, в которых окружение молекул ESIPT-люминофоров в твердом состоянии учитывалось разными

подходами, в том числе комбинированным методом квантовой и молекулярной механики (QM/MM), применяемым в данной диссертационной работе.

Наконец, большой степенью новизны обладают результаты проведенной работы. Обнаружено, что некоторые из изученных ESIPT-активных люминофоров излучают из состояния S_2 с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каши. Исключения из этого правила известны всего для нескольких десятков систем. Более того, впервые на примере одного ряда соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола изучен широкий набор факторов, влияющих на процесс ESIPT и на люминесценцию исследуемых соединений. Данные факторы включают в себя модификацию протонодонорной и протоноакцепторной частей молекулы, координацию лигандов к ионам Zn^{2+} , переход от твердого состояния к раствору.

Теоретическая и практическая значимость работы. Благодаря своим нетривиальным фотофизическим свойствам, ESIPT-активные соединения относятся к умным люминесцирующим материалам – соединениям, чьи фотолюминесцентные свойства заметно отличаются от таковых для классических люминофоров. Умные люминофоры, демонстрирующие высокоэффективную люминесценцию, могут выступать в качестве материалов для производства органических светоизлучающих диодов (OLED), светотранзисторов и сенсоров для оптоэлектроники и медицины. Зависимость фотолюминесцентного отклика умных люминофоров от внешних условий и воздействий делает их прекрасными кандидатами для создания логических вентилях и биомаркеров, для биологической визуализации в живых клетках, для шифрования информации и борьбы с контрафактной продукцией. Люминесцирующие системы с двойной или множественной люминесценцией перспективны для создания устройств, проявляющих белое свечение, в то время как соединения с большим стоксовым сдвигом эмиссии могут быть использованы для создания флуоресцентных зондов, излучающих в ближней и дальней инфракрасной области.

Учитывая практически полное отсутствие данных о механизмах возбуждения и эмиссии ESIPT-активных координационных соединений, знания о фундаментальных процессах, связанных с заселением и релаксацией их возбужденных состояний, вносят значительный вклад в междисциплинарные исследования мирового уровня на стыке координационной, органической, физической, теоретической химии и материаловедения.

Методология и методы диссертационного исследования. Основная часть данной диссертационной работы выполнена в области квантовой химии. Квантовохимические расчеты электронных свойств ESIPT-люминофоров проводились в рамках стационарной и нестационарной теории функционала плотности (DFT и TDDFT) в программах Gaussian и ADF. Для каждой серии соединений был определен наиболее подходящий уровень теории, которым проводились оптимизации геометрий основного и возбужденных электронных состояний, расчет спектров поглощения, длин волн эмиссии и кривых зависимости потенциальной энергии от расстояния O-H во внутримолекулярной водородной связи O-H...N. Вычисления учитывали эффекты среды, в которой осуществлялся эксперимент. Модель поляризуемого континуума (PCM) применялась для учета электростатических вкладов в растворе. Комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (QM/MM) был использован для моделирования свойств соединений в твердом состоянии. Для некоторых систем, представленных в данной работе, с целью независимого подтверждения результатов расчетов методами DFT и TDDFT были проведены дополнительные вычисления многоконфигурационными

методами CASSCF и NEVPT2. Экспериментальная часть работы включала съемку спектров поглощения, диффузного отражения и фотолюминесценции, а также определение времен жизни возбужденных состояний и квантовых выходов эмиссии. Установление механизмов поглощения, возбуждения и люминесценции проводилось на основании сравнения и сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

- Выбор наиболее подходящих уровней теории для квантовохимических расчетов электронных свойств ESIPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина на основании сравнительного анализа расчетно-теоретических и экспериментальных данных;
- Механизмы фотопереноса протона, поглощения и эмиссии ESIPT-активных органических соединений 1-гидрокси-5-метил-2,4-ди(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (HL^p), 1-гидрокси-5-метил-4-(пиридин-2-ил)-2-(хинолин-2-ил)-1*H*-имидазола (HL^q), 1-гидрокси-5-метил-4-[(2,2'-бипиридин)-6-ил]-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазола (HL^b), 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина (HL) и 2(2-гидроксифенил)-4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидина (HL^h), ESIPT-активных комплексов цинка(II) $[\text{Zn}(\text{HL}^p)\text{X}_2]$, $[\text{Zn}(\text{HL}^q)\text{X}_2]$, $[\text{Zn}(\text{HL}^b)\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}_2]$, а также ESIPT-неактивного комплекса $[\text{Zn}_2\text{L}^h\text{Cl}_2]$ и ESIPT-неактивных ионных соединений $(\text{H}_2\text{L}^h)\text{Br}$ и $(\text{H}_2\text{L}^h)_4[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- Влияние различных химических факторов (структурная модификация протонодонорной или протоноакцепторной частей молекулы, координация лиганда к катионам Zn^{2+} , протонирование/депротонирование) и физических факторов (температура, длина волны возбуждающего света, агрегатное состояние) на процесс ESIPT, на количество и энергию наблюдаемых полос фотолюминесценции.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, а также согласованности экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых международных журналах и представлены на международных и российских конференциях, что говорит о значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки, физико-математические науки): п. 1 «экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 4 «теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования», п. 10 «создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» и п. 11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об

электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Полнота опубликования результатов

По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Пять статей опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль (Q1) по данным сайта SCImago. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы 12 докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Naumov D. Y., Pervukhina N. V., Tikhonov A. Y., Bushuev M. B. A 1-Hydroxy-1H-imidazole ESIPT Emitter Demonstrating anti-Kasha Fluorescence and Direct Excitation of a Tautomeric Form // *ChemPlusChem*. – 2021. – Vol. 86. – P. 1436–1441.
2. Shekhovtsov N. A., Vinogradova K. A., Vorobyova S. N., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Naumov D. Yu., Pervukhina N. V., Nikolaenkova E. B., Tikhonov A. Ya., Bushuev M. B. N-Hydroxy-N-oxide photoinduced tautomerization and excitation wavelength dependent luminescence of ESIPT-capable zinc(II) complexes with a rationally designed 1-hydroxy-2,4-di(pyridin-2-yl)-1H-imidazole ESIPT-ligand // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – P. 9818–9835.
3. Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Naumov D. Y., Pervukhina N. V., Tikhonov A. Y., Bushuev M. B. Tuning ESIPT-coupled luminescence by expanding π conjugation of a proton acceptor moiety in ESIPT-capable zinc(II) complexes with 1-hydroxy-1H-imidazolebased ligands // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – P. 15166-15188.
4. Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Vorobyova S. N., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Sukhikh T. S., Tikhonov A. Ya., Bushuev M. B. Luminescence of ESIPT-capable zinc(II) complexes with a 1-hydroxy-1H-imidazole-based ligand: exploring the impact of substitution in the proton-donating moiety // *Dalton Transactions*. – 2023. – Vol. 52. – P. 8114–8134.
5. Shekhovtsov N. A., Bushuev M. B. Anomalous emission of an ESIPT-capable zinc(II) complex: An interplay of TADF, TICT and anti-Kasha behavior // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2022. – Vol. 433. – 114195.
6. Shekhovtsov N. A., Vorob'eva S., Nikolaenkova E. B., Ryadun A. A., Krivopalov V. P., Gourlaouen C., Bushuev M. B. Complexes on the Base of a Proton Transfer Capable Pyrimidine Derivative: How Protonation and Deprotonation Switch Emission Mechanisms // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62, No. 41. – P. 16734–16751.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвященного установлению механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESIPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1H-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также самих ESIPT-активных лигандов при помощи квантовохимических методов анализа.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Шеховцова Никиты Александровича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Шеховцов Никита Александрович является сложившимся исследователем, ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы, имеет хорошую теоретическую подготовку и отлично владеет методами квантовой химии, требуемыми для проведения диссертационной работы. Шеховцов Никита Александрович способен самостоятельно формулировать задачи исследования и находить пути их решения, обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Шеховцовым Никитой Александровичем, не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Бушуев М.Б., зачитан отзыв рецензента д.ф.-м.н. Козловой С.Г., д.х.н. Потапов А.С., д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

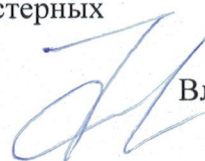
В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Шеховцова Никиты Александровича является завершённым исследованием, выполненным на высоком современном теоретическом уровне. Работа содержит детальный и проработанный теоретический анализ механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолуминесценции ESИPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также самих ESИPT-активных лигандов.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование**» ШЕХОВЦОВА НИКИТЫ АЛЕКСАНДРОВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

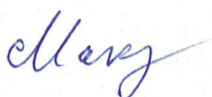
Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 36 человек. Результаты голосования «за» – 36 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 303 от 5 апреля 2024 г.

Председатель семинара
зав. отделом химии координационных, кластерных
и супрамолекулярных соединений
чл.-к. РАН, д.х.н., профессор



Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных соединений
к.х.н.



Евгения Васильевна Макотченко